

ПРИРОДНЫЕ
СОРБЕНТЫ
ЦЕОЛИТОВОЙ
СТРУКТУРЫ

АКАДЕМИЯ НАУК УЗБЕКСКОЙ ССР
ИНСТИТУТ ХИМИИ

541+549

ПРИРОДНЫЕ
СОРБЕНТЫ
ЦЕОЛИТОВОЙ
СТРУКТУРЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ФАН“ УЗБЕКСКОЙ ССР
ТАШКЕНТ · 1974



УДК 541.18:661.18:549.07:549.67

Природные сорбенты цеолитовой структуры. Изд-во «Фан» УзССР. 1974. Табл.—28, рис.—27, библиограф.—161 назв., стр. 108.

В книге представлены результаты исследований геологических, минералогических, физико-химических, структурно-сорбционных и других свойств природных минеральных сорбентов цеолитовой структуры Узбекистана, а также направленного изменения их комплексных свойств методом активации и модифицирования. Даются рекомендации по наиболее рациональному использованию этих сорбентов в народном хозяйстве.

Книга рассчитана на научных сотрудников: химиков, геологов, минералогов, инженерно-технический персонал химической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности, где используются природные сорбенты в естественном или активированном (модифицированном) виде.

Коллектив авторов:

К. С. Ахмедов — предисловие;

Э. А. Арипов — гл. I, заключение;

А. А. Колдаев — гл. II, § 1;

М. З. Закиров, М. М. Мирсаидов — гл. II, § 2;

С. З. Муминов, Э. А. Арипов, А. М. Мирсалимов — гл. III, § 1, 3, 5;

А. А. Агзамходжаев, Э. А. Арипов, А. А. Абдуллаев — гл. III, § 2, 4, 6.



ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время во многих областях науки и техники используются адсорбенты при разделении смесей и очистке веществ, а также в качестве наполнителей при производстве различных материалов.

Область применения адсорбентов определяется главным образом их пористой структурой и свойствами поверхности частиц. К адсорбентам предъявляются самые разнообразные требования, основные из которых — адсорбция, хорошая избирательность по отношению к компонентам смесей, достаточная прочность гранул, фильтрующая способность, легкая регенерация, каталитическая активность, способность легко активироваться или модифицироваться. В Узбекистане известно большое количество месторождений с запасами минерального сырья, отвечающего перечисленным требованиям. В состав минерального сырья входят глины, глинистые образования, цеолиты, которые называются природными минеральными сорбентами.

Особого внимания заслуживают цеолиты, имеющие своеобразную структуру и обладающие специфическими свойствами. Для них, в частности, характерна микропористость, способствующая искривлению изотерм адсорбции в направлении повышения ее, причем рост изотермы адсорбции может быть значительным даже при низких давлениях (концентрациях) адсорбата. Кроме цеолитов такими же свойствами обладают глинистые минералы — палыгорскит, сепиолит и другие.

В данной монографии приводится обзор работ по изучению адсорбционных и других свойств цеолитсодержащих пород (ломонтита, натролита, клиноптилолита и др.) и палыгорскитовых глин Узбекистана, а также по направленному изменению комплекса их свойств методом активации и модифицирования.

Теоретические результаты этих исследований отчетливо определяют перспективы использования адсорбентов цеолитовой структуры. Нет сомнения, что приведенные в настоящей книге первые результаты исследований могут быть успешно применены в различных отраслях народного хозяйства.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСОБЕННОСТИ СОРБЕНТОВ ЦЕОЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

§ 1. ЦЕОЛИТЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ЦЕОЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

Цеолиты и глинистые минералы цеолитового типа, как известно, относятся к сорбентам микропористой структуры; они обладают достаточно высокой адсорбционной активностью и молекулярно-ситовым свойством. Эти важные качества обусловлены строением их кристаллов. Основными составляющими пространственной сетки цеолитов и глинистых минералов цеолитовой структуры, так же, как и всех других алюмосиликатов, являются кремнекислородные и алюмокислородные тетраэдрические и октаэдрические элементы [18, 39, 50, 113, 126].

В цеолитах алюминий и кремний находятся в тетраэдрической координации по кислороду, причем алюминий изоморфно замещает кремний в общем кремнекислородном каркасе. Чередующиеся кремне- и алюмокислородные тетраэдры соединяются в трехмерные каркасные структуры таким образом, что все их координаты оказываются поделенными между двумя соседними тетраэдрами. Для структур, в которых Al изоморфно замещен Si в SiO, обязателен отрицательный заряд, уравновешиваемый катионами, расположенными в полостях алюмосиликатной решетки. Соединяясь, эти полости образуют каналы. В структурных промежутках располагаются молекулы воды. Вода во внутрикристаллических каналах цеолитов находится в виде отдельных, в значительной степени обособленных молекул, занимающих фиксированное положение, или (когда пустоты в решетке достаточно велики) в виде ассоциатов из нескольких молекул, взаимодействующих не только с каркасом, но и между собой с помощью межмолекулярных водородных связей, как в жидкой воде. Количество воды, содержащееся в кристаллах разных цеолитов, зависит от объема внутри кристаллических пустот. Пустоты, заполняемые молекулами воды, в кристаллах некоторых цеолитов могут достигать половины их объема.

Вода удаляется из кристаллов цеолитов их нагреванием без разрушения структуры кремнекислородного каркаса. При этом кристаллы становятся пористыми. Способность цеолитов превра-

щаться в пористые кристаллы после дегидратации — одно из наиболее замечательных их свойств. Процесс дегидратации цеолитов обратим только в тех случаях, когда выделение воды при нагревании образцов не сопровождается необратимыми изменениями в структуре кристаллической решетки. Следует отметить, что цеолиты в состоянии пористых кристаллов — в этом качественно новом состоянии — могут устойчиво существовать лишь в условиях вакуума. В атмосфере паров или во влажном воздухе поры кристаллов цеолитов полностью гидратируются, а в атмосфере паров других веществ — заполняются ими, причем благодаря однородному размеру каналов цеолиты адсорбируют только те молекулы, сферические факторы которых совместимы с размерами входных окон каналов кристаллов цеолитов. В этом и проявляется их молекулярно-ситовое свойство.

Структурная форма цеолитов имеет вид $(M_2^1, M_1^2)OAlO_3 \times nSiO_2 \cdot mH_2O$, где n и m — число молекул SiO_2 и H_2O соответственно, причем соотношение $SiO_2:Al_2O_3$ является определяющим фактором структуры цеолитов (это число, по В. И. Вернадскому [27], может быть четным (2, 4, 6) и нечетным); M_2^1, M_1^2 — одно- и двухвалентные (в случае природных цеолитов чаще всего $Na^+, K^+, Li^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$ и др.) катионы, способные обмениваться на другие катионы. Этим и обуславливаются катионообменные свойства цеолитов. С изменением катионного состава меняются адсорбционные и другие их свойства.

Влияние катионов на адсорбционную способность цеолитов может быть показано на материале по адсорбции паров воды. Цеолиты, имеющие в своем составе хорошо гидратирующиеся катионы, лучше адсорбируют пары воды, чем цеолиты, содержащие негидратирующиеся катионы. Так, по данным Г. В. Цицишвили [123], при $P/P_s = 0,40$ цеолит NaA (в обменном положении находится ион натрия) адсорбирует 25,00 ммоль/г, а шестикратнозамещенная никелевая и двенадцатикратнозамещенная кобальтовая формы адсорбируют 15,60 и 17,70 ммоль/г паров воды соответственно.

Очень распространен в природе волокнистый цеолит — натролит, строение которого схематически изображено на рис. 1 [148]. Как видно из этого рисунка, у натролита развиты две канальные системы — параллельная оси $c(a)$ и между соседними цепями (b). В. М. Мейер [148] отмечает, что явления дегидратации и катионного обмена, характерные для всех цеолитов, в данном случае обусловлены каналами второго типа.

Ломонтит также распространен в природе. В структуре этого цеолита выделены волластонитовые цепочки [2]. Каналы, образованные восьмерными кольцами, идут вдоль оси c . Вдоль других кристаллографических направлений открываются узкие каналы с шестерными окнами.

Другим распространенным в природе цеолитом является клиноптилолит. Его структура имеет много общего со структурой гейландита [146], которая характеризуется наличием пятерных петель [113]. Согласно В. М. Мейеру [149], слои, параллельные (010), связаны общими кислородами, но плотность связей в плоскости зеркального отражения, проходящей между слоями, наименьшая для цеолитовых структур. Между слоями проходят параллельные оси a и c пересекающиеся каналы с десятичными и восьмерными окнами. Дегидратация при высоких температурах приводит к

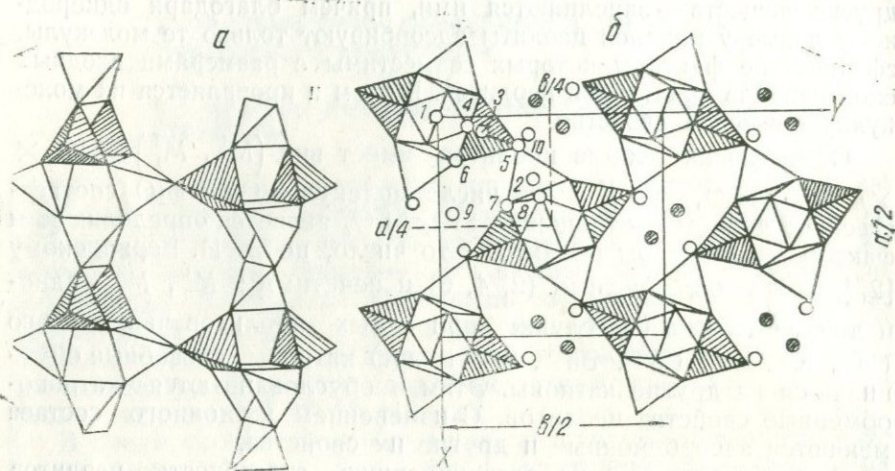


Рис. 1. Расположение молекул H_2O и ионов Na^+ в натролите: a —цепочки из (SiO)- и (AlO)-тетраэдров; b —цепочки и каналы между тетраэдрами в проекции на плоскость 001 ((Al O)-тетраэдры заштрихованы);

1—Si_I; 2—Si_{II}; 3—Al; 4—O_I; 5—O_{II}; 6—O_{III}; 7—O_{IV}; 8—O_V; 9—Na.

существенному сжатию кристаллов по направлению, нормальному к (010). Размеры молекул, которые могут проходить через эти каналы, невелики — не превышают 4 Å.

К глинистым минералам цеолитовой структуры относятся палыгорскит, сепиолит и другие, обладающие ленточной структурой типа амфибола. Так, структура сепиолита, состоит из трех пироксеновых цепочек [135, 156], а палыгорскита — из сдвоенных амфиболовых [134].

На рис. 2 представлена проекция структуры амфибола, по Н. Ф. Белову [18], и палыгорскита, по В. Брэдли [134]. Амфиболовая лента, состоящая из пироксеновых цепочек, удвоена таким образом, что в плане эти цепочки образуют правильные гексагональные кольца. Две противоположные, повернутые друг к другу вершинами тетраэдров ленты соединяются катионами магния, алюминия и железа. Основание тетраэдров образует двумерную плоскую сетку, параллельную наиболее развитой грани (100).

кристалла. Эти слои отстоят друг от друга на расстояние 6,4 Å. Каждая лента повторяется вершинами тетраэдров через одну ленту; таким образом, они ограничивают собой пространство с минимальной электронной плотностью, т. е. пространство, имеющее размеры и ориентировку, идентичные самой ленте. Поперечное сечение канала составляет 3,7—6,0 Å [147]. В этом пространстве, как и у цеолитов, находится два вида молекул воды: свободно размещающиеся, связанные с электроотрицательной поверхностью оснований тетраэдров, повышенный потенциал которой обусловлен неполной насыщенностью зарядов в структуре, главным образом в тетраэдрах, и молекулы, имеющие связи с октаэдрическими катионами на боковых стенках каналов и, следовательно, более поляризованные и удаляющиеся из каналов при высокой (360°) температуре. При нагревании до умеренной температуры выделяется вода с сохранением структуры минерала (общность глинистого минерала такого типа с цеолитом), причем потеря воды, заключенной в каналах, в противоположность дегидратации монтмориллонитовой группы глинистого минерала не вызывает изменения между слоями решетки [126].

Глинистые минералы рассматриваемой структуры подобно другим глинистым минералам содержат катионы, количество которых зависит от величины отрицательного заряда решетки, возникающего при изоморфном замещении катионов больших валентностей на катионы меньших валентностей. Степень замещения может быть установлена методом составления кристаллохимической формулы. Идеальная формула палыгорскита, согласно [134], такова: $(\text{OH}_2)_4 (\text{OH}_2) \text{Mg}_5 \text{Si}_8 \text{O}_{20} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. В этой формуле трехвалентные катионы считаются эквивалентными 1,5 Mg^{2+} ; предполагается некоторое замещение кремния алюминием в кремнекислородном тетраэдре. На основании термографических и термогра-

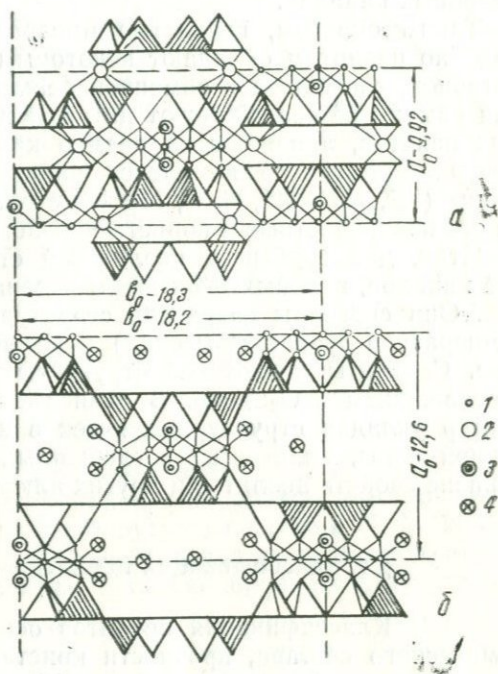


Рис. 2. Проекция структуры амфибола по Н. В. Белову (а) и палыгорскита по В. Брендли (б) на плоскость 001:

1—Mg, Al, Fe; 2—Ca, K; 3—OH; 4—H₂O.

визметрических исследований палыгорскита было установлено, что вода из него удаляется стадийно: при 120° вода, не связанная с обменными катионами; при 180° — вода, связанная с катионами на поверхности и в цеолитоподобных каналах кристаллов; при 250 — 260° — цеолитоподобная вода, связанная с обменными катионами; при 300° — вода, связанная с октаэдрами внутри каналов [92]. Это дало авторам основание предположить, что катионы, способные обмениваться, располагаются на палыгорските по разорванным связям на гранях и ребрах кристаллов и в цеолитоподобных каналах.

Таким образом, глинистые минералы цеолитовой структуры подобно цеолитам обладают некоторым количеством поглощенных катионов, способных к обменной реакции, причем обменные реакции обычно не воздействуют на структуру алюмо-кремнекислородных пакетов, а влияют на размер каналов и входных окон. Замещение обменного комплекса палыгорскита на различные катионы (K^+ , Na^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) незначительно влияет на его поверхностные и пористые свойства [92].

Итак, для сорбентов цеолитовой структуры характерно наличие каналов, входных окон, воды в каналах и поглощенных катионов. Они способны сохранять структуры при дегидратации (если температура сушки невысокая) и вступать в ионообменную реакцию. Сорбенты цеолитовой структуры отличаются друг от друга соотношением $SiO_2:Al_2O_3$. В зависимости от этого меняются характер укладки структурных ячеек в кристалле, содержание связанной воды, количество поглощенных катионов. Отсюда многообразие свойств цеолитов и других алюмосиликатов.

§ 2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЦЕОЛИТОВ

Классификация цеолитов основывается на различии их химического состава, прочности кристаллической решетки, структурных элементов, состоящих из SiO_4 и AlO_4 в тетраэдрах, молекулярно-ситовых свойств, термо- и кислотостойкости.

Первая попытка классифицировать цеолиты по их химическому составу принадлежит В. В. Вернадскому [27]. По его мнению, цеолиты делятся на две группы в зависимости от значения $SiO_2:Al_2O_3$. Эта величина может быть четной и нечетной.

Устойчивость кристалла решетки цеолитов определяется действующими в трех взаимоперпендикулярных направлениях силами. Учитывая эти признаки, В. Тейлор [118] делит кристаллы на три типа: с жесткой структурой (три взаимоперпендикулярные силы равноценны); со слоистой структурой, или со структурой, составленной из жестких единиц, слабо связанных между собой (силы решетки в двух направлениях больше, чем в третьем), с полужесткой структурой (связи в решетке в двух направлениях слабее, чем в третьем). К последней группе цеолитов относятся

«волоконистые цеолиты», образуемые цепочками тетраэдров (Si—Al)—O.

В настоящее время имеется огромное число работ по структурам цеолитов. Это позволило Дж. В. Смиту [159] разработать более подробную кристаллохимическую классификацию цеолитов. Цеолиты классифицировали К. Ф. Фишер и В. М. Мейер [139], С. Т. Амиров и Х. С. Мамедов [3] и многие другие.

Основной принцип разделения на группы в этих классификациях — выделение в структурах цеолитов общих элементов их кремне- и алюмоокислородных тетраэдров, сочетание которых, как уже говорилось, дает алюмо-кремниевый остов решетки цеолита. При таком подходе цеолиты разделяются на восемь групп: анальцит, натролит, филлипсит, ломонтит, морденит, гейландит, шабазит, фожазит. Входящие в эти группы цеолиты имеют общие структурные элементы, а некоторые из них (например, анальцит, ракиит, филлипсит и гармотом) — идентичные каркасы и отличаются лишь катионами в полостях, и, вероятно, их расположением [113].

Р. М. Баррер [128, 129] выделил четыре класса цеолитов по их молекулярно-ситовому действию.

Цеолиты класса *A* (фожазит, молекулярные сита 13X) легко поглощают нормальные и изопарафиновые (до изооктана включительно) углеводороды, а также бензол, циклогексан и все молекулы, сорбируемые классами *B*, *C*, *D*. Свободное сечение каналов — $12 \div 13 \text{ \AA}$.

Цеолиты класса *B* (шабазит, гмелинит, синтетический цеолит типа 5 \AA ; размер поперечного сечения каналов — $4,9 \text{ \AA}$) не поглощают изопарафинов и ароматических углеводородов; быстро поглощают этан и все молекулы, сорбируемые классами *C*, *D*. Нормальные парафины от C_3H_8 до $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ медленно поглощаются, причем с увеличением длины цепи скорость сорбции падает. Цеолиты класса *C* (Na-морденит, синтетический цеолит типа 4 \AA) не поглощают парафины выше C_2H_6 ; метан и этан сорбируют медленно. Довольно быстро поглощаются молекулы N_2 , CO , H_2O , NH_3 ; диаметр пор $\sim 4 \text{ \AA}$.

Цеолиты класса *D* (левинит, калиевый морденит) характеризуются минимальным поперечным сечением каналов ($\sim 3,8 \text{ \AA}$), свободно сорбируют N_2 ; молекулы Ag , HCl , NH_3 поглощаются медленно; углеводороды практически не адсорбируются.

Эта классификация позволяет узнать, какие молекулы могут и какие не могут по своим размерам адсорбироваться цеолитами каждого класса. Естественно, она нуждается в дополнении, так как в ней содержатся лишь хорошо исследованные цеолиты.

На основании экспериментальных данных И. А. Белицкий [17] делит цеолиты по термической устойчивости Al—Si-каркаса (прокаливание при заданной температуре 6 час. в атмосфере воздуха) следующим образом:

Растворимость цеолитов в 1 н. HCl

Минерал	Содержание SiO ₂ в образце, %	Содержание в растворе, %	
		Si	Al
Высокоустойчивые			
Ферриерит	68,78	0	0
Морденит	66,44	0	0
Устойчивые			
Стеллерит	58,20	1	6
Гейландит	58,45	2	33
Десмин	54,29	2	50
Эпистильбит	56,10	4	45
Брукстерит	57,00	1	28
Ломонит	57,17	3	11
Малоустойчивые			
Эрионит	54,24	4	97
Левинит	51,00	10	100
Гмелинит	47,80	11	91
Шабазит	49,10	11	98
Гармотом	45,51	11	100
Филлипсит	46,89	72	100
Неустойчивые			
Жисмондин	33,90	100	100
Натролит кристаллич.	45,37	100	100
Натролит коллоидн.	46,75	100	100
Мезолит	45,74	100	100
Сколецит	46,10	100	100
Томсонит Sr	37,55	100	100
Томсонит Ca	38,09	100	100
Эдлингтонит	~38,55	100	100
NaA	~34,00	100	100
NaX	~34,00	100	100
α-Леонгардит	50,94	100	100

3) высокой термостойкости (разрушение происходит при 600—800°) — шабазит, левинит, ферриерит, морденит, клиноптилолит и все синтетические.

В минеральных растворах кислот цеолиты растворяются. Кислотостойкость цеолитов — это обратная величина их растворимости. В [20] цеолиты по этим признакам делятся на четыре груп-

Классификация основных природных цеолитов

Минерал	Химический состав	Тип связи тетраэдров	Кристаллическая система	Размер эффективных радиусов пор, Å	Удельный вес, г/см ³	Объем, занимаемый водой, см ³ /г	Порог термостойчивости °С	
Анальцим	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Решетка жесткая (неупорядоченная)	Кубическая	3,9	2,22—2,29	0,014	270	
Шабазит	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Гексагональная	4,5—5,4	2,1—2,2	0,214	~700	
Эрионит	$\text{CaMgNa}_2\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Цепь (волокнистая)	"	—	2,07	0,170	650—700	
Натролит	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Моноклиная	2,6—3,9	2,2—2,35	0,108	400	
Ломонтит	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Плоскость (пластинчатая спайность)	"	4,0	2,2—2,4	0,060	280	
Гейландит	$\text{CaNa}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		"	"	2,4—6,1	2,1—2,2	0,143	350
Клиноптилолит	$\text{NaKCaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{29} \cdot (6-7) \text{H}_2\text{O}$		"	"	4,0	2,1—2,2	0,135	700

Сопоставление некоторых параметров отечественных и американских сорбентов типа молекулярных сит

Образец	Молярное отношение $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Me}_2\text{O}$ в готовом сорбенте (без связующего)	Свободн. Na_2O в условиях кристаллизации (по отношению к цеолитности связанной воде), %	Температура кристаллизации, °C	Объемный вес, г/мл	Влажность сухого сорбента (г/л) при относит. влажности воздуха, %			Емк. по C_2H_6 сорбента при температуре 200°C, %	Тип решетки	Способность к разделению смеси газов; N_2O_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 (при температуре 40-50°)
					100	20	0,03			
NaA										
обр. 1	1,9:2,0: (1,5÷2,0)	50—100	95	0,7	0,27	0,21	0,21	0,08	Кубич., $a=12,2\text{Å}$	Не делится
обр. 2	1,9:1,0:0,9	—	—	0,72	0,27	0,25	0,25	—	"	"
CaA	—	—	—	0,72	0,27	0,24	0,24	—	"	Четко делится
NaX										
кристаллич. порошок	2,5:1:0,9	44	98	0,65	0,33	0,27	0,25	0,25	Фаязит	"
CaX	—	—	—	—	0,35	0,31	0,28	0,28	—	"
Фирма Linde (США)	2,4:1,4:1	—	—	0,65	0,31	0,24	0,21	0,27	Фаязит	"
5A	2,4:1,4:1	—	—	0,72	0,24	0,17	0,16	0,18	Кубич., $a=12,2\text{Å}$	Не делится
13X	3,4:1,4:1	—	—	0,65	0,35	0,23	0,21	0,39	"	Четко делится
10X	3,7:1,5:1	—	—	0,65	0,32	0,22	0,20	0,33	"	"
Связующие глины										
бentonитовая	—	—	—	0,9	0,17	0,06	0,03	0,09	Фаязит	"
каолининовая	—	—	—	1,0	0,15	0,07	0,04	0,10	—	Не делится

пы: высокоустойчивые, устойчивые, малоустойчивые и неустойчивые (табл. 1).

Природные цеолиты распространены по всему земному шару; в СССР (Закавказье, Средняя Азия, Урал и др.), США, Канаде, Чехословакии, Болгарии, Ирландии и других странах [113].

В табл. 2 приведены заимствованные из [42, 113, 116] данные по основным показателям свойств некоторых природных цеолитов. В табл. 3 представлены основные характеристики синтетических цеолитов.

Природные цеолиты, интерес к которым огромен [137, 161], представлены, как правило, полиминеральными системами. Спектр цеолитов в осадочных породах довольно широк. Породы, содержащие цеолиты, трудно поддаются обогащению до требуемой промышленностью однородности масс.

**КРАТКИЙ ОБЗОР МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИРОДНЫХ
СОРБЕНТОВ ЦЕОЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ УЗБЕКИСТАНА****§ 1. ЦЕОЛИТЫ**

Сведения о находках цеолитов в Узбекистане имеются в работах многих исследователей, которые, начиная с И. В. Мушкетова [88], изучали полезные ископаемые этого региона. В соответствии с данными, приводимыми в работах, отдельные находки цеолитов и их проявления относятся по своему генезису к четырем типам: 1) гидротермальному, 2) вулканогенно-осадочному, 3) гипергенному, 4) осадочно-диагенетическому.

Цеолиты первого генетического типа отмечаются в пределах Алмалыкского рудного поля [14, 33—36, 109], в районе Чаткала [48, 102, 121], в Кураминском хребте [86] и в Западном Узбекистане [15, 65, 66].

В Алмалыкском рудном поле (месторождения Кургашикан, Дальнее, Джаныбек, Кальмакыр) вмещающими цеолиты горными породами являются интрузии сиенит-диоритового состава среднекарбонového возраста. Как отмечают исследователи, образование цеолитов связано с завершающими низкотемпературными процессами метасоматического изменения этих пород, происходящими по зонам тектонических нарушений, и приурочено к карбонат-цеолитовой рудной стадии [33]. Для всей группы рудных месторождений Алмалыка характерны кальцевые цеолиты, преимущественно гейландит, реже ломонтит, леонгардит, десмин. Редко встречаются натролит, анальцим.

В пределах Кураминского хребта (главным образом в его северо-восточной части) цеолиты отмечаются в месторождениях, приуроченных к интрузивным породам основного состава допермского возраста [100] и к кислым эффузивам (P_1-T_1) — скарново-гидротермальные (Курусай, Чукурджилга), грейзеново-редкометальные (Такели — ТаджССР, Наугарзансай) и пропилитовые формации (Наугарзан, Актепе).

Как и в Алмалыкском рудном поле, образование цеолитов в месторождениях Кураминского хребта происходило на завершающей стадии гидротермального процесса с отложением их, как правило, «...после рудной минерализации» [86], что устанавлива-

ется по пересечению цеолитовых жилок скарново-сульфидного оруденения (прожилково-вкрапленных свинцово-цинковых рудных тел в эффузивах) кварц-баритфлюоритовыми и анкерит-диарсенидными жилами. В пределах этой группы месторождений наиболее распространен натролит. Другие цеолиты (стильбит, эпистильбит, филлипсит, леонгардит) отмечаются значительно реже.

В районе Чаткала [48] цеолитовая минерализация (десмин, гейландит, ломонит) приурочена к мраморизованным известнякам на контакте с интрузией кислого состава. Отдельные минеральные находки цеолитов отмечены в Аурахмате [121]: ломонит в аплите — в верховьях реки Пскем [102], десмин и гейландит — в миаролах эндоконтактной части гранита Аютурского пегматитового поля. Ассоциирующими минералами для гейландита из Чаткала являются кальцит, волластонит и апофиллит.

В Западном Узбекистане в зонах гидротермально измененных пород основного состава (Бельтауский габброидный интрузив, западное окончание хребта Кульджуктау) отмечается цеолитовая минерализация [15, 66]. Возраст интрузии — среднекарбонный. Гидротермальные изменения происходили по кольцевым разломам, приуроченным к контакту габброидов и карбонатных пород. Наиболее сильное изменение пород сопровождалось их графитизацией (месторождение графита — Тасказган). В составе графитизированных пород совместно с хлоритом, пренитом, комплексом рудных минералов выявлены цеолиты: натролит, томсонит, анальцим. Глубина развития их достигает 210 м [66].

Присутствие цеолитов отмечается в постмагматических образованиях, связанных с зонами доломитизации в Зирабулакских горах [122], в скарновых месторождениях гор Кара-Тюбе и Чакыл-Калян [68].

Цеолиты второго генетического типа — вулканогенно-осадочные — выявлены в разрезе нижнепалеозойских образований Северного Нуратау [32].

В разрезе нижнепалеозойских отложений Северного Нуратау выделяются графит-кварц-цеолитовые, графит-цеолит-кварцевые, цеолит-скаполит-брусит-антигоритовые и другие сланцы, не содержащие цеолит. Цеолит здесь определен как гейландит. На основании химического, петрографического состава этих пород и наличия реликтовых структур предполагается, что цеолитсодержащие метаморфогенные эффузивные образования являются эффузивными аналогами группы граносиенита, гранита. Собственно цеолиты могли развиваться по кислым полевым шпатам этих пород.

По данным А. К. Воронкова, О. П. Ильиной цеолиты отмечаются в протерозойских вулканогенных отложениях тасказганской свиты (Джетымтау, Западный Узбекистан) и в лагунных сланцево-алевролитовых комплексах бесапанской свиты почти во всех горных массивах Кызылкумов. Цеолит (натролит) находится в цементе мелкозернистых обломочных пород, обособляется в округлые, удлиненные желваки размером от 0,5—1,0 до 4—5 см. Мощ-

ность цеолитсодержащих пород достигает 5—50 м, а пластов с цеолитами внутри пачек — 1÷2 м. Генезис натролитсодержащих пород, как нам представляется, связан с постдиагенетическими изменениями их в процессе метаморфизма и перераспределением веществ внутри толщи осадков.

Третий генетический тип — цеолиты в зоне гипергебеза. Они отмечаются при разрушении анортоклаза, что способствует развитию натролита (Сарта-Буткан, [60]) в зонах линейной коры выветривания мезозойского возраста, в интрузивных породах (Бельтау, [63]), где обнаружено наиболее крупное из известных в настоящее время в Узбекистане проявление цеолитов. Линейные коры выветривания в Бельтау (западное окончание хребта Кульджуктау) приурочены к зонам кольцевых разломов, развитым в приконтактных частях интрузий габброидов и, отчасти, гранитоидов с вмещающими их карбонатными отложениями силурийского возраста.

В профиле выветривания габброидов выделяются зоны неизменных и дезинтегрированных габброидов, хлорит-бейделлитовых, хлорит-сунгулитовых, хлорит-нонтронитовых (развиты преимущественно по дробленным графитизированным габброидам) пород. К последним двум зонам приурочена цеолитовая минерализация. Кроме этих пород, развитие цеолитов отмечается и среди дезинтегрированных гранитоидов.

Протяженность зон линейной коры выветривания с цеолитовой минерализацией достигает нескольких сотен метров, ширина их изменяется от одного-двух до десятков метров при глубине развития от нескольких метров до ста.

Четвертый генетический тип — осадочно-диагенетические образования с цеолитовой минерализацией, которые отмечаются в кайнозойских отложениях различных районов Узбекистана. Среди них наибольший интерес представляют находки клиноптилолита, впервые выявленного на территории Узбекистана А. П. Асановой, Е. С. Либензон [71] в опоковидных глинах палеогенового возраста (месторождение глин Кермине, Западный Узбекистан). Клиноптилолит из Кермине является существенной составной частью вмещающих пород (во фракции 0,01 мм в среднем от 1,6 до 16%, а в отдельных образцах — до 30%) [52, 72].

Впоследствии клиноптилолит был выявлен Е. С. Либензон [70] в монтмориллонитовых глинах эоценового возраста в Чимйоне (Ферганская область), а также в глинистых образованиях палеогеновых отложений (Каттакурбан, Кызылкумы, предгорья Нуратау).

Формы выделений, минеральная ассоциация клиноптилолита весьма сходны во всех изученных пунктах. Это позволило Е. С. Либензон высказать предположение, «...что процесс цеолитизации обогащенных опалом глин эоценового возраста носил региональный характер» [70].

С. Д. Морозов [87], изучавший отложения этого же возраста в различных районах Кызылкумов, также указывает на присутствие в эоценовых глинах цеолитов.

Кроме клиноптилолита, к цеолитам четвертого типа относится анальцим, отмечаемый в осадках кайнозойских моласс Ферганской области [28, 103], в отложениях неогена Кызылкум [70]. Представлен он единичными минеральными образованиями, крайне редко находится в основной массе. Как клиноптилолит, так и анальцим являются аутигенными минералами осадочных толщ кайнозойского возраста. Образование цеолитов в этих осадках связано с диагенетическими изменениями, происходившими после осадконакопления.

Таким образом, из различных генетических типов цеолитов, разлитых на территории Узбекистана, к настоящему времени выявлено и диагностировано 13 минералов: анальцим, натролит, сколецит, томсонит, филлипсит, ломонтит, леонгардит, эпистильбит, гейландит, клиноптилолит, десмин (стильбит), шабазит, гмелинит. Значительная их часть (анальцим, натролит, сколецит, ломонтит, гейландит, клиноптилолит, десмин) изучена достаточно подробно с помощью рентгеновских, химических, термических и оптических методов.

В табл. 4 приводится химический состав цеолитов и цеолитосодержащих пород Узбекистана. Их диагностировали по содержанию основных компонентов химического состава. Результаты подтверждаются рентгенографическими (табл. 5) и другими исследованиями. Высокое содержание окиси кальция и небольшое кремнезема в ломонтите Кальмакыра объясняется развитием его по породам с повышенным количеством извести, содержащейся в сиенитах и диоритах. В сколеците наблюдается повышенное содержание окиси натрия и окиси углерода, что указывает на присутствие в нем натролита и кальцита. Гейландит из Алмалыка встречается совместно с другими цеолитами (десмином, ломонтитом, анальцимом), а также с кальцитом, ангидритом, апофиллитом. Гейландит находится и в рыхлом сепиолите [14]. Формы выделений цеолита — гнезда, трещины выполнения. Глубина распространения — от современного эрозионного среза до 1000 м [36].

Ломонтит из Чаткала [48] имеет снежно-белую окраску, а из Кальмакыра — бледно-розовую [14]. В габброидном массиве Актепа [86] ломонтит, выполняющий мелкие многочисленные прожилки, выделяется в виде мелкозернистого агрегата, либо образует белые игольчатые и шестоватые кристаллики размером до 1,5 мм.

Характер распространения и ассоциирующие минералы ломонтита и гейландита из Алмалыка и Чаткала подобны. В Кураминском хребте (Актепа) ломонтит является наиболее распространенным из выявленных здесь цеолитов (натролит, сколецит). Он замещает кальцит, пренит; на поверхности обнажений переходит в сыпучий леонгардит, который, проникая в многочисленные трещины габброидов (Актепа), придает им белый цвет.



Химический состав цеолитов и цеолитсодержащих пород, %

Компонент	Гидротермальный тип					Вулканогенно-осадочный тип	Гипергенный тип								Осадочно-диагенетический тип	
	гейландит	ломонтит	сколецит	десмин	анальцим		графитцеолит-кварцевые сланцы	хлорит-сунгулитовые цеолитсодержащие породы					хлорит-нонтронитовые цеолитсодержащие породы в			оолитовый натролит
								массивные	желвакообразные	флюидально-полосатые	цеолит в основной массе	в обломках брекчий	цементе брекчий	обломках брекчий		
Алмалыкский рудный район	Кураминский хребет	Чаткал	Алмалык (Дальнее)	Северный Нуратау	Бельтау								Кермине			
SiO ₂	55,34	49,90	45,48	54,20	53,36	76,74	42,88	40,00	37,50	42,00	47,17	33,20	44,96	47,00	61,74	
TiO ₂	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,96	0,67	0,61	3,09	1,69	0,85	0,79	0,00	0,12	
Al ₂ O ₃	14,60	14,55	25,69	15,68	20,10	7,14	26,44	22,77	19,81	24,49	17,63	13,35	22,88	27,00	12,51	
Fe ₂ O ₃	0,30	0,25	0,16	0,00	0,00	1,9	0,80	2,80	13,34	2,15	2,45	20,36	4,41	0,80	0,50	
FeO	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	0,00	0,16	0,40	0,23	1,38	0,40	4,41	0,00	—	
MnO	0,02	0,00	Не обн.	Сл.	0,00	"	Не обн.	Сл.	Сл.	0,02	0,01	Не обн.	Не обн.	0,00	Не опр.	
MgO	1,94	0,72	0,02	0,83	0,00	2,10	1,52	5,93	4,92	3,00	3,91	2,97	2,07	1,16	2,05	
CaO	8,90	18,60	10,36	9,80	8,00	1,61	1,80	5,20	2,00	2,00	2,16	2,60	1,29	0,00	1,30	
Na ₂ O	1,16	0,35	4,80	1,78	7,62	0,46	12,52	8,04	6,70	5,36	6,66	5,05	9,14	13,80	5,00	
K ₂ O	1,30	0,17	0,03	0,23	0,11	1,91	0,84	0,36	0,72	0,72	3,22	3,73	1,30	0,36	1,18	
H ₂ O ⁻	15,10	14,58	0,36	16,76	7,55	Не опр.	0,36	1,16	3,72	3,16	Не опр.	1,56	—	9,80	—	
H ₂ O ⁺	15,10	14,58	12,36	16,76	—	—	8,89	8,98	7,14	12,63	—	4,51	—	9,80	—	
P ₂ O ₅	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	—	Не обн.	Не обн.	Сл.	Не обн.	0,20	Не обн.	0,01	Не обн.	—	
SO ₃	Не обн.	Не обн.	—	—	3,20	—	—	Сл.	0,28	Сл.	Сл.	—	0,03	—	—	
CO ₂	1,00	0,70	0,82	0,88	Не обн.	—	Сл.	3,00	0,66	0,60	—	—	0,06	—	—	
П. п. п.	—	—	—	—	—	6,15	2,63	0,90	1,88	1,09	16,47	11,03	11,03	—	14,25	
Сумма	99,66	99,82	100,08	100,16	99,96	99,01	99,64	100,02	99,00	100,56	99,30	99,61	99,60	99,92	98,65	

Порошковые рентгенограммы цеолитов*

Анальцит		Натролит		Гейландит		Десмин		Ломонтит		Клиноптилолит	
<i>I</i>	d_{α} / n	<i>I</i>	d_{α} / n	<i>I</i>	d_{α} / n	<i>I</i>	d_{α} / n	<i>I</i>	d_{α} / n	<i>I</i>	d_{α} / n
4	6,25	9д	6,6	6	9,73	9	9,1	8	10,0	4	10,31
9ш	5,82	9ш	6,0	6	8,82	3ш	5,2	10	9,46	9-10	8,954
	5,62	4ш	4,7	4р	5,20	5ш	4,85	2р	7,66	5	7,992
4	4,87	8	4,43	3	4,67		—	4,74	2	7,17	5
5	3,81	6	4,15	4р	4,36	10	4,17	8	6,86	3	5,681
2	3,66	10ш	3,17	10	3,96	—	4,09	3р	6,25	—8	5,200
10ш	3,45	4р	2,96	6	3,34	4	3,81	4р	5,06	—5	4,670
4	3,25	10ш	2,85	3	3,26	4ш	3,45	4	4,68	—8	4,376
9	2,93	6	2,59	3	3,18	5	3,21	5	4,57	10	3,955
3	2,80	7	2,44	3	3,13	9ш	3,07	10	4,17	3	3,724
5	2,69	7	2,41	10	2,96		3,03	4	3,90	2	3,544
5	2,50	4	2,32	7	2,80	4	2,78	4	3,66	8	3,421
3	2,42	7ш	2,19	7	2,72	4	2,60	10	3,51	3	3,307
5	2,22	4ш	2,06	4р	2,56	4	2,49	3р	3,39	4	3,160
1ш	2,15	5	1,88	3	2,01	2	2,36	4	3,25	4	3,096
2ш	2,09	7ш	1,80	7	1,957	2	2,25	3	3,18	9-10	2,960
2	2,01	4ш	1,62	8	1,778	4ш	2,08	6	3,03	8	2,793
7	1,899	4ш	1,60	7	1,722		2,03	5	2,87	5	2,727
4	1,861	4	1,57	4	1,649	1р	1,905	5	2,79	4	2,678
9	1,738	6	1,534	2	1,614	2	1,829	5	2,57	5	2,535
3	1,711	7	1,466	4	1,590	2	1,790	4	2,52	6-7	2,433
4	1,683	4	1,417	2	1,560	1	1,681	8	2,43	3	2,363
1	1,659	6	1,387	4	1,52	2	1,651	6р	2,35	3	2,292
1-2	1,612	3	1,367	7	1,485	6	1,593	3	2,25	2	2,117
4	1,590	4	1,344	2	1,448	5	1,555	9р	2,14	3	2,079
1р	1,558	3	1,323	5	1,434	3ш	1,449	5р	2,08	4	2,019
4	1,493	6ш	1,307	7р	1,356		1,434	4р	1,994	5	1,949
4	1,475	8	1,218	3	1,295	1	1,415	6	1,960	3	1,815
2	1,442	7	1,023	4р	1,264	3	1,358	5р	1,874	4	1,766
7	1,413			7р	1,229	1	1,354	5	1,759	4	1,722
2	1,366			6р	1,188	4	1,308	4	1,709	3	1,692
8	1,358			6р	1,268	2	1,278	8	1,623	3	1,658
1	1,343			5р	1,129	2	1,259	4р	1,597	4	1,617
4	1,305			4р	1,083	2ш	1,246	4	1,565	5	1,589
5	1,283			4р	1,071		1,234	6	1,520	4	1,556
4	1,259			4р	1,058	2	1,209	4	1,490	3	1,530
8	1,220			1	1,037	2	1,174	4	1,471	2	1,519
4	1,182					2	1,40	7р	1,442	3	1,490
4	1,164					2	1,092	1	1,404		

* Условия съемки: Fe-антикатод; i —15а, v —30 кв, экспозиция—2 часа, $D_{\text{кам}}$ —57,3 мм, $d_{\text{ст}}$ —0,5 мм. В этом режиме сняты анальцит, натролит, гейландит, десмин, ломонтит.

Другой кальциевый цеолит — сколецит — встречается [86] в габброидном массиве Актепа. Сколецит образует волокнистые радиально-лучистые сростки. Длина отдельных кристаллитов до 0,5 мм. Он выполняет прожилки мощностью 3—5 см в виде плотной спутанно-волокнистой массы ярко-розового цвета. Ассоциирующими минералами являются натролит, пренит и ломонтит.

М. Р. Еникеев [48] впервые исследовал кальций-натриевый цеолит — десмин из Чаткала. Десмин светло-кирпично-красного цвета, образует тонкотаблитчатые кристаллы. Впоследствии десмин был обнаружен в Алмалыке [14, 36], где он слагает сноповидные сростки желтого цвета, мелкие сферолиты (до 2,3 мм в диаметре) яркого оранжево-желтого цвета.

Тонкие (1—3 см) прожилки десмина (или стильбита) [113], для которого характерен перламутровый блеск на плоскостях спайности, отмечались в Курусae [86]. Размеры выделений, ассоциирующие минералы, глубины распространения десмина, гейландита и ломонтита из Алмалыка и Чаткала аналогичны.

Калий-натрий-кальциевый цеолит — филлипсит — обнаружен в ряде гидротермальных месторождений Кураминского хребта [86]. Представлен красноватыми округлыми кристалликами (до 1 мм). Встречается в миндалинах среди туфов кварцевого порфира. Диагностика минерала не приводится.

Томсонит, присутствие которого отмечается в зонах гидротермально измененных пород Бельтау (Западный Узбекистан), установлен К. М. Кромской [65]. Он определен оптически по показателю преломления $N=1,542$; образует сферолитовые кристаллы размером в сотые и десятые доли миллиметра.

Натриевые цеолиты (натролит, анальцим) изучали И. М. Голованов, А. Туресебеков [36] в Алмалыке, К. М. Кромская [66] в Западном Узбекистане, натролит — М. И. Моисеева [86] в Кураминском хребте. Как известно, натролит — это первый из минералов группы цеолитов, найденный на территории Узбекистана в 1877 г. И. В. Мушкетовым [88].

В Кураминском хребте (Актепинский габброидный массив) натролит выделяется в виде волокнистых агрегатов, игольчатых кристаллов белого и светло-розового цвета. Вместе с ломонтитом и кальцитом выполняет многочисленные жилки мощностью 2—5 см, длиной до 5 м.

Геологическое положение, формы выделений натролита и томсонита из Западного Узбекистана аналогичны. Натролит здесь определен оптически (в иммерсии). Содержание цеолитов (натролита, томсонита) в зонах гидротермального изменения достигает 10—20% [65, 66].

Среди древних вулканогенно-осадочных образований выявлены кальциевый (гейландит) и натриевый (натролит) цеолиты. М. З. Година [32], изучавшая гейландит из Северного Нуратау, указывает на его присутствие в основной массе метаморфических пород. Цеолит образует пластинчатые зернистые радиально-лу-

чистые агрегаты с размером зерен менее 0,1 мм. Иногда встречаются тонкие прослои гейландита. Наибольшее количество цеолита отмечается в графит-кварц-цеолитовых сланцах.

Присутствие натролита в протерозое Кызылкумов подтверждают данные оптического и термического изучения. Предполагается наличие здесь и других цеолитов.

Среди гипергенных цеолитов наиболее распространенным является натролит. Другие цеолиты: кальциевые (шабазит), натрий-кальциевые (гмелинит), калий-натрий-кальциевые (филлипсит) встречаются значительно реже. Все эти минеральные разновидности цеолитов выявлены в Бельтау,

В отличие от ранее описанных цеолитовых проявлений их гипергенные образования (в частности в Бельтау) будут рассмотрены более подробно, так как детальное исследование их проводится впервые.

В зонах хлорит-сунгулитовых пород развиты пластовые тела цеолитсодержащих пород. Цеолит в породе (как правило, видимый только под микроскопом) образует гнездообразные, ветвящиеся микропрожилковые выделения, сложенные микрозернистым агрегатом натролита. В других случаях мелкозернистая масса хлорита, сунгулита или одних гармошкоподобных кристаллов сунгулита, как бы «пропитанная» натролитом, дает своеобразные округлые, овальные стяжения. Они достигают 0,5—1,0 см в поперечнике и обособляются в виде плотной скрытозернистой массы, образуя сливные массивные формы.

Кроме подобных округлых желвакообразных стяжений хлорита, сунгулита и натролита, мелкозернистые скопления этих плотных агрегатов дают в породе полосчатые, петлеобразные, пятнистые обособления. В этих породах увеличивается размер кристаллитов натролита, а в отдельных штуфах, обнажениях можно даже видеть его тончайшие (менее 0,5 мм) белые прожилки.

В породах с повышенной трещиноватостью местами обнаружены почти мономинеральные массивные светлые натролитсодержащие образования. Под микроскопом видно (рис. 3), что цеолит здесь представлен более раскристаллизованным агрегатом и образует неясносферолитовые, сферолитовые, сноповидные агрегаты; ассоциирует с монтмориллонитом, хлоритом, сунгулитом, кальцитом. Цеолит здесь составляет около 80% объема породы, что подтверждается также и данными химического анализа (табл. 4).

Данные изучения оптических свойств натролита показали, что всюду он характеризуется низкими показателями преломления ($N'_g = 1,494$, $N'_p = 1,479$) и двупреломления ($N'_g - N'_p = 0,015$).

Дифрактометрическое исследование* желвакообразных (микро-

* Рентгеновская съемка производилась в рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии ЛГУ на дифрактометре ДРОН-1 при режиме: $\text{Cu } K_\alpha$; Ni-фильтр; щели $0,5 \times 0, 1 \times 0,25$ мм; 35 кВ; 24 мА; скорость счетчика—1÷2 град/мин.

зернистых) и массивных (более окристаллизованных) цеолитсодержащих пород показывает, что положение рефлексов, соотношение их интенсивностей для этих пород вполне совпадают с эталонными данными для натролита [138]. Характерными рефлексами натролита являются (данные по обр. к-819 и к-851 на

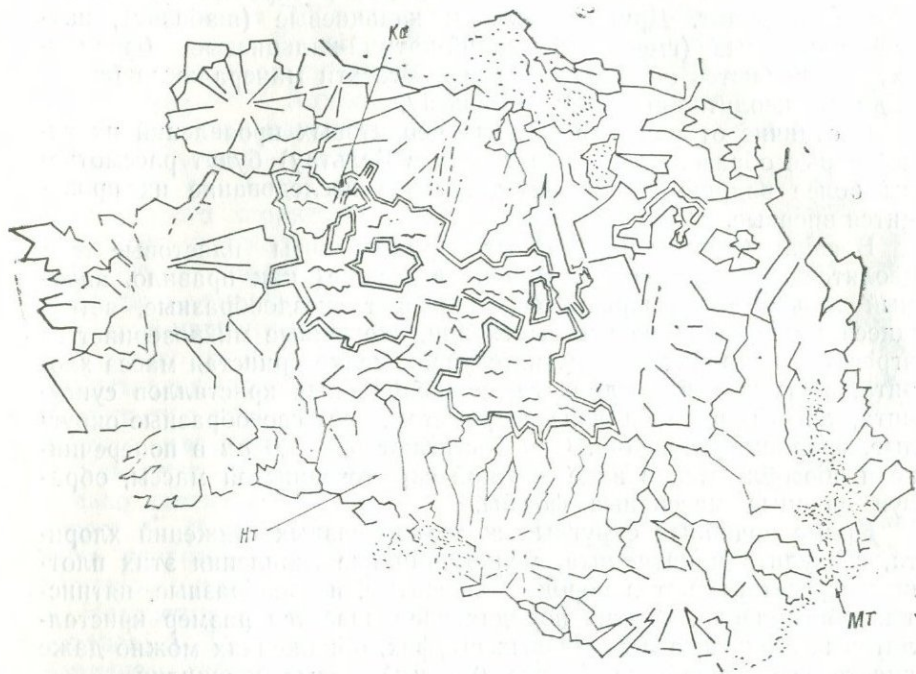


Рис. 3. Характер развития натролита в зонах хлорит-сунгулитовых пород.

рис. 4 б, в соответственно): $(hkl - d\text{Å})$: 220 — (6,53 — 6,55 Å); 111 — (5,87 — 5,90 Å); 040 — (4,62 — 4,64 Å); 131 — (4,36 — 4,37 Å); 240 — (4,13 — 4,14 Å); 511 — (3,16 — 3,19 Å); 0, 22, 202 — 3,04 Å; 260, 222 — 2,94 Å; 531 — (2,83 — 2,85 Å); 460, 422 — (2,57 — 2,58 Å); 171 — (2,43 — 2,44 Å); 711 — (2,41 — 2,43 Å); 080, 442 — (2,32 — 2,33 Å) и др.

Положение рефлексов для морфологически разных натролитов сходно (см. рис. 4). Однако образцы с большим количеством примесей характеризуются общим ослаблением дифракционных максимумов цеолита по сравнению с лучше раскристаллизованным, массивным и мономинеральным натролитом.

На термограммах образцов к-851, к-1866а, к-785, представляющих собой смесь микрозернистого цеолита с хлоритом и сунгули-

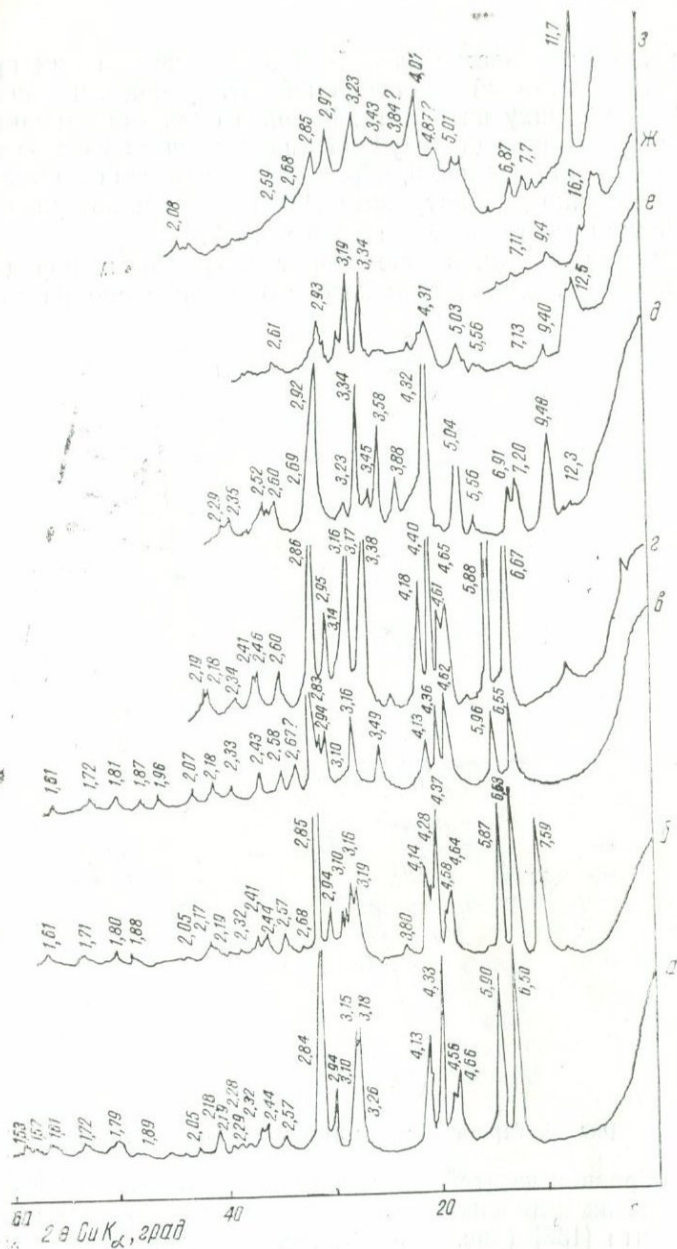


Рис. 4. Дифрактограммы:

нитролита: а — мономинеральный оолитовый из обломков брекчий хлорит-нон-
 тронитового состава, б — с примесью гипса, в — из желвакообразных, г — с
 примесью графита в цементе брекчий;
 шабазита: д — из дезинтегрированных метакристаллоидов, е — обр. к-1807, ж —
 к-1807, обработанный гликолем;
 гмеллинита: з — из обломков брекчий хлорит-сунгудитового состава.

том (рис. 5), отмечается слабый эндотермический пик при 350—380°, соответствующий удалению цеолитной воды и близкий по своей форме к пику натролита. В более окристаллизованных цеолитсодержащих породах глубина эндотермического эффекта значительно возрастает (рис. 5, обр. к-819) и устанавливается почти у 400°, что типично для натролита [43]. При этом потеря веса при прокаливании составляет не более 10%.

Помимо натролита, в зоне хлорит-сунгулитовых пород отмечается и шабазит, присутствие которого установлено на дифракто-

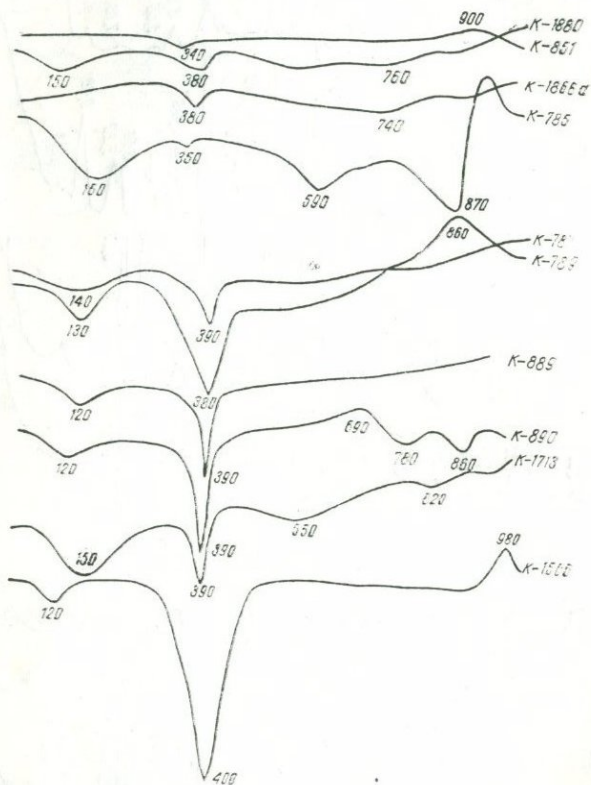


Рис. 5. Термограммы натролитсодержащих пород.

граммах образцов из этой зоны. Положение отдельных рефлексов, соотношение их интенсивностей совпадают с эталонными данными для шабазита [138] (рис. 6 в—д). Исследование этих образцов в шлифах показывает, что шабазит образует здесь микрозернистый низкодупреломляющий ($N'_g - N'_p = 0,002 \div 0,004$) агрегат, тесно сросшийся с различными глинистыми минералами (хлорит, нонтронит, сунгулит и др.) этой зоны, либо обособляется в неправильные выделения и составляет не более 0,5% площади шлифа.

В большинство случаев для пород этой зоны характерно наличие цеолитов в виде микрозернистых выделений в основной массе.

Размеры пластообразных тел цеолитосодержащих пород с флюидально-полосчатой, желвакообразной текстурой, отмечаемых в зонах хлорит-сунгулитовых пород, достигают 10—15 м в длину при видимой мощности 2,5—3,0 м и глубине развития 5—6 м. Массивные цеолитосодержащие породы протягиваются на расстояние до 70 м, достигают 2,5 м мощности при установленной глубине развития 2,5—3,0 м. Они выявлены на юго-востоке Бельтау.

В зоне хлорит-нонтронитовых пород цеолиты отмечаются как в цементе, так и в обломках брекчий. Цеолит в цементе брекчий наряду с хлоритом, нонтронитом — один из главных порообразующих минералов. Типичной формой выделения цеолита здесь являются мелкоцеолитовые (менее 3 м) сферокристаллы, состоящие из сросшихся между собой перистых, удлинённых кристаллов. В одних случаях зерна цеолита густо пропитаны тончайшими включениями графита и окрашены в темный цвет, в других — они ассоциируют с мельчайшими включениями глинистых минералов ряда бейделлит-нонтронит и в проходящем свете под микроскопом имеют неясно-зеленоватый оттенок как в центре кристаллов, так и по краям. Сферокристаллы образуют неправильные или округлые сростки, слагающие в шлифах целые участки.

Натролит в этой зоне находится в ассоциации с мелкодрузовым кальцитом. Цеолит кристаллизовался, вероятно, несколько позже кальцита, либо одновременно с ним. Об этом свидетельствуют обрастание натролитом хорошо окристаллизованного кальцита, местами тесные сростки этих минералов или расположение зерен цеолита в пустотах кристаллов кальцита, где происходит их «запечатывание». Под микроскопом видно, что в центральной части некоторых друз кальцита сохраняются реликты микроклина. Полевой шпат пронизан массой трещин, корродирован. Пустоты выщелачивания в зернах микроклина выполнены лучистыми сноповидными агрегатами натролита. В самом натролите, а также по трещинам в пустотах выщелачивания полевого шпата отмечаются мелкие таблитчатые кристаллы, либо зернистые агрегаты почти изотропного гмелинита, показатель преломления которого $N_{cp} = 1,474$ меньше, чем у натролита. Последний надежно диагностируется и дифрактометрическим методом (рис. 4, з). Как и в случае натролита, отмечается нарастание зернистых агрегатов гмелинита на кальците, что свидетельствует о возможном одновременном образовании этих двух цеолитов.

Наряду с натролитом, гмелинитом в зоне хлорит-нонтронитовых пород обнаружены шабазит и филлипсит. Шабазит образует микрозернистый низкодвупреломляющий агрегат в массе глинистых минералов и четко фиксируется дифрактометрически по положению рефлексов и соотношению их интенсивностей (рис. 6 а, б), совпадающих с эталонными данными для шабазита [138]. Филлипсит диагностирован только дифрактометрически. Характерны-

ми рефлексами филлипсита (рис. 6 *a, б*) являются ($hkl - d\text{Å}$): 110, 020 — 7,07 Å; 130, $\bar{1}31$ — 4,11 Å; $\bar{1}31$, $\bar{1}32$ — 3,19 Å; 230, $\bar{2}32$ — 311 Å; $\bar{2}41$ — 2,97 Å. Положение рефлексов и соотношение их интенсивностей совпадают с эталонными данными для филлипсита [138].

На термограммах образцов из зоны хлорит-нонтронитовых пород, содержащих цеолит (рис. 5, обр. к-787, к-789), четко фиксируется эндотермический эффект при 390°, показывающий удаление цеолитной воды, по форме своей типичной для натролита. Эти результаты подтверждаются данными дифрактометрического изучения оолитовых, неяснооолитовых цеолитов из этой зоны (рис. 4, *г*).

Зоны хлорит-нонтронитовых пород с цеолитами в цементе брекчий прослежены на протяжении нескольких сотен метров. Мощность их изменяется от одного-двух до десятков метров, а наибольшая глубина, где обнаруживается микрооолитовый натролит, ассоциирующий с различными глинистыми минералами, приближается к 90 м.

В обломках брекчий также было отмечено широкое развитие цеолитов. Обломки представлены породами хлорит-сунгулитового и хлорит-бейделлит-нонтронитового состава.

Хлорит-сунгулитовые породы светло-окрашенные, овальной формы. Размеры их колеблются от 0,01 до 2,5—3 м. Натролит в них удалось выявить лишь под микроскопом. Как показывает изучение шлифов, цеолит образует сферолитоподобные, метелковидные, перистые агрегаты, достигающие в поперечнике 1—2 мм и тесно сросшиеся с основной массой породы, сложенной сунгулитом, бейделлит-нонтронитом, хлоритом.

В отдельных штуфах хлорит-сунгулитовых пород по трещинам, в пустотах выщелачивания обнаруживаются бесцветные со стеклянным блеском, прозрачные, относительно твердые (твердость около 4—5) агрегатные сростки мельчайших (менее 1 мм) кристаллов гмелинита. Площадь корочек, выполненных гмелинитом, не превышает 2—3 см². Поскольку этот цеолит является относительно редким образованием как в Бельтау, так и в других районах [113], отдельные кристаллы его были изучены оптическими, рентгеновскими методами. Как показало исследование, гмелинит — бесцветный, водянопрозрачный минерал, оптически положительный, псевдоодноосный с низкими показателями преломления ($N'_g = 1,476$, $N'_p = 1,473$) и очень низким двупреломлением ($N'_g - N'_p = 0,003$), значительно меньшим, чем у натролита. Оптические характеристики гмелинита аналогичны справочным данным [43, 113]. В скрещенных николях минерал имеет серую, темно-серую интерференционную окраску, а в отдельных сечениях он почти изотропный. Как видно из дифрактограммы образца (рис. 4 *з*),

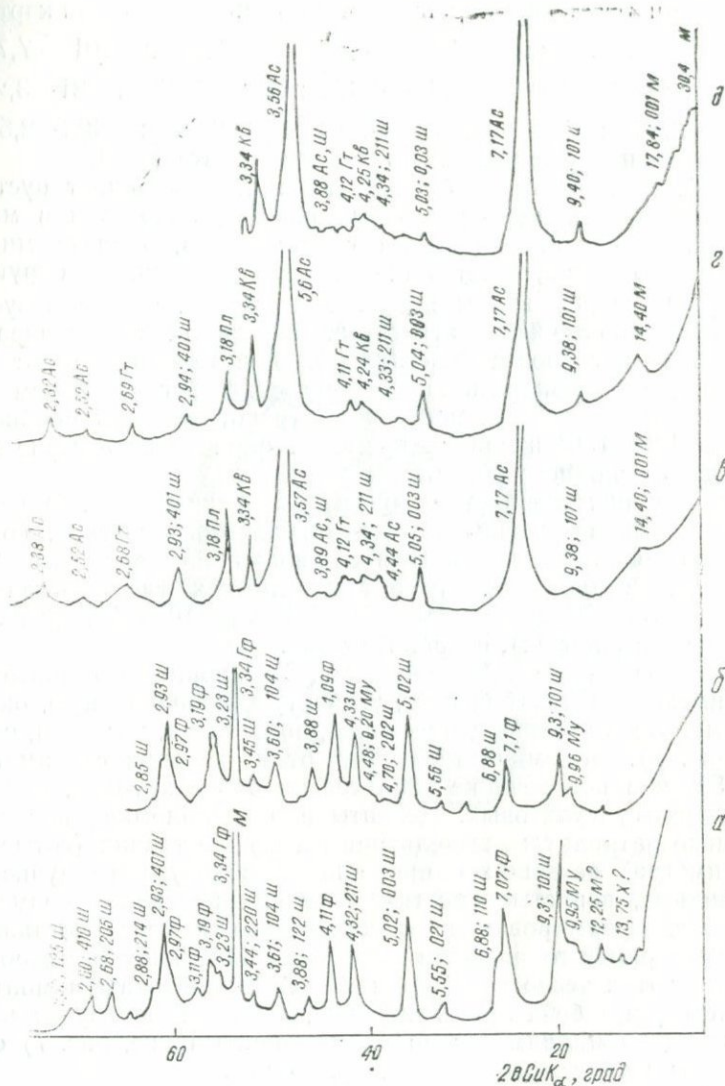


Рис. 6. Дифрактограммы цеолитсодержащих пород:

а - шабазит (Ш), филлипсит (Ф), с примесью графита (ГФ), мусковита (Му), хлорит-монтмориллонита (Хм) из пород хлорит-нонтронитовой зоны; б - то же, с гликолем; в - алюминийный серпентин (АС) с примесью монтмориллонита (М), шабазита, гетита (ГТ) и реликтов кварца (Кв), плагиоклаза (Пл) из хлорит-сунгулитовой зоны; г - то же, ориентированный образец; д - то же, с гликолем.

характерными рефлексами рентгеновской дифракционной картины гмелинита являются: ($hkl - d\text{Å}$): 110 — 11,70 Å; 101 — 7,70 Å; 110 — 6,87 Å; 201 — 5,01 Å; 211 — 4,07 Å; 220 — 3,43 Å; 221 — 3,23 Å; 400, 113 — 2,98 Å; 222, 401 — 2,85 Å; 213 — 2,68 Å; 402 — 2,59 Å, которые близки к рефлексам эталона гмелинита [138].

В шлифах из обломков брекчий гмелинит выполняет пустоты выщелачивания в калиевых полевых шпатах, находится в массе хлорит-сунгулит-монтмориллонитовых минералов, образуя микрoзернистые скопления, состоящие из многочисленных округлых кристаллов размером в сотые доли миллиметра, кристаллизуется в виде радиально-лучистых агрегатов. В пустотах выщелачивания в зонах свободного роста кристаллы гмелинита приобретают гексагональное, либо дипирамидальное строение. В проходящем свете для гмелинита характерна тонкая трещиноватость спайности под углом 120—130° и слабая кремевая окраска вследствие проявления дисперсионного эффекта.

Как показали минералогические и химические (табл. 4) исследования обломков брекчий хлорит-сунгулитового состава, содержание цеолитов в них изменяется в широких пределах — от 1—2 до 40—60%. Установлено, что в тех обломках, где преобладает гмелинит, а содержание его может достигать 10—15% (судя по наблюдениям в шлифах), натролита мало.

Цеолитсодержащие обломки брекчий хлорит-нонтронитового состава имеют зеленоватый цвет, угловатую, неправильную, округлую форму. Текстура пород массивная, полосчатая, ячеистая, оолитовая (рис. 7). Обломки этих пород от нескольких сантиметров до 1,5—5,0 м в поперечнике значительно более хрупкие, чем обломки хлорит-сунгулитовых. Цеолиты в этих обломках представлены только натролитом, выделяющимся в виде тонких (сотые доли миллиметра) ветвящихся прожилков и образующим лучистые, метелковидные, перистые сростки, корочки кристаллов размером до 1—3 мм, сформировавшиеся собирательной перекристаллизацией микрoзернистого агрегата натролита. Натролит в микрoзернистых агрегатах тесно сростается со слабо-зеленоватым монтмориллонитом ряда бейделлит-нонтронит, местами образуя мелкие (от сотых долей миллиметра до 3 мм в поперечнике, рис. 7) сферокристаллы в массе такого монтмориллонита.

Формы выделений натролита и характер взаимоотношения с вмещающими его глинистыми минералами показывают, что цеолит формировался несколько позже ассоциирующих с ним минералов.

Количество натролита в обломках брекчий хлорит-нонтронитового состава изменяется от 10 до 80% (табл. 4). В проходящем свете натролит — бесцветный минерал с низкими светло-серыми цветами интерференции; оптически положительный, $2v \approx 60-80^\circ$. Показатели преломления оолитового натролита: $N'_p = 1,494$ и $N'_d = 1,481$.

Кривые нагревания и потери веса оолигового натролита приведены на рис. 5 (обр. к-1506). Первый эндотермический эффект обусловлен удалением гигроскопической воды. Количество такой воды составляет 1% (кривая потери веса). Второй резкий эндотермический эффект с максимумом при 400° — результат выделения 10% цеолитной воды. Экзотермический эффект с максимумом при 980° связан с перекристаллизацией аморфизованных продуктов распада [43]. На термограммах проб (рис. 5, обр. к-789, к-889, к-1713) также четко фиксируется второй эндотермический

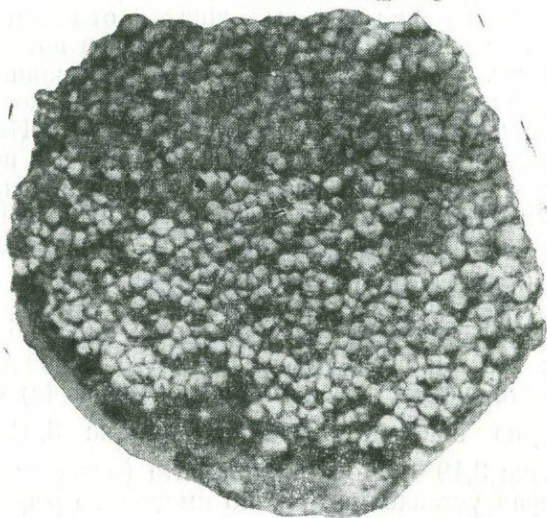


Рис. 7. Обломки брекчий цеолитсодержащей хлорит-натролитовой породы с оолитовой текстурой (в натуральную величину).

эффект с максимумом при 390°, свидетельствующий о наличии в породе значительного количества натролита.

Рентгеновское исследование сферолитового натролита (рис. 4а) показало, что характерными для него являются те же рефлексы, которые отмечались для натролита из пластовых тел цеолитсодержащих пород (рис. 4б).

Расчет формулы на основе химического анализа (табл. 4) показывает, что натролит, сложенный оолитоподобными сферолитами, имеет состав $(\text{Na}_{1,97} \cdot \text{K}_{0,03}) [\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и содержит около 14% примеси глинистых минералов.

В зонах дезинтегрированных гранитоидов цеолит отмечается в микротрещинах, секущих серицитизированные плагиоклазы, микроклин, кварц. Он определяется по меньшему показателю преломления, чем у канадского бальзама, бесцветной окраске, низкому (порядка 0,010—0,012) двупреломлению. При обработке рас-

тертого порошка породы 2%-ной HCl после высушивания образуются корки кремнекислоты, гидрата алюминия и кристаллы галита, наблюдаемые под бинокулярным микроскопом, что подтверждает присутствие в породе цеолита. На термограмме на общем фоне термически инертной пробы дезинтегрированного гранитоида отмечается небольшой эндотермический эффект при 380°, также свидетельствующий о наличии в массе образца цеолита, который по форме кривой нагревания может быть отнесен к натролиту.

Наряду с натролитом в отдельных образцах из этой зоны в пустотах выщелачивания полевых шпатов отмечается микрозернистый агрегат с редкими светло-зеленоватыми прожилками мощностью до 2 мм. Под микроскопом эти образования представлены бесцветным минералом с двупреломлением порядка 0,002—0,003, значительно меньшим, чем у натролита. На основании дифрактограммы цеолита из прожилков (рис. 4д) по положению рефлексов, соотношению их интенсивностей, сравнению с эталонными данными [138] он может быть четко идентифицирован как шабазит. Характерными рефлексами минерала являются ($hkl - d\text{Å}$): 101 — 9,4 Å, 110 — 6,91 Å; 021 — 5,56 Å; 003 — 5,04 Å; 211 — 4,32 Å; 122 — 3,88 Å; 104 — 3,58 Å; 220 — 3,45 Å; 131 — 3,23 Å; 401 — 2,92 Å; 205 — 2,69 Å; 410 — 2,50 Å; 125 — 2,52 Å; 116 — 2,35 Å.

Из дифрактограммы смеси минералов (рис. 4е) следует, что она состоит из шабазита, кварца (рефлекс 3,34 Å), полевого шпата (рефлекс 3,19 Å), монтмориллонита (рефлекс 12,5 Å). Последний минерал устанавливается по смещению рефлекса 0,001 — 12,5 Å в область 16,7 Å при гликоляции образца (рис. 4ж).

В осадочно-диагенетических цеолитовых образованиях выявлены натрий-калий-кальциевый (клиноптилолит) и натриевый (анальцит) цеолиты.

Клиноптилолит палеогеновых глин Кермине исследовался оптически, рентгенометрическими и термическими методами [52, 71, 72]; отмечается в эоценовых отложениях из Чимiona [70]. Цеолит встречается в виде скоплений мелких таблитчатых, призматических зерен размером 0,01—0,05 мм; ассоциируется с опалом, монтмориллонитом, гидрослюдами, а также выполняет раковины радиолярий, фораминифер, панцири диатомей.

Приведенные в табл. 4 данные химического анализа свидетельствуют о том, что клиноптилолиты из Кермине по составу приближаются к эталонным [43].

Е. С. Либензон [71, 72] указывает, что в Кермине так называемые глинисто-цеолитовые породы (содержат более 30% клиноптилолита) имеют линзовидное залегание, протягиваются на несколько десятков метров, а мощность их может достигать 0,4 м.

Анальцим, описанный Л. Н. Вертуновым [28], представлен бесцветными, таблитчатыми кристаллами размером в сотые и десятые доли миллиметра; ассоциирует с карбонатом, иногда преобладает над ним и находится в цементе неравнозернистых песчанников.

Из рассмотрения минералого-петрографического состава различных генетических типов цеолитов можно заключить, что значительная часть цеолитов (10 из 13 известных) на территории Узбекистана выявлена в гидротермально измененных породах ряда месторождений. Это объясняется не только хорошей изученностью месторождений, связанных с данными образованиями, но также и тем, что цеолиты здесь образуют достаточно четкие морфологически и ярко-окрашенные выделения.

Благодаря применению рентгеновских методов исследования значительно расширился список гипергенных цеолитов (цеолиты четырех названий), причем два из них (шабазит и гмелинит) впервые выявлены в Узбекистане. Вместе с тем слабо изучены цеолиты из вулканогенно-осадочных образований. В равной мере это относится и к цеолитам из мезо-кайнозойских отложений, в то время как и в других районах СССР в них выявлены наиболее крупные проявления цеолитов [82—84].

Авторы, изучавшие гидротермальные цеолиты Узбекистанского региона, подчеркивают, что они образуются после отложения всех предшествующих рудных стадий. Голованов и др. [33, 35, 36], развивая положения, отмеченные в [136], о выделении собственно цеолитовой минеральной фации низкотемпературного метасоматоза, считают, что она «...присуща не только вулканогенным образованиям [36], но может наблюдаться (на примере Алмалыкской группы месторождений) в процессе отложения золото-молибденово-медных, свинцово-цинковых руд в интрузивных породах сиенит-диоритового ряда. Начальные стадии цеолитовой фации фиксируются по метасоматическому замещению отдельных участков сиенит-диоритов, диоритов агрегатом десмина-ломонтита, развивающегося по плагиоклазам, а затем формируется «...штокверковая сеть прожилков карбонатно-эпидот-ангидритового, кальцит-гейландитового, кальцит-ломонтитового и кварц-апофиллит-кальцитового ряда» [36].

Образование гипергенных цеолитов Бельтау (Западный Узбекистан) происходило в нижних частях профиля выветривания интрузивных пород в зонах с менее активным гидродинамическим режимом, где движение грунтовых вод было ограничено и создавалась область застойных вод; в них растворы могли лишь медленно диффундировать по межгранулярному пространству и трещинам, окружавшим зоны дробления и графитизации. Поскольку формирование цеолитов происходит в щелочной среде [113], можно полагать, что она создавалась при взаимодействии межпоровых растворов зоны гипергенеза с карбонатами металлов, которые отлагались совместно с графитом в зонах дробления и

графитизации. Разлагающиеся карбонаты и, возможно, карбиды являлись источниками, с одной стороны, вторичного углерода, с другой — иона CO_3^{2-} . При наличии Na^+ в растворах формировались растворимые соединения типа Na_2CO_3 , обуславливающие повышенную щелочность среды, что необходимо для формирования цеолитов.

Генезис цеолитов в глинистых осадочных отложениях происходит на стадии диагенеза осадков. Собственно цеолитовые минералы являются здесь наиболее поздними аутигенными минералами [51, 52, 70—72], образование которых происходило в условиях повышенной щелочности среды, на что указывает монтмориллонитовый состав вмещающих его глин. Отложение последних происходило в морских условиях осадконакопления (наличие фораминифер, радиолярий, диатомей).

Образование цеолитов (анальцима) в терригенных осадках происходит при химическом разложении алюмосиликатов эффузивных пород и плагиоклазов в поверхностноводных условиях в жарком аридном климате, на что указывает ассоциация цеолита с карбонатами [28, 103].

§ 2. ПАЛЫГОРСКИТОВЫЕ ГЛИНЫ

В настоящее время в Узбекистане имеется два месторождения палыгорскитовых глин — Чапаната и Камышбаши, которые могут представлять промышленный интерес.

Чапанатинское месторождение расположено в 6 км к северо-востоку от Самарканда на юго-восточном склоне гор Чапаната. Это месторождение издавна разрабатывалось местным населением с целью добычи сырья для строительных и других нужд и получило название Канигиль (месторождение глин). Оно сложено третичными отложениями (Кулаченко, 1958) и представлено [51]: опоковидными породами бело-серого цвета (мощность 1,8 м); песчаниками светло-серого цвета с прослойками опоковидной глины (0,05—0,1 м, общая мощность 0,9 м); опоковидными породами беловато-серого цвета (0,6 м); песчаниками плотными серого цвета (0,55 м); глиной зеленовато-серой, рассланцованной (тонко-слоистой), сильно запесоченной (1,4 м); песчаником голубовато-серого цвета, плотным, местами цементированным кремнеземом (0,60 м); слабо цементированным песком серовато-белого цвета, крупнозернистым с редкими включениями серовато-зеленой глины (1,10 м); глиной серо-зеленого цвета, плотной, пластичной (0,6 м); песком тонкозернистым серого цвета (0,4 м); глиной серо-зеленого цвета, очень пластичной с раковистым изломом палыгорскитового состава (4,5 м).

Пласт палыгорскитовой глины обнажается на крутом склоне небольшой возвышенности при пологом падении в 6—10° на юго-восток гор Чапаната; имеет мощность 0,7—0,8 м и прослеживается на 35—40 м (Тесленко, 1963—1966).

На основании электронномикроскопических исследований глин Зеравшанской долины, а также их адсорбционно-отбеливающих свойств В. И. Ездков заключает, что в опоковидных глинах Чапанаты содержится до 10% галлуазита [46]. Однако это не было подтверждено последующими исследованиями [37, 119].

По данным дисперсионного анализа, в глинах Чапанаты частиц менее одного микрона содержится до 71%, что дает основание отнести глины к высокодисперсным образованиям.

На рис. 8 представлены термограммы чапанатинских глин. Общей чертой всех кривых нагревания этих глин является отсутствие высокотемпературного экзотермического эффекта, который

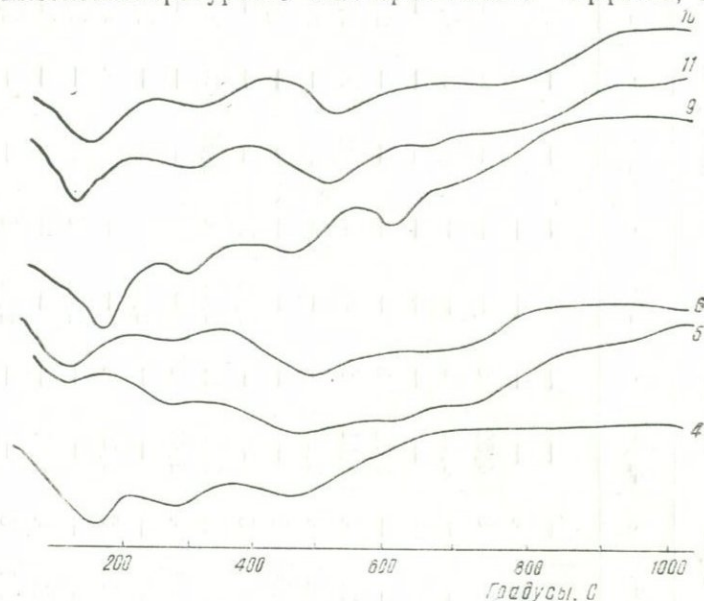


Рис. 8. Термограммы образцов глин Чапанатинского месторождения.

обязателен для галлуазита. Галлуазит, как известно, дает характерную кривую нагревания — два эндотермических эффекта при температуре от 100 до 200° и около 600°, а также один ярко выраженный экзотермический эффект при 950° [39].

Наличие трех-четырех эндотермических эффектов той или иной интенсивности характерно для палыгорскита и сепиолита. Данные глины представляют собой смесь — в некоторых образцах преобладает палыгорскит, в других — сепиолит [39, 92, 126]. При сопоставлении глубины и площади эндо- и экзоэффектов термической реакции чапанатинских глин и палыгорскита и сепиолита (литературные данные) было установлено, что в образцах 3, 7, 8, 11, 15, 16, 17 преобладает сепиолит, а в 4, 69 — палыгорскит.

Галлуазит в исследованных глинах отсутствует.

1,835	1	—	—	1,840	2	—	—	—	—	1,83	3	1,80	2	1,24	Средн.
1,786	2	—	—	1,787	1	—	—	—	—	1,78	8	—	—	—	—
1,731	2	—	—	1,738	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,678	6	1,678	3	1,675	5	1,668	6	1,678	1	—	—	1,67	2	—	—
1,625	3	—	—	1,623	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,581	4	1,575	1	1,575	3	—	—	—	—	1,560	3	—	—	—	—
1,521	8	1,520	10	1,522	10	1,514	10	1,517	8	1,532	5	—	—	—	—
1,502	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,49	4	—	—
1,448	4	—	—	1,448	3	—	—	—	—	1,456	4	—	—	—	—
1,389	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,382	5	—	—	—	—
1,318	7	1,312	5	1,315	6	1,309	5	1,302	5	1,329	5	—	—	—	—
1,289	6	1,287	3	1,290	4	1,285	1	—	—	1,291	3	—	—	—	—
1,264	7	1,262	5	1,253	4	1,258	1	1,258	1	1,265	4	—	—	—	—
1,221	1	—	—	—	—	—	—	—	—	2,230	5	—	—	—	—
1,176	1	—	—	—	—	—	—	—	—	1,195	3	—	—	—	—
1,140	4	—	—	—	—	—	—	—	—	1,162	5	—	—	—	—
1,126	3	—	—	—	—	—	—	—	—	1,139	3	—	—	—	—
1,092	2	—	—	—	—	—	—	—	—	1,093	4	—	—	—	—

Условия работы: Fe-излучение; i —10а, v —40 кв, $D_{\text{кам}}$ —66,0 мм, d —0,5 мм, экспозиция—3 часа.

Результаты термического анализа подтверждаются рентгенограммами образцов (табл. 6). Характерные для галлуазита линии в чапанатинских глинах отсутствуют.

Под электронным микроскопом галлуазит обычно наблюдается в виде палочек-трубочек с резкими очертаниями, расщепленных на концах, а агрегаты палыгорскита и сепиолита (рис. 8) — в виде нитевидных волокон или тонких игл [108].

Камышбашинское месторождение глин находится в 40 км к юго-западу от Коканда и в 5 км от рудника Шорсу.

Глины приурочены к палеоценовым и нижнеэоценовым отложениям мощностью от 10—12 (Камышбаша) до 15—20 м (Исфара) и имеют протяженность до 20 км [54].

В геологическом строении изученного района участвуют меловые и палеогеновые осадки. Палеогеновые породы (рис. 9), по стратиграфической схеме Р. Ф. Геккера с сотрудниками [31], располагаются (снизу вверх) следующими слоями: бухарские (палеоцен) — гипсы белые, серые, с желтоватым оттенком, плотные, с прослоями аргиллита (26—30 м), сузакские — палыгорскитовые глины с мелкодисперсным доломитом мощностью 10—12 м, переходящие в алевролит, который перекрывается песками, глинами, карбонатными породами, гипсоносными глинами (мощность всего

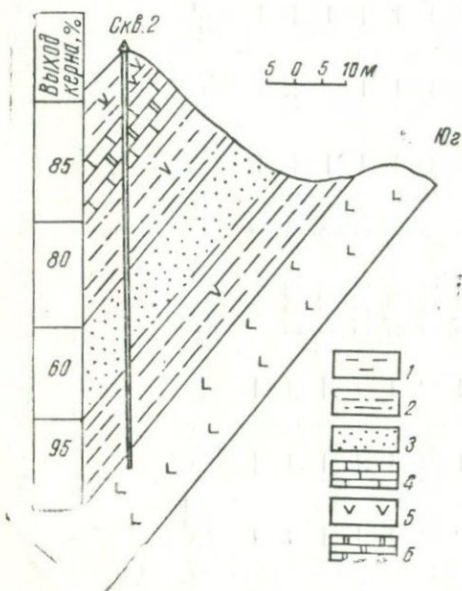


Рис. 9. Геологический профиль палеоценовых отложений Камышбаша:

1—глины, 2—алевролиты, 3—пески и песчаники, 4—известняки, 5—гипс, 6—доломит.

слоя 80—92 м); алайские — известковистые глины, пески и песчаники, серые глины, доломиты, известняки, ракушники, устричники (49,6—70,0 м); туркестанские — зеленовато-серые, тонкодисперсные глины, карбонаты (известняки и доломиты), мергели, глины (42,85—51,8 м); риштанские — глины с прослоями детритусовых мергелей и песчаника (24—37 м); исфаринские — глины кремнистые, плотные, ярозитизированные с ядрами пеллеципод (27,4—30,0 м); ханабадские — глины светло-зеленые, табачные, с мелкой фауной плохой сохранности (28,4—40,0 м); сумсарские — глины малиново-красные, тонкие, местами песчанистые (53—60,0 м).

Анализы образцов, взятых из канав и скважин, позволили заключить, что в палеоцен-нижнеэоценовых глинах, простирающихся

между ур. Камышбаши и г. Исфара, преобладает чистый минерал — палыгорскит.

Наличие палыгорскита в палеогеновых отложениях Ферганской впадины было отмечено и в работах [55, 57, 58, 107, 112, 115]. Ш. Г. Саидходжаев [112] и И. Д. Зхус [58] приводят распределение глинистых минералов в палеогеновых разрезах Ферганской впадины и отмечают значительное количество палыгорскита в верхнем палеоцене и нижнем эоцене. И. Д. Зхус придает палыгорскиту существенное палеогеографическое значение. По мнению М. З. Закирова, палыгорскит Камышбаши представляет промышленный интерес.

Палыгорскитсодержащие глины в обнажении на месторождении Камышбаши зеленые и светло-зеленые. При высыхании цвет изменяется на серый и желтовато-серый. Глины тонкие, плотные, иногда комковатые, нередко со скорлуповатой отдельностью и в различной степени карбонатизированные. Образцы глин, полученные из скважин на глубине 80—85 м от поверхности, макроскопически намного отличаются от поверхностных. Это различие выражается в том, что глины на глубине черные и темно-серые, мягкие, жирные и без следов ярозитизации. Отсутствуют в них капиллярные трещины, заполненные мучнистым гипсом.

Микроскопическими наблюдениями установлено, что породы состоят из глинистого вещества, переменного количества доломита, немногочисленных угловатых обломков кварца и полевых шпатов. В виде единичных зерен встречается хлорит, глауконит, циркон, турмалин и рутил. Окислы железа иногда неравномерно пигментируют глинистую массу. Текстура массивная, беспорядочная. Замечено также, что если содержание доломита снизу вверх по пласту уменьшается, то содержание алевритовых зерен наоборот увеличивается. С уменьшением доломита и увеличением кварца повышается содержание монтмориллонита, что и подтверждено последующими анализами.

Результаты рентгенометрического анализа. Исследовано 39 образцов (штуфные, бороздовые). Рентгенограммы получены для природных образцов, освобожденных от доломита обработкой холодной 2%-ной соляной кислотой (табл. 7). Присутствие палыгорскита однозначно устанавливается по рефлексам (110) — 10, 32 Å, (200) — 6,33 Å, (130) — 5,37 Å. Незначительное количество палыгорскита в ряде образцов зафиксировано по рентгенограммам, полученным от плоских агрегатов умеренной толщины, установленных перпендикулярно оси рентгеновского пучка. При такой съемке hko рефлексы палыгорскита усиливаются, а базальные рефлексы слоистых глинистых минералов не выявляются. Метод установления малых количеств палыгорскита [142] в нашем случае не мог быть использован из-за значительной доли монтмориллонита.

Рефлекс с $d = 13,8 \text{ Å}$ принадлежит монтмориллониту; после насыщения образца глицерином он замещается рефлексом с

Порошковые рентгенограммы палыгорскитовых
глин Камышбаши (условия съемки: 2R-86,0 мм,
d-0,3 мм; отфильтрованное CuK_α -излучение)

Образец					
167		168		169	
<i>l</i>	d_α/n	<i>l</i>	d_α/n	<i>l</i>	d_α/n
5	13,8	4	13,8	10	13,8
10	10,32	10	10,32	5	10,32
1	7,09	1	7,09	1	7,09
3	6,33	4	6,33	1	6,33
2	5,37	3	5,37	1	5,37
1	4,98	1	4,98	1	4,98
8	4,46	8	4,46	8	4,46
4	4,24	4	4,24	4	2,24
1	4,12	1	4,12	1	4,22
1	3,92	1	3,92	1	3,92
1	3,64	2	3,64	1	3,64
1	3,49	1	3,49	1	3,49
10	3,34	10	3,34	10	3,34
2	3,22	2	3,22	1	3,22
1	3,08	1	3,08	—	—
2	2,97	2	2,97	2	2,97
—	—	1	2,674	—	—
8	2,567	8	2,567	8	2,567
4	2,451	4	2,451	4	2,451
3	2,380	3	2,380	3	2,380
3	2,281	3	2,281	3	2,281
2	2,234	2	2,234	2	2,234
4	2,121	4	2,121	4	2,121
3	1,977	3	1,977	3	1,977
6	1,815	6	1,815	6	1,815
2	1,703	2	1,703	3	1,703
3	1,670	3	1,670	3	1,670
1	1,606	2	1,606	—	—
6	1,540	6	1,540	6	1,540
8	1,499	7	1,499	9	1,499

$d = 10,32 \text{ \AA}$, поэтому наличие гидрослюда рентгенометрически устанавливается лишь по рефлексу с $d = 4,98 \text{ \AA}$.

Для приблизительной оценки доли гидрослюдистого компонента ряд образцов был проанализирован на содержание K_2O :

Образец	K ₂ O, %
167	1,37
K-3	1,72
K-5	2,35
K-7	2,70
168	2,21
169	2,01

(содержание K₂O определено в освобожденном от доломита остатке породы).

Если предположить, что гидрослюда имеет сравнительно совершенную структуру (четкость рефлекса с $d=4,98 \text{ \AA}$ позволяет сделать такое допущение), то можно принять содержание K₂O в ней равным ~8%. В таком случае доля гидрослюда в образцах составит 25—35% и лишь для единичных образцов она приблизится к 50%. Закономерные изменения в содержании гидрослюда по разрезам не наблюдаются.

Таблица 8

Химический состав палыгорскитовых глин, %

Компонент	Образец						Эталон	
	167	168	169	489	493	496	атта-пудит, США	черкасский, УССР
	Камышбаш			Исфара				
SiO ₂	48,46	51,02	49,82	30,20	46,78	47,30	53,64	53,92
Al ₂ O ₃	11,53	14,18	13,46	10,45	13,98	13,37	8,76	10,60
Fe ₂ O ₃	3,80	4,22	3,85	2,95	4,22	4,43	3,36	7,33
FeO	0,16	—	0,14	—	—	—	0,23	—
TiO ₂	0,52	—	0,50	—	—	—	0,60	0,27
CaO	3,64	3,40	1,40	14,20	4,60	4,20	2,02	0,47
MgO	7,00	5,09	5,50	10,68	6,06	6,24	9,05	6,73
Na ₂ O	1,60	1,67	1,72	1,00	1,40	1,87	—	—
K ₂ O	2,50	2,21	2,24	1,56	2,41	2,41	—	1,27
H ₂ O	7,66	2,24	9,92	1,20	1,88	3,08	9,12	10,0
П. п. п.	7,44	12,06	9,12	7,54	11,48	11,83	10,89	9,90
CO ₂	4,9	3,30	0,11	19,58	6,38	4,29	—	—
SO ₃	1,06	1,06	2,07	1,14	0,88	1,48	—	—
Сумма	99,37	105,45	99,85	100,50	100,07	100,50	100,67	100,49
Доломит, %	12	7	0,3	41	13,5	9	—	—
MgO на 100% глины, %	3	3,75	3,1	4,5	3,6	4,7	—	—

Количественное распределение палыгорскита по данным рентгенометрического анализа показано на рис. 10. Символы \geq , $>$, $—$, \cdot , $<$, \ll расположены в порядке уменьшения содержания минералов.

Результаты химического анализа. Этому анализу подвергали наиболее характерные образцы палыгорскитовых глин и сравнивали их с эталонными (табл. 8).

Содержание основных компонентов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) в изученных нами образцах почти такое же, как и в эталонах. Однако палыгорскитовые глины Камышбаши и Исфары заметно отличаются от эталонных повышенным содержанием CaO (1,40—14,20%)

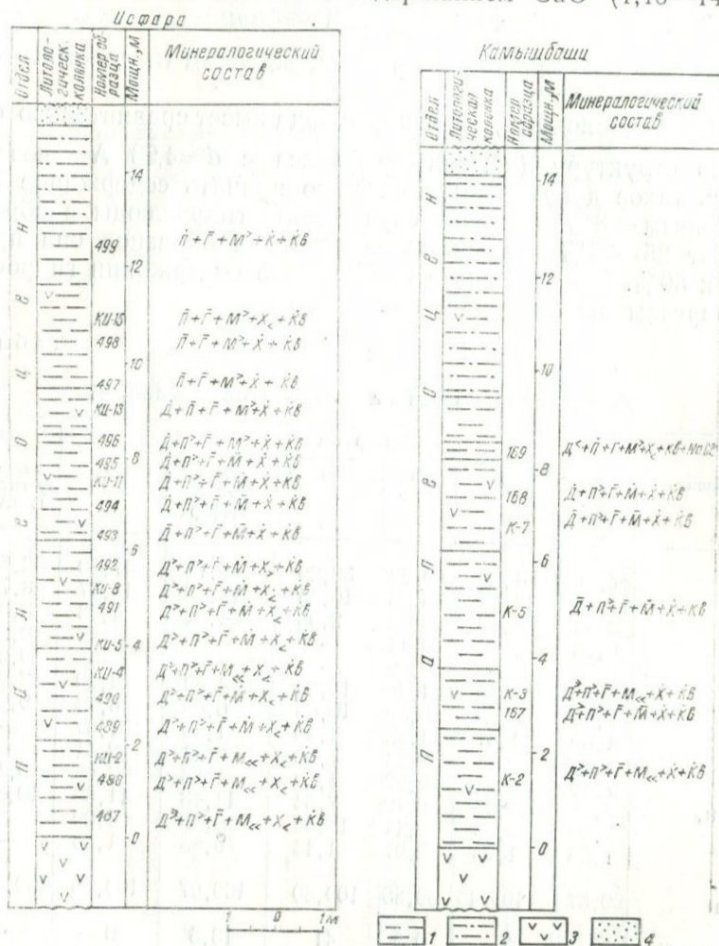


Рис. 10. Литологическая колонка и распределение минералов (доломит—Д, монтмориллонит—М, гидрослюда—Г, хлорит—Х, кварц—Кв) в палыгорскитовых (П) глинах Исфары и Камышбаши:

1—глина, 2—алевролит, 3—гипс, 4—песок.

и суммы щелочей (до 3% и выше). Это объясняется присутствием в глинах доломита и гидрослюда.

Результаты термического анализа. Проанализировано пять образцов. Этот вид анализа однозначно подтверждает палыгорскитовый состав изученных глин. Их термическая характеристика

совпадает с характеристикой эталонов. Кривые дифференциального термического анализа палыгорскита (рис. 11) при температуре 100—205° имеют двойной или одинарный эндотермический эффект, обусловленный выделением гигроскопической воды. Следующий, иногда едва заметный эффект отмечается при температуре 200—300°C; он является следствием выделения цеолитной воды, причем до 400°C в структуре палыгорскита никаких изменений не происходит, что подтверждено рентгенометрическим анализом. Третий эндотермический эффект, наблюдаемый в пределах 400—550°C, в свою очередь, переходит в экзотермический, который фиксируется при 700—950°C и обусловлен разрушением решетки минерала, что хорошо видно на рентгенограммах. При высоких температурах (1000—1300°C) происходит перекристаллизация аморфного вещества с образованием кристобалита, силлиманита, энстатита. Характер термических кривых палыгорскита резко отличается от характера подобных кривых других глинистых минералов, что дает основание специалистам использовать этот вид анализа в комплексе с химическими и другими анализами для диагностики магнезиальных силикатов.

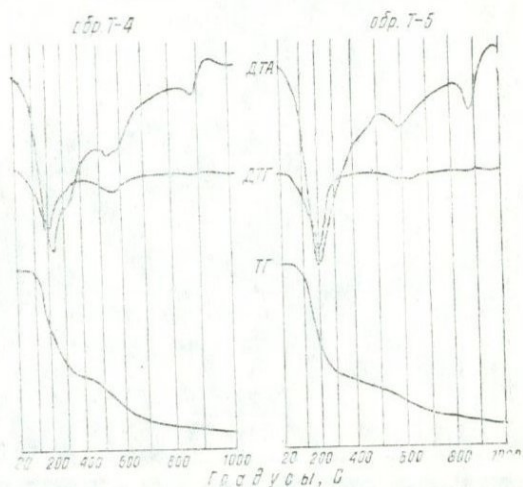


Рис. 11. Деризатограммы палыгорскитовых глин.

Результаты электронномикроскопических исследований. Все электронномикроскопические снимки (рис. 12, 13) подтверждают палыгорскитовый состав изученных глин. Формы палыгорскитов из скважин (рис. 12) более четкие и окристаллизованные, чем палыгорскитов, взятых из обнажений (рис. 13).

Хлопьевидные чешуйки, наблюдаемые на снимках, принадлежат монтмориллониту, а чешуйки с более или менее отчетливыми угловатыми и удлиненными формами — гидрослюде.

Результаты дисперсного и спектрального анализов. Данные этих анализов представлены в табл. 9, 10. Изученные палыгорскитовые глины, по классификации М. Ф. Викуловой [76], относятся к группе крупнодисперсных глин (табл. 10), что объясняется наличием в них карбонатов и сульфатов, которые обладают способностью скреплять коллоидные частицы. Согласно данным табл. 10 палыгорскитовые глины изученной площади содержат довольно большой набор микроэлементов.

Таким образом, в палыгорскитовых глинах выявлены палыгорскит (50—70%), монтмориллонит, гидрослюда, доломит, гипс, кварц. Кроме того, установлена общая закономерность, выражающаяся в том, что нижняя половина пачки палыгорскитовых глин из разрезов Камышбаши и Исфара больше насыщена карбонатами (доломит), чем верхняя. Следовательно, и палыгорскита больше в нижней части разреза, чем в верхней. Содержание монтмориллонита, наоборот, увеличи-

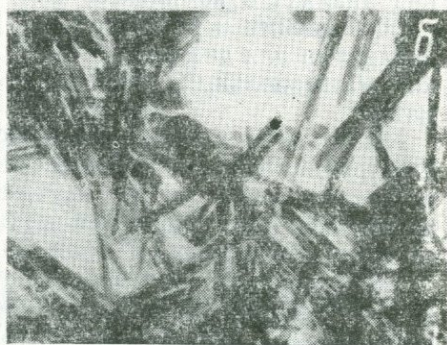
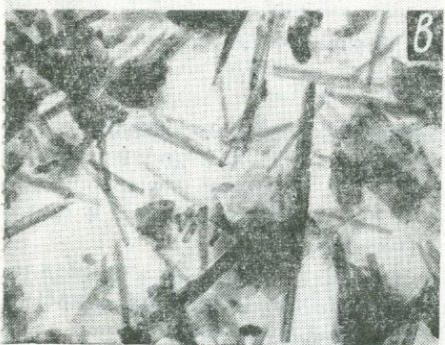
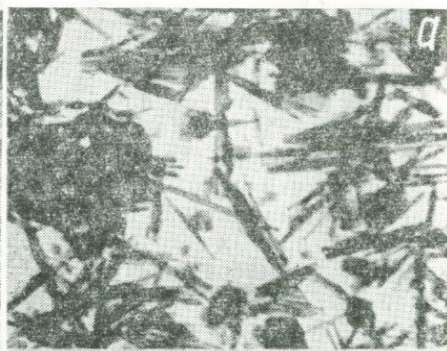
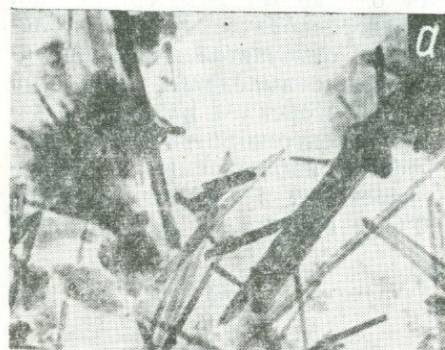


Рис. 12. Электронномикроскопические снимки палыгорскитовых глин из скважины (разрез Камышбаши, 22000 х):

а—образец 2, б—5, в—12.

Рис. 13. Электронномикроскопические снимки палыгорскитовых глин Исфара (а) и Чапанаты (б) (22000 х).

вается снизу вверх по разрезу. Во всех изученных образцах гидрослюда присутствует в виде почти незаметной примеси. Одинаковая мощность (10—12 м) и палыгор-

Таблица 9

Дисперсионный анализ палыгорскита
разрезов Камышбаши и Исфара

Номер пробы	Среднее содержание фракций, %		
	более 0,05 мм	0,05—0,001 мм	менее 0,001 мм
	К а м ы ш б а ш и		
167, К-3	11,50	66,80	21,70
168, К-6	35,76	52,16	12,05
169, К-9	33,04	51,97	14,99
	И с ф а р а		
487, КИ-2	19,70	51,70	21,00
493, КИ-11	62,40	16,90	8,60
497, КИ-15	60,00	21,70	9,10

скитовый состав глин подтверждены данными двух скважин, пробуренных до 80—85 м. Глины глубоких горизонтов сравнительно «чистые» — без следов воздействия процессов гипергенеза.

Таблица 10

Спектральный анализ палыгорскита разрезов Камышбаши и Исфара

Номер образца	Ba	Sr	Mn	W	Ti	Cr	Cu	Pb	Zn	Ni	Co	Mo	Be	Zr	Ga
	К а м ы ш б а ш и														
К-3, 167	4	—	5	3	7	4	2	2	4	2	2	2	2	4	2
К-6, 168	4	3	4	3	7	4	2	—	4	2	2	2	2	4	2
К-9, 169	4	3	4	3	7	4	2	2	4	2	2	2	2	4	2
	И с ф а р а														
КИ-2, 488	—	4	5	3	7	4	2	—	—	2	2	2	1	4	2
КИ-11, 493	—	—	4	3	6	4	2	—	4	2	—	2	1	4	2
КИ-13, 496	—	—	4	4	6	4	2	—	4	2	2	2	1	4	2

Следует отметить, что на данном этапе изучения генетических особенностей магнезиальных силикатов осадочного происхождения мнения большинства исследователей о происхождении этих глин почти совпадают: для образования палыгорскита необходимо наличие бассейнов повышенной солености с избытком кремнезема и окислов магния.

В природе распространен парагенезис этих глин [53, 54, 77, 107, 158] с карбонатными породами (доломитами и мергелями),

кремнями, монтмориллонитом и фосфатами кальция, что свидетельствует об их хемогенном генезисе. Мергели, обедненные фосфатом кальция, содержат палыгорскит (Центральные Кызылкумы, М. З. Закиров, Н. Ибайдуллаев, 1971), а горизонты, состоящие из фосфатов кальция, не имеют магнезиальных силикатов.

Установлены три генетических типа образования палыгорскита и сепиолита:

1. Гидротермальный — палыгорскит из глубоководных осадков Атлантического океана, который, по мнению авторов работы [133], образовался под воздействием богатых магнием гидротермальных растворов на глины монтмориллонитовой группы. Очень часты случаи образования палыгорскита при гидротермальной обработке основных и ультраосновных пород (горная кожа);

2. Седиментационный (диагенез, катагенез и гипергенез). Большинство исследователей считает, что этот путь образования палыгорскита наиболее распространен в природе [55, 99, 107, 120, 152, 155, 160]. По утверждению сторонников данного мнения, диапазон образования магнезиальных силикатов обширен — от стадии диагенеза до стадии гипергенеза, причем палыгорскит образуется как хемогенным путем, так и стадийным превращением глинистых минералов (часто монтмориллонитовой группы) под действием экзогенных растворов;

3. Эллювиальный. В частности, происхождение трансваальского аттапульгита связывается с прогрессирующим выветриванием базальтовых пород серий стормберга [77]. Установлена закономерная последовательность снизу вверх: выветренный базальт; монтмориллонит, аттапульгит; аттапульгит и монтмориллонит; аттапульгит. В аттапульгитовых слоях большое количество карбоната (до 80% доломита), а в монтмориллонитовых доля карбоната уменьшается, но возрастает кварц.

Палыгорскитовые глины Узбекистана относятся ко второму генетическому типу и образование их связано не с локальными, а с региональными процессами, происходившими в нижнем эоцене на площади Ферганской долины, которая в течение всего палеогена представляла собой своеобразный залив открытого эоценового моря. Временами этот залив имел сообщение с открытым морем через Ходжентский и Алайский проливы, что накладывало определенный отпечаток на характер осадков Ферганского залива. Тектонический режим был платформенным, а климат — аридным. Области сноса осадочных пород Ферганского залива служили Северо-Тяньшанские хребты и Киргизское нагорье, расположенное к востоку от Ферганского хребта.

Палеогеновые отложения в Ферганской впадине на юге и на востоке подстилаются гипсоносными отложениями верхнего мела, а на севере — дельтовыми красноцветами [31]. На западе эти отложения залегают непосредственно на палеозое или на более низких горизонтах верхнего мела. Это свидетельствует о том, что

Ферганский залив к началу палеогена представлял почти замкнутый бассейн. Такой характер бассейнов и разнообразие осадков сохраняется и в течение бухарского века (палеоцен), т. е. лагунные — гипсоносные — доломитовые осадки южной части впадины к востоку и северо-востоку сменяются дельтовыми — красноцветными породами, а соленость бассейна на основании литологических данных увеличивается с востока на запад.

К началу нижнего эоцена западная часть бассейна соединяется через Ходжентско-Кураминский пролив с открытым морем и улучшается связь залива с морем через Алайский пролив. В Ферганской впадине в это время был жаркий климат, условия осадконакопления — лагунные. На всей территории впадины, за исключением северного борта, отмечалась тенденция к воздыманию. В связи с этим в западной, южной, восточной и северо-восточной частях отлагались осадки лагунного типа — глины с прослоями доломитовых глин (Камышбаши, Исфара), мергелей, известняков и глинистых песчаников, алевролитов мощностью 17—60 м и глины с прослоями гипсов мощностью 15—25 м (западная часть). Общее погрубение материала наблюдалось с запада на восток и северо-восток, что указывает на область размыва. Об этом свидетельствуют постоянное присутствие плохо окатанных галек палеозойских пород в осадках нижнего эоцена, частая смена фациальных типов осадков и резкое изменение мощностей отложений вблизи палеозойских массивов. Кроме того, в среднесузакское время отмечалось карбонатакопление в северной и северо-восточной частях залива, куда большое количество карбонатов сносилось реками, имевшими обширный водосбор на азиатском материке. В южную часть залива могли впасть лишь реки, дренировавшие сравнительно небольшой Туркестано-Алайский остров, а поэтому и содержание карбонатов в их водах не могло быть значительным [31].

Как отмечалось выше, глины палыгорскитового состава нижнеэоценового возраста разрезов Камышбаши и Исфара содержат большое количество карбонатов, богаты водорастворимыми солями и гипсоносны. Из-за увеличения солености бассейна и вследствие ограниченного развития организмов органогенный карбонат подавлен хемогенным (кальцит и доломит). Кроме того, в обменном комплексе глин калий преобладает над натрием, магний над кальцием. Наличие кварцевых песков, песчаников, алевролитов, частая смена окраски, малая мощность и частое переслаивание пород однозначно свидетельствуют о существовании аридного климата в момент отложения изученных глин.

Таким образом в нижнеэоценовое время существовали все условия для хемогенного осадконакопления с образованием гипсов, пелитоморфных карбонатов и палыгорскитовых глин с угнетенной фауной (следствие повышенной солености бассейна аккумуляции). Источником терригенного материала, в том числе магния и кремнезема, служили продукты выветривания Киргизского на-

горя и северо-тяньшанских гор. Поэтому происхождение магнезиальных силикатов — палыгорскитов — в отложениях нижнего эоцена южной части Ферганской впадины следует объяснять переработкой сносимого в бассейн терригенного материала в период диагенеза и катагенеза с господствующим платформенным режимом и аридным климатом. Значительное содержание палыгорскита в разрезе позволяет определить стадию тектонического покоя аридности климата и свидетельствует об интенсивном выветривании областей сноса.

Сравнение периодов накопления палыгорскита Узбекистана и Африканского материка (рис. 14) еще раз указывает на идентичность условий и времени осадконакопления и на огромные раз-



Рис. 14. Сравнение глинистой фракции третичных отложений африканских и ферганских седиментационных бассейнов:

1 — палыгорскит; 2 — сепиолит.

меры эоценового моря Тетис, простиравшегося от северных границ Китая через Среднюю Азию до Африки. Приведенные факты [55, 151, 158] свидетельствуют о том, что в краевых частях (лагунах, заливах, мелководьях) этого моря существовали благоприятные условия для образования магнезиальных силикатов.

Фация палыгорскитовых глин. Замечено, что каждая фациальная зона имеет свои обособленные виды полезных ископаемых. Поэтому изучению фациальных особенностей тех или иных полезных ископаемых осадочного происхождения уделяется особое внимание [30, 89, 104, 117]. Авторы этих работ относят палыгорскитовые глины в палеоцен-нижнеэоценовых отложениях к лагунной фации. Поэтому целесообразно считать, что палыгорскитовые глины Камышбашинского месторождения относятся к лагунной фации с характерной для нее парагенетической ассоциацией минералов — доломита, гипса, палыгорскита и монтмориллонита, образованных хемогенным путем в щелочной среде.

Сравнивая фациальные условия образования узбекистанских палыгорскитов с африканскими, можно заметить, что африканский палыгорскит считается отложением эпиконтинентальных морских бассейнов (Сенегал, Алжир, Берег Слоновой Кости и др.) краевой части крупных морей. Однако и здесь он приурочивается к центральной части эпиконтинентального мелководного бассейна с повышенной соленостью и избытком кремнезема и магния.

Таким образом, независимо от возраста и времени осадконакопления магнезиальные силикаты могут образовываться при наличии мелкозаливных и мелководных эпиконтинентальных бассейнов сравнительно повышенной солености. Это, в свою очередь, может служить хорошим фациальным критерием поиска указанных видов минерального сырья. Так, с помощью этого критерия экспедиция «Химгеолнеруд» добилась некоторых успехов в поисках палыгорскитовых глин на всей территории Узбекистана.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ ЦЕОЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

§ 1. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ

Сорбционные свойства природных цеолитов оценивались по изотермам сорбции паров полярного (вода) и неполярного (бензол) веществ. Образцами цеолитов были клиноптилолит из Кермине (шесть образцов, взятых с поверхности (в точках) и с глубины (из скважины)), ломонтит Приташкентского района (Чаткал, Кальмакыр — три образца), анальцим, десмин, гейландит Алмалыкского рудного района (три образца) и натролит Бельтау (один образец). Химический состав этих образцов приведен в табл. 11. По строению алюмо-кремниевое остова найденные в республике природные цеолиты входят в группы классификации Смита [159]: 1) гейландита (гейландит, глиноптилолит, десмин); 2) ломонтита (ломонтит); 3) анальцима (анальцим); 4) натролита (натролит, томсонит).

Чтобы правильно оценить сорбционные характеристики цеолитов, необходимо установить для каждого природного образца температуру полной дегидратации — удаления цеолитной воды, — при которой сохраняется кристаллическая структура. Эта температура устанавливалась по минимуму первого эндозффекта на кривых ДТА. Перед измерением адсорбции образцы цеолитов прокаливались при определенных температурах непосредственно в адсорбционной установке. Снятие изотермы сорбции паров воды и бензола проводилось при 20°.

На рис. 15 представлены изотермы адсорбции паров воды на цеолитах [78, 81]. С помощью этих изотерм определялись предельная адсорбция (a_0) и объем сорбционного пространства (W_0) при $P/P_s = 0,4$, предельный сорбционный объем (W_s) при $P/P_s = 1$, доля объема микропор от общего объема пор $\left(K = \frac{W_0}{W_s} \cdot 100 \right)$ и удельная поверхность методом Брунауэра — Эммета — Тейлора (БЭТ) (табл. 12).

Химический состав природных цеолитов Узбекистана, %

Состав	Клиноптилолит (Кермине)					Ломонтит			Анальцим	Десмин	Гейландит (Надырбек)	Навролит (Бельтау)	
	скв. 22	точка 55, Т-III	точка 70, Т-IV	точка 48, Т-II	скв. 53	чаткаль-ский	кальмакырский (участок Джанибек)						(Дальнее)
							167-Д	169-Д	650-Д				
SiO ₂	44,26	39,43	51,90	47,52	55,61	50,35	46,90	49,90	48,97	53,36	66,58	55,34	42,88
Al ₂ O ₃	8,20	7,40	10,20	9,25	11,29	20,0 ^с	15,90	14,55	20,20	20,10	17,20	14,60	26,44
Fe ₂ O ₃	0,23	0,29	1,02	1,02	1,26	2,51	0,70	0,25	0,24	0,00	0,00	0,30	1,40
CaO	10,41	14,55	8,52	11,29	7,86	12,27	16,16	18,60	13,81	8,00	6,50	8,90	1,80
MgO	1,24	0,34	0,80	0,44	0,80	0,24	0,49	0,72	0,25	0,00	0,00	1,94	1,52
MnO	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,02	He обн.
Na ₂ O	3,63	1,04	0,83	1,30	4,00	0,19	0,81	0,35	1,24	7,62	0,98	1,16	12,52
K ₂ O	0,61	0,55	0,83	0,56	1,17	0,59	0,13	0,17	1,18	0,11	2,40	1,30	0,84
CO ₂	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	He опр.	0,80	0,70	0,27	—	—	1,00	Следы
SO ₃	14,58	14,17	8,80	11,44	0,62	—	—	—	0,01	3,20	2,11	—	He обн.
H ₂ O	16,30	20,54	15,91	16,20	13,30	14,00	15,36	14,58	14,91	7,65	14,04	15,10	11,88
Сумма	100,06	99,51	100,24	99,64	95,91	98,13	99,68	92,81	100,41	99,96	99,91	99,66	99,64
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	8,6	9,3	8,5	8,0	8,3	4,3	4,9	5,7	3,76	4,25	5,50	6,35	2,70
MeO + Me ₂ O/Al ₂ O ₃	3,88	3,96	2,76	4,27	2,50	1,52	2,85	4,20	1,91	1,69	1,21	2,1	1,52

Вычисление удельной поверхности природных цеолитов возможно, так как в их состав входят глинистые примеси [131, 144].

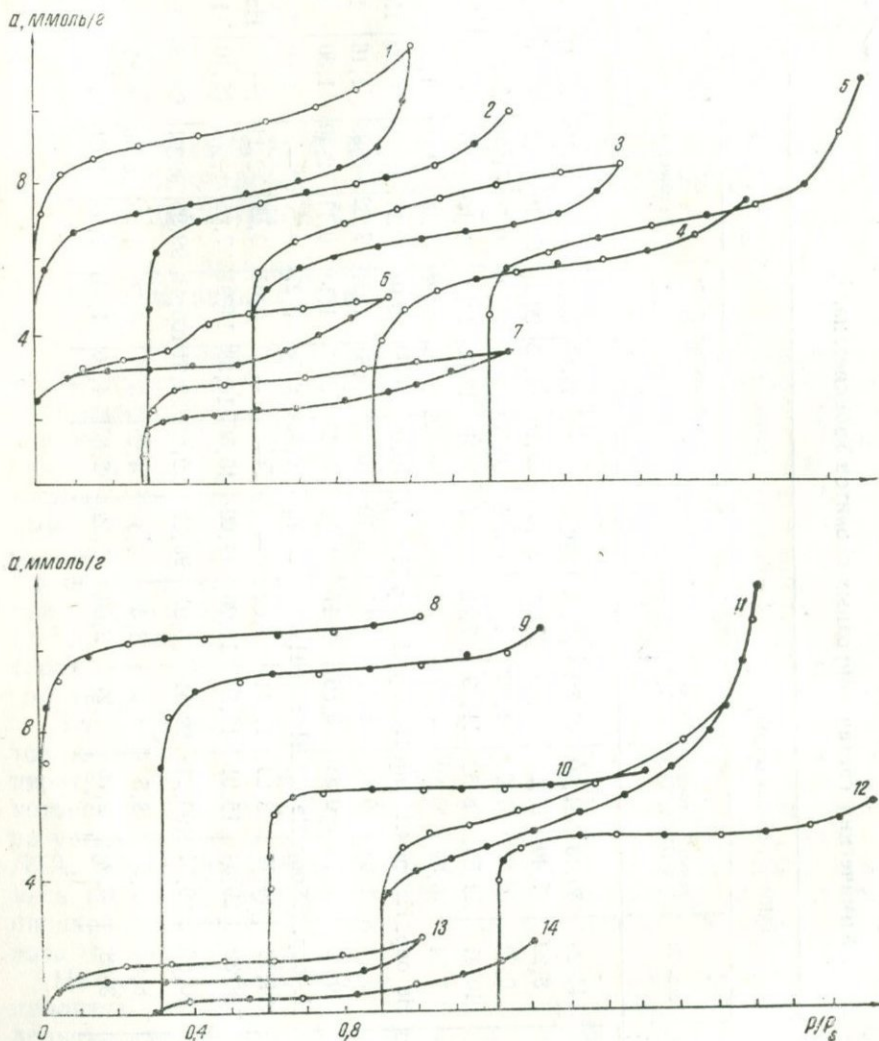


Рис. 15. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров воды из природных цеолитах:

клиноптилолит: скв. 22 (1), Т-IV (2), Т-III (3), Т-II (4), скв. 53 (5);

ломонтит из Чаткала (6), Алмалыка (7);

десмин (8);

гейландит: Алмалыкский (9), то же с кальцитом (10);

натролит из Бельтау (11), Надырбека (12);

анальдим из Алмалыка: обр. 2157 (13), обр. 2157-1 (14).

Из этих данных видно, что a_0 для клиноптилолита колеблется от 5,5 до 7,4 ммоль/г; следовательно, величины сорбционных объемов

различны. Наибольшую сорбционную способность имеет образец клиноптилолита, взятый из скважины 22 и из точки 70. Сравнивая сорбционные характеристики этого образца с характеристиками клиноптилолита из штата Калифорния [131], заключаем, что оба образца мономинеральные.

Заполнение каналов молекулами адсорбата гейландита, десмина почти заканчивается при $P/P_s = 0,1$. Значения a_0 для гейландита, содержащего кальцит, на 30% меньше, чем для гейландита,

Т а б л и ц а 12

Сорбционные характеристики природных цеолитов

Цеолит	a_0 , ммоль/г		W_0 , см ³ /г		W_s , см ³ /г		K, %		S , м ² /г		
	вода	бензол	вода	бензол	вода	бензол	вода	бензол	вода	бензол	
Клиноптилолит	скв. 22	7,2	0,09	0,122	0,008	0,216	0,051	59,0	16,0	425	14
	точка 55	6,2	0,19	0,111	0,016	0,147	0,007	76,0	43,0	364	37
	точка 70	7,4	0,19	0,133	0,016	0,174	0,032	76,5	50,0	470	37
	точка 48	5,5	0,05	0,099	0,004	0,131	0,027	75,5	48,0	338	11
	скв. 53	6,6	0,11	0,118	0,001	0,156	0,025	76,5	36,0	415	47
Ломонтит	чаткаль-ский	3,15	0	0,056	0	0,090	0,022	62,0	0	250	—
	кальмакыр-ский (участок Джанибек), 167-Д	2,0	—	0,036	—	0,061	—	59,0	—	137	—
Анальцим (Дальнее)	0,8	—	0,014	—	0,036	—	29,0	—	45	—	
Десмин (Дальнее)	10,0	—	0,180	—	0,190	—	95,0	—	730	—	
Гейландит (Надырбек)	9,0	—	0,162	—	0,162	—	87,0	—	625	—	
Гейландит с кальцитом (Надырбек)	6,0	—	0,108	—	0,117	—	93,0	—	435	—	
Натролит (Бельтау)	5,0	0,55	0,090	0,019	0,207	0,048	43,5	39,6	—	35	
Натролит (Надырбек)	4,7	—	0,085	—	0,103	—	82,5	—	34	—	

отобранного под микроскопом. Таким образом, содержание примесей породы отрицательно влияет на ее сорбционные свойства. Десмин имеет наибольшую сорбционную активность по парам воды ($a_0 = 10$ ммоль/г). Сопоставляя a_0 для гейландитов Алмалыкского рудного района и Сибирской платформы и Грузинской ССР (Ахалцихи), а также для десмина Узбекистана и Забайкалья [26], нетрудно заметить, что изучаемые нами образцы по сорбционным свойствам несколько превосходят цеолиты других регионов.

Структура анальцима наиболее закрытая [113]. Поэтому он имеет относительно низкую адсорбционную активность по парам воды:

a_0 для двух образцов анальцима из района Дальнее (Алмалык) равно 0,8 и 0,5 ммоль/г (табл. 12).

Адсорбционная активность чаткальского ломонита на 65% больше кальмакырского и приближается к адсорбционной емкости по воде для ломонита из Приморского края [24].

Изотерма сорбции воды натролита Бельтау при $P/P_s = 0,1 \div 1,0$ характеризуется постепенным ростом, тогда как изотерма натролита из Надырбека (Алмалык) постоянна в этом пределе P/P_s . Следовательно, второй образец мономинеральный.

В области $P/P_s = 0,4 \div 1,0$ наблюдается подъем изотермы (рис. 15), причем у мономинеральных образцов он отмечается при относительном давлении, близком к 1,0, а у других — при 0,4.

Десорбционные ветви изотерм сорбции паров воды совпадают с адсорбционной ветвью изотерм для образцов клиноптилолита (точки 70, 48, скв. 53), десмина, гейландита, анальцима и натролита из Надырбека. Такое совпадение характерно для синтетических мономинеральных цеолитов. У изученных нами пяти образцов наблюдается наличие петли гистерезиса, простирающейся до малых значений P/P_s . Необратимость изотермы адсорбции в данном случае объясняется присутствием в образцах природных цеолитов глинистых примесей [131], так как для всех глин и глинистых минералов сорбция паров воды всегда необратима, особенно если последние набухают в воде [5]. Десорбция при комнатной температуре полностью зависит от подвижности молекул воды. Например, у десмина сорбированные молекулы воды обладают только двумя степенями свободы, у ломонита же положение их в структуре строго фиксировано, так как энергия связи молекул воды с обменным катионом и каркасом этого цеолита значительна.

Таким образом, рост величин сорбции паров воды при $P/P_s = 0,4$ и наличие гистерезисной петли объясняются сорбцией на примесях, имеющихся в этих образцах, энергией связи молекул воды со структурой и катионами цеолита, а также образованием капиллярно-конденсированной воды во вторичных порах, образуемых между контактирующими первичными частицами.

Изучение адсорбции неполярных веществ — паров бензола с критическим размером молекул, значительно большим, чем входные окна всех изучаемых цеолитов, — позволит выяснить природу внешней поверхности сорбентов, так как при адсорбции бензола внутренние полости цеолитов из-за стерических факторов не участвуют в адсорбционном процессе: адсорбция бензола в данном случае обуславливается дисперсионными и специфическими взаимодействиями молекул сорбата с сорбентом [45]. Согласно экспериментальным данным (рис. 16, табл. 12), все цеолиты сорбируют пары бензола очень незначительно.

По сравнению с остальными цеолитами натролит характеризуется большой адсорбционной активностью по парам бензола. Ломонит же практически не поглощает бензола; адсорбция на-

чинается с $P/P_s = 0,4 \div 0,5$ при $W_s \approx 0,621 \text{ см}^3/\text{г}$. Характерной особенностью адсорбции бензола на ломоните Чаткала, как и адсорбции воды, является полное отсутствие обратимости.

Из пяти проб клиноптилолита (Кермине) наибольшую сорбцию паров бензола при $P/P_s = 0,4$ имеют образцы 55 (Т-III) и 70 (Т-IV). Сорбция во вторичной структуре в области капиллярной конденсации ярко выражена у образцов клиноптилолита из точки 70 (Т-IV) и скв. 22. Различие в значениях W_0 и W_s для каждого образца четко показывает коэффициент K (табл. 12):

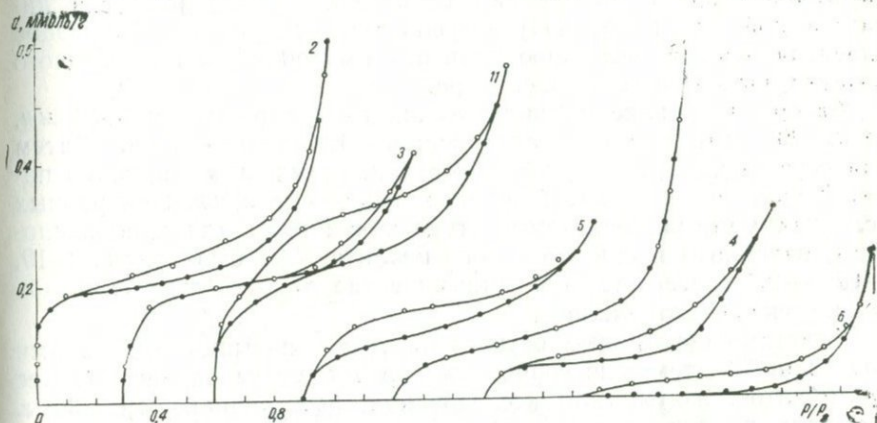


Рис. 16. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров бензола на природных цеолитах. (Обозначения те же, что и на рис. 15).

Подобное различие может быть связано не только с адсорбционным взаимодействием бензола с поверхностными активными центрами цеолита, но и со специфическим взаимодействием электронных облаков π -связей молекул бензола с катионами, находящимися в полостях цеолита, доступных для молекул бензола.

Величины удельной поверхности по воде образцов одного типа, взятых из одного месторождения (клиноптилолит), мало отличаются друг от друга; величины их удельной поверхности по бензолу в 30—40 раз меньше, чем S по воде. Это объясняется тем, что пары воды сорбируются как на внешней поверхности, так и во внутреннем объеме пор, с чем и связано высокое значение S по воде; бензол сорбируется только на внешней поверхности кристаллов цеолита и во вторичных порах и в примесях, не проникая из-за стерического фактора во внутренний объем пор. Значение S по бензолу в первом приближении можно рассматривать как сумму внешней поверхности кристаллов и поверхности пор, доступных для молекул бензола, образуемых примесями глин.

Таким образом, природные цеолиты, обладая микропористой структурой, имеют повышенную адсорбционную активность по парам воды, особенно при относительно низких значениях P/P_s .

На этом основании можно говорить о возможности применения их для осушки влажного газа или жидкостей при низких концентрациях воды [40, 69].

Учитывая сорбционные особенности изученных нами цеолитов (табл. 13), пригодными для сушки газа можно считать десмин, гейландит, клиноптилолит и натролит. Для промышленного применения представляют интерес натролит и клиноптилолит. Эти сорбенты, а также синтетический цеолит (использованный для сравнения) и кислотнообработанный образец клиноптилолита испытывались при осушке влажного воздуха на лабораторной динамической установке [111]. Осушающая способность образцов определялась по изменению температуры точки росы осушенного воздуха, выходящего из адсорбера.

Адсорбент в виде цилиндрических гранул размером 3×3 мм, весом 20 г загружался в адсорбер; высота слоя — 14 см. Затем для осушки подавался влажный воздух, насыщенный водяным паром (точка росы $+23^\circ$); скорость подачи — 1,5 л/мм. При равных условиях минимальная температура точки росы для клиноптилолита, натролита и синтетического цеолита NaX была равна -19 , -10 , -15° соответственно. Динамические емкости этих образцов также сильно отличались.

Кинетические кривые осушки воздуха, насыщенного парами воды при 20° , теми же сорбентами представлены на рис. 17. Вес адсорбентов, взятых для исследования, был одинаковым — 30 г. Скорость подачи воздуха такая же, как в предыдущем опыте. Характер кинетических кривых для всех сорбентов одинаков, т. е. начальные участки зависимости количества поглощенной цеолитами воды независимо от вида цеолита и времени осушки прямолинейны (до 60 мин.); со временем (приблизительно до 110 мин.) наблюдается уменьшение привеса адсорбента. Когда достигается предельная динамическая емкость адсорбента, поглощение паров воды из потока воздуха прекращается. По динамической емкости изученные образцы можно расположить в следующий ряд: NaX > клиноптилолит > натролит. Следовательно, для того, чтобы получить одинаковый эффект осушки газовых смесей природными цеолитами, необходимо увеличить высоту слоя твердого осушителя в адсорбере. При наличии огромных запасов природных цеолитов (например, натролита Бельтау) это возможно.

Цеолиты как ионные сита можно применять в том случае, если диаметры каналов цеолитов слишком малы и катионы не могут пройти через них, или если диаметры достаточно велики, чтобы некоторое количество катионов, соответствующее числу обменных мест, могло удержаться во внутренних полостях цеолитов [4]; в других случаях цеолит проявляет свойства полупроницаемой мембраны, и для определенных пар ионов может быть достигнуто очень хорошее разделение.

Структура цеолита и степень его гидратированности имеют большое значение при проявлении ионно-ситового свойства. Так,

число ионов, способных к обмену, увеличивается, если структура цеолита становится более открытой и повышается степень негидратированности. Например, при полной негидратированности ультрамарин, обладающий плотной структурой, имеет большое сродство с катионами щелочных металлов, а фожазит, структура которого более открыта, может захватывать не только более тяжелые катионы щелочных металлов, но также большие органические катионы и катионы двухвалентных металлов [130]. Это свойство ионных сит позволяет проводить некоторые специфические

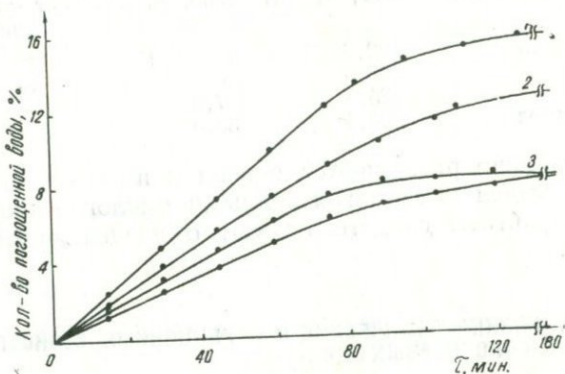


Рис. 17. Кинетика осушки влажного воздуха цеолитом NaX (1), клиноптилолитом, обработанным 5 н. HCl (2), клиноптилолитом T-III (3), натролитом (4).

разделения. Однако вследствие различий в термодинамических свойствах наблюдается заметная избирательность по отношению к некоторым ионам. Так, основной содалит можно использовать в соответствующих условиях для количественного определения серебра, а клиноптилолит — для удаления из раствора следовых концентраций цезия, содержащих большие количества натрия [127]. Поэтому было предложено использовать клиноптилолит для выделения цезия из радиоактивных сбросных растворов [140].

В работе [10] были изучены реакции обмена между катионами цеолитов и меди в сточных водах Алмалыкского горнометаллургического комбината. Установлено, что клиноптилолит Кермине и натролит Бельтау в статических условиях при расходе 25 кг цеолита на 1 м³ сточной воды, содержащей 45 мг иона меди в литре, снижают количество меди на 49,5 и 36,5% соответственно. Обогащение образцов этих цеолитов отмучиванием привело к уменьшению содержания меди в водах еще на 5,5 и 1,5%. Таким образом, природные цеолиты Узбекистана можно применять для обессоливания сточных вод.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов и наличие вторичной пористой структуры в них позволяют использовать их для разделения сложных газовых и жидких смесей. Газоадсорбционной хро-

матографией была изучена возможность разделения смеси ароматических углеводов циклогексана, бензола, толуола, псевдокумола, а также смеси изомеров ксилола [10] с помощью гейландита Алмалыка и клиноптилолита. Установлено, что при температуре колонки 120°, испарителя—200°, длине колонки 100 см, диаметре ее—0,4 см, 10-граммовой навеске, размере зерен 0,25—0,5 мм цеолиты не разделяют изомеры ксилола на орто-, мета- и пара-ксилолы. Смесь ароматических углеводов разделяется следующим образом:

Компонент смеси	Взято, %	Найдено, %	Процент разделения
Циклогексан	22,6	13,4	52
Бензол	25,6	16,3	70
Толуол	25,3	37,2	—
Псевдокумол	26,4	33,0	—

Видно, что хорошо разделяются бензол и циклогексан; толуол и псевдокумол выделяются загрязненными циклогексаном и бензолом. Эти результаты свидетельствуют о разделяющей способности цеолитов.

§ 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПАЛЫГОРСКИТОВЫХ ГЛИН

Проведены исследования физико-химических и сорбционных свойств палыгорскитов (в основном глин Камышбаша). Образцами служили штучные (скв. 2; с глубины 75, 78, 82, 84 м), бороздовые (лабораторные номера: 168, 177, 193, 196, 202, 206, 229, 231, 236, 247, 260, 262, 264, 266, 268, 271, 275, 280) и технические (Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5, Т-6) пробы, а также палыгорскиты Чапанатинского и Черкасского месторождений.

В табл. 13 дан химический состав проб. Содержание основных компонентов палыгорскита республики (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) близко к содержанию этих же компонентов палыгорскита Черкасского и других месторождений [39, 92]; исключение составляют образцы 177, Т-2, Т-6, 2-82, скв. 2-84.

Взяв за основу формулу палыгорскита, предложенную В. Е. Брэдли [134], по кислородному методу [22] мы составили формулы палыгорскитов в окисных формах для тех образцов, химический состав которых близок к черкасскому палыгорскиту:

камышбашинский (обр. 196)—0,08 K_2O ·0,67 Na_2O ·0,57 MgO ·0,47 CaO ×
×0,09 Fe_2O_3 ·0,01 SO_3 ·1,75 Al_2O_3 ·4,92 SiO_2 ·11,55 H_2O ;

камышбашинский (обр. 236)—0,29 K_2O ·0,36 Na_2O ·0,51 MgO ·0,02 CaO ×
×0,35 Fe_2O_3 ·0,005 SO_3 ·1,90 Al_2O_3 ·5,37 SiO_2 ·9,82 H_2O ;

камышбашинский (обр. 247)—0,32 K_2O ·0,55 Na_2O ·0,70 MgO ·0,03 CaO ×
×0,42 Fe_2O_3 ·0,03 SO_3 ·1,54 Al_2O_3 ·5,39 SiO_2 ·10,42 H_2O ;

камышбашинский (скв. 2-75)—0,23 K_2O ·0,06 Na_2O ·1,07 MgO ·0,09 CaO ×
×0,25 Fe_2O_3 ·0,20 SO_3 ·1,42 Al_2O_3 ·4,82 SiO_2 ·12,06 H_2O ;

Химический состав палыгорскитовых глин Камышбаши, %

Номер и обозначение пробы	Таблица 15											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	γ	П. п. п.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
168	52,44	13,10	3,62	0,48	0,33	8,24	2,02	7,00	2,26	99,96	16,37	6,70
177	27,74	7,20	2,82	He онр.	17,23	12,05	0,15	0,65	1,60	100,04	30,45	6,45
193	34,16	8,45	2,36	—	20,22	5,39	0,31	1,70	1,31	99,50	25,60	6,76
196	51,28	15,45	1,26	—	4,61	4,02	0,05	3,59	0,65	99,59	18,69	5,56
202	59,83	13,08	4,52	—	5,62	2,31	0,07	0,79	2,52	99,59	10,84	7,66
206	66,98	13,99	4,33	—	0,46	2,51	0,80	1,03	2,83	99,53	7,37	8,10
229	55,87	17,96	5,50	—	0,21	3,32	0,43	2,19	2,41	99,70	11,81	5,27
231	53,58	17,91	4,95	—	0,28	3,42	0,20	1,93	2,34	99,68	14,07	5,50
236	54,79	16,51	4,71	—	0,22	3,48	0,67	1,87	2,29	99,52	14,99	5,62
247	54,81	13,33	5,22	—	0,32	4,74	0,36	2,90	2,54	99,71	15,49	6,96
260	60,96	14,93	4,93	0,61	0,17	2,19	0,63	2,20	2,90	99,39	9,87	6,87
262	61,51	14,67	6,26	0,61	0,22	1,95	0,17	1,56	2,96	100,07	10,16	7,08
264	67,43	10,87	3,29	—	3,19	1,94	0,21	1,71	2,03	99,53	8,86	10,49
266	53,35	14,59	4,36	—	1,09	3,64	2,71	3,79	2,51	99,51	13,47	6,20
268	57,39	15,25	5,52	0,61	0,66	2,71	0,77	3,00	3,30	99,55	10,34	6,31
271	55,06	16,81	6,31	—	0,67	3,35	1,06	2,18	2,74	99,61	11,43	5,54
275	59,01	14,09	5,06	—	3,60	2,87	0,69	2,18	2,77	99,67	9,40	7,12
208	55,79	9,44	3,80	0,31	6,09	1,67	0,21	5,46	2,80	100,48	14,91	9,91
Скв. 2-75	48,25	12,05	3,32	—	5,53	7,18	2,73	0,32	1,79	99,68	18,51	4,00
Скв. 2-78	40,74	10,41	3,21	—	9,14	8,63	2,33	0,64	1,59	69,86	23,17	3,91
Скв. 2-82	20,07	5,47	2,37	—	19,54	14,39	1,75	0,20	0,92	99,47	31,76	3,67
Скв. 2-84	20,07	5,47	2,27	—	19,70	14,42	1,81	0,20	1,12	99,50	34,43	3,67
T-1	21,14	5,59	2,13	—	18,31	15,30	0,34	0,65	1,12	99,91	35,33	6,40
T-2	37,07	8,96	3,08	—	12,68	10,43	0,36	0,25	1,48	99,70	25,39	7,02
T-3	44,39	10,47	4,36	—	8,85	8,12	0,38	0,26	1,74	99,58	21,06	7,08
T-4	52,42	12,41	5,04	0,48	3,42	6,67	0,39	0,16	2,26	99,59	16,42	7,17
T-4 отмуч.	52,90	12,89	4,00	—	3,84	6,67	0,17	0,26	2,27	99,45	16,45	4,10
T-5	57,80	14,21	4,73	0,45	0,11	4,34	0,36	0,48	2,26	99,81	15,27	6,90
T-6	70,63	8,06	3,23	0,31	1,38	2,67	2,13	0,44	2,10	99,45	8,50	14,62
Черкасск.	56,23	11,51	7,21	0,15	0,33	6,37	0,09	0,24	1,00	99,52	16,39	8,35
Чапана-тинск.	58,62	13,52	6,70	0,48	1,33	3,78	0,24	0,46	1,88	100,60	13,69	7,30

и количество выделяющейся воды устанавливаются на основании термографических и термогравиметрических данных. Кривые ДТА и п. п. п. для наших образцов совпадают с термохимическими данными для черкасского палыгорскита. Предположив, что при

нагревании проб выделяется только вода, мы определили (табл. 14) потери веса образцов (в процентах) в тех стадиях выделения воды, которые были установлены для черкасского палыгорскита Ф. Д. Овчаренко с сотрудниками [92].

Из табличных данных видно, что удаление из целитоподобных каналов воды, не связанной с обменными катионами и связан-

Таблица 14

Потери веса глин Камышбаши при прокаливании, %

Образец	Температура, °С					
	0-120	120-180	180-260	260-300	300-500	500-800
168	1,3	1,7	3,0	0,7	1,5	5,5
177	0,9	1,3	1,3	0,9	2,8	15,8
193	1,3	0,82	1,5	0,3	2,1	14,0
196	2,0	3,0	4,0	0,6	3,7	5,7
202	3,6	1,4	1,5	0,5	2,6	1,8
229	2,6	2,9	2,0	0,2	1,1	5,2
231	3,1	2,3	2,7	0,9	1,6	3,9
236	9,0	1,8	0,9	0,4	3,5	1,8
247	2,6	3,4	9,5	0,9	1,6	3,0
260	2,0	2,5	2,0	0,5	2,6	2,8
262	2,0	2,6	2,6	0,5	0,7	3,1
264	1,1	1,5	3,3	0,6	0,6	1,7
266	2,0	4,2	4,7	0,6	1,2	2,5
268	4,1	4,0	1,0	0,2	1,4	2,0
271	4,0	2,1	0,8	0,1	2,0	3,2
275	1,6	1,9	1,6	0,2	1,6	3,1
280	3,3	0,6	0,3	0,3	2,4	3,9
T-1	1,3	11,7	4,9	0,4	1,2	14,4
T-2	1,3	11,7	4,9	1,1	1,8	10,9
T-3	2,0	5,7	8,0	1,3	2,0	10,7
T-4	7,0	15,0	9,0	0,7	1,5	4,8
T-5	1,3	12,6	7,8	1,5	2,1	2,2
T-6	3,0	2,5	0,9	0,6	1,7	1,3
Черкасский	2,6	5,4	1,9	0,4	5,5	8,2
Чапанатинский	2,6	5,4	1,9	0,4	4,7	4,3

ной с катионами на поверхности, завершается при температуре до 180° и составляет примерно 50% от общей потери веса.

П. Наттинг [154] утверждает, что палыгорскит при температуре менее 100° резко теряет воду. У образцов 236, 271, 280, 268, 202, 231 и T-4 потеря воды при температуре до 120° составляет в среднем одну треть общей потери веса. Для всех образцов характерным является то, что потеря веса при температуре 300—800° меньше, чем при 0—300°.

На основании удельных весов глин по бензолу (d , г/см³) и по ртути (δ , г/см³) [106] были вычислены по [44] общая пористость (P , %) и суммарный объем пор (V_p , см³/г) (табл. 15).

Среди изученных проб имеются образцы, свойства которых близки свойствам черкасского палыгорскита. Величины удельной поверхности (S , $\text{м}^2/\text{г}$), определенные по тепловой десорбции азота [23] (табл. 18), меняются в широком диапазоне — от 6 $\text{м}^2/\text{г}$ для образцов 177 и 196 до 153 $\text{м}^2/\text{г}$ для глин Чапанаты. Проба скв. 2-75

Таблица 15

Структурно-пористые характеристики глин Камышбашинского месторождения

Образец	S , $\text{м}^2/\text{г}$	d , $\text{г}/\text{см}^3$	δ , $\text{г}/\text{см}^3$	V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$	P , %	V_s , $\text{см}^3/\text{г}$	
						H_2O	C_6H_6
168	41	2,558	1,25	0,409	51,10	0,57	1,62
177	6	2,708	0,92	0,718	66,00	0,46	1,22
193	39	2,616	1,31	0,381	50,00	0,64	0,89
196	6	2,536	1,35	0,346	46,80	0,11	0,74
202	36	2,584	1,25	0,414	51,60	0,18	1,13
206	34	2,005	1,29	0,276	35,30	0,92	0,50
229	43	2,595	1,33	0,366	48,80	0,45	0,57
231	10	2,599	1,29	0,391	50,00	0,12	0,74
236	21	2,465	1,23	0,407	50,60	0,55	1,25
247	49	2,517	1,28	0,384	49,20	0,79	1,07
260	45	2,734	1,09	0,552	60,00	0,72	0,52
262	35	2,109	1,66	0,128	21,30	0,41	0,89
264	43	2,177	0,99	0,551	54,50	0,13	0,31
266	40	2,206	1,26	0,341	43,00	0,29	1,02
268	42	2,171	1,25	0,340	42,30	0,18	1,04
271	31	2,200	2,01	0,430	8,60	0,18	1,14
275	40	2,183	1,16	0,404	46,70	0,17	1,09
280	15	2,081	1,73	0,970	16,80	0,35	0,93
Скв. 2-75	87	2,310	1,12	0,459	51,5	0,23	0,15
Скв. 2-78	59	2,660	1,00	0,542	59,0	0,23	0,21
Скв. 2-82	48,2	2,500	1,35	0,340	46,0	0,37	0,17
Скв. 2-84	46,8	2,500	1,28	0,381	48,8	0,36	0,17
T-1	31	2,216	1,28	0,330	42,3	0,25	0,94
T-2	58	2,200	1,23	0,359	44,00	0,13	0,13
T-3	29	2,360	1,23	0,389	47,80	0,32	0,70
T-4	113	2,400	1,18	0,431	50,80	0,18	1,35
T-5	23	2,280	1,60	0,187	29,80	0,41	0,89
T-6	9	2,320	1,67	0,167	28,00	0,12	0,53
Черкасский	89	2,316	1,08	0,388	52,01	0,35	0,62
Чапанатинс- кий	153	2,284	1,11	0,401	50,13	0,16	0,30

имеет ту же удельную поверхность, что и украинский палыгорскит.

Статистическим методом при температуре $25 \pm 2^\circ$ для проб размером 125 $\mu\text{к}$, высушенных при 110° , была изучена кинетика поглощения паров воды и бензола при $P/P_s = 1$. Установлено, что рост адсорбции сорбатов во времени для всех образцов одинаков: в начале контакта глин с парами сорбата поглощение рас-

тет быстро, по мере адсорбционного насыщения сорбента количество поглощаемого вещества уменьшается и при наступлении адсорбционного равновесия кривая кинетики сорбции становится параллельной оси времени, причем количество поглощенных паров бензола меньше количества поглощенной воды, что обусловлено главным образом различием адсорбционных взаимодействий глин с молекулами полярных и неполярных веществ.

Скорость установления адсорбционного равновесия в системе сорбент — пары сорбата зависит от пористости образца: адсорбционное равновесие наступает тем быстрее, чем больше величина

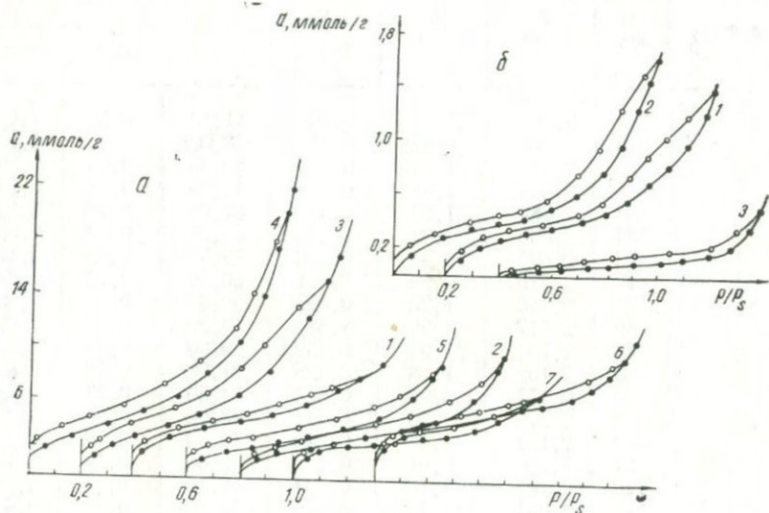


Рис. 18. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров воды (а) и бензола (б) на образцах палыгорскита:

1—Т-4; 2—скв. 2-75; 3—236; 4—247; 5—260; 6—Т-1; 7—чапанатинский.

на пористости. С помощью кинетических данных были определены величины предельных объемов пор (V_s , см³/г) сорбируемых паров воды и бензола (табл. 15). Сопоставляя величины S и V_s в первом приближении, можно заметить, что образец, обладающий развитой удельной поверхностью, имеет и наибольшую статическую активность по парам сорбатов. На этом основании можно утверждать, что адсорбция молекул воды и бензола в данном случае происходит на внешней поверхности глин. Другими словами, высушивание палыгорскита при 110° не освобождает полностью внутренних пор от ранее сорбированных веществ.

Изотермы сорбции паров воды и бензола (рис. 18) на палыгорскитах, как и на других природных минеральных сорбентах [5], имеют S-образный вид. Характерной особенностью этих изотерм является наличие на них петли гистерезиса, простирающейся до очень малых значений давлений паров сорбатов.

По изотермам адсорбции воды и бензола на естественной и гомокатионной палыгорскитовой глине методом БЭТ были рассчитаны емкости монослоя и удельная поверхность глин. По десорбционным ветвям изотерм с применением уравнения Кельвина построены кривые распределения пор. Предположив, что форма пор сложная, с помощью уравнения Комарова [64] вычислили радиус (r , Å) пор (табл. 16). Если для черкасского палыгорскита

Таблица 16

Структурно-сорбционные характеристики палыгорскитов

Образец	S , м ² /г		r , Å		V_s , см ³ /г		a_m , ммоль/г	
	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆
Камышбашинский								
236	243	15	22,2	63,3	0,360	0,063	2,77	0,052
247	236	—	29,6	—	0,468	—	2,70	—
260	188	—	17,2	—	0,216	—	2,15	—
Скв. 2-75	162	84	19,0	26,5	0,360	0,063	2,77	0,052
T-1	288	—	11,2	—	0,216	—	3,28	—
T-4	237	67	12,5	29,5	0,198	0,132	2,73	0,232
Черкасский	371	161	13,0	28,6	0,324	0,308	4,23	0,558
Чапанатинский	135	—	16	—	0,144	—	1,53	—

$a_m = 4,23$ ммоль/г, то для образцов Т-1, Т-4, 236 $a_m = 3,28$, 2,70 и 2,77 ммоль/г соответственно, причем величины a_m , V_s , S по воде больше, чем по бензолу. Это обусловлено различием взаимодействий глин с полярными и неполярными молекулами. Заниженное значение адсорбционной емкости палыгорскитов по бензолу, по-видимому, обусловлено еще и тем, что адсорбционное взаимодействие бензола с палыгорскитом осуществляется через молекулы воды в глине, так как при 130–140° образец полностью не обезвоживается.

По мере уменьшения значений P/P_s наблюдается удаление десорбционной ветви от адсорбционной (рис. 18). Для более чистых образцов (Т-4, 247) максимальное удаление десорбционной кривой наблюдается при $P/P_s \leq 0,05$. Это согласуется с литературными данными [25, 92]. Такой ход адсорбционно-десорбционных кривых характерен для адсорбентов с однородной тонкопористой структурой и эффективными радиусами пор $< 20-30$ Å, что подтверждается распределением объема пор по эффективным радиусам; усредненный размер пор, по Комарову, — 11,2–29,6 Å.

Сорбционная способность палыгорскитовых глин, обладающих развитой удельной поверхностью и пористостью, зависит от наличия микро- и макропористости, молекулярной природы поверхно-

сти, насыщения ее ионами, способными к обмену, прочности связи молекул воды с поверхностью минерала. Десорбция молекул воды из палыгорскитов, как уже отмечалось, при относительно низких температурах затруднена. Это связано, с одной стороны, с малой упругостью паров воды в них, а с другой, — с большой длиной каналов — от 2000 до 8000 Å. Немаловажна и величина радиуса канала. Если учесть, что время десорбции молекул из адсорбентов увеличивается с уменьшением диаметра пор [41], то время выхода молекулы воды из канала палыгорскита (радиус равен 2,7 Å) очень велико.

Таким образом, при температуре десорбции 20° вода из палыгорскита не удаляется и вес высушиваемого образца при малой величине P/P_s (0,02—0,05) практически не стремится к нулю.

Наличие гистерезисной петли на изотермах сорбции бензола на палыгорските в литературе не объясняется. Предполагают, что форма гистерезисной петли зависит от количества и фазового состояния воды в минерале, а также от фазовых переходов, наблюдаемых в самом минерале [25]. Авторы [25] замечают, что палыгорскит, согласно термограмме, испытывает фазовый переход при 95°. Однако потеря воды при температуре до 400° не сопровождается структурными изменениями палыгорскита [39, 92, 145]. Поэтому наличие гистерезисной петли на изотермах бензола на палыгорските при температуре не выше 140° нельзя связывать с фазовым переходом минерала. По-видимому, существенную роль в адсорбции бензола играет вода, остающаяся после термообработки при 140°, причем часть этой воды связана с активными центрами каркаса минерала, сильно поляризована [19] и даже имеет высокую степень диссоциации [153], поэтому она является кислотным центром типа Бренстеда [38]. Взаимодействие этого центра с молекулами адсорбата бензола может быть отнесено к донорно-акцепторному типу.

Таким образом, адсорбция бензола на палыгорските протекает благодаря не только дисперсионным и специфическим взаимодействиям активных центров сорбента и его катиона с молекулами бензола, что свойственно цеолитам [45], но и взаимодействиям молекул бензола с бренстедовскими кислотными центрами глин.

Допустим, что при температуре откачки вода удаляется из цеолитоподобных каналов кристалла палыгорскита и микропоры освобождаются от ранее сорбированных веществ. Аномальное увеличение физической адсорбции бензола, т. е. удаление десорбционной ветви от адсорбционной по мере уменьшения относительных давлений паров сорбата может быть связано с сужением микропор. Молекулы сорбата, прошедшие через сужения, адсорбируются в полостях, а десорбция затруднена из-за соизмеримости размера сужения и молекулы бензола. Связь между адсорбатом и адсорбентом в сужениях больше, чем в полостях. Поэтому десорбция при температуре 20° затруднена. Видимо, явление гисте-

резиса на изотермах бензола на палыгорските объясняется эффектом «активированных проскоков», обнаруженных у углеродных микропористых адсорбентов [38].

В ряде работ [5, 12, 13, 47, 74] исследована осушающая способность природных минеральных сорбентов: опок, опоквидных и бентонитовых глин Узбекистана. Для получения динамики адсорбции паров воды на палыгорскитах на лабораторной установке [111] осушен воздух, увлажненный до насыщения при $25 \pm 2^\circ$. Образцами служили пробы, обладающие при низких значениях P/P_s относительно высокой адсорбционной активностью по воде. Скорость потока воздуха — 1,5 л/мин; расход осушителя в среднем в 15 раз больше диаметра сорбера. Температура росы увлажненного воздуха равна $+24^\circ$. После пропускания этого воздуха через гранулы (2—5 мм) образцов Т-4, Т-1, скв. 2-75, а также черкасского палыгорскита, высушенного при 200° , точка росы стала равной -10 , -22 , -16 , -22° соответственно.

По осушающей способности эти пробы располагаются в следующий ряд: черкасский \geq Т-1 > скв. 2-75 > Т-4, причем, этот ряд согласуется с рядом адсорбционной активности проб по воде при $P/P_s = 0,2$.

Таким образом, палыгорскиты Камышбаша при высокой статической активности по воде являются хорошими агентами для осушки газа, что представляет интерес для газовой промышленности Узбекистана.

После удаления воды из газового (природного) потока газоконденсат поглощается рядом естественных адсорбентов — глин [47]. При этом азкамарский серый, белый, огланлынский бентониты, лянгарский нонтронит, силурийская красная, галлуазитовая розовая глины и опоки Чапанаты и Кермине поглощают 7,68; 8,01; 15,52; 5,27; 13,25; 17,60; 10,00; 9,82 г конденсата соответственно на 100 г адсорбента.

Газоконденсаты весьма разнообразны по углеводородному составу [114]. Поэтому определению адсорбционной активности твердых осушителей по углеводородам, входящим в состав природного газа, изучению теплоты адсорбции органических веществ на них уделяется особое внимание [1, 21, 132]. В табл. 17 приведены теплоты адсорбции на палыгорскитах паров углеводородов: циклогексана, н. гексана, н. гептана, н. октана и н. нонана. Измерения теплоты адсорбции проводили методом газо-адсорбционной хроматографии [62] с использованием хроматографа ЛХМ-7А с детектором-катарометром. Адсорбент фракции размером 0,20—0,50 мм загружали в колонку $100 \times 0,4$ см. При 180° в течение 4—5 час. пропускали гелий (газ-носитель) для удаления из образца адсорбированной воды. Интервал рабочих температур колонки составлял $150—290^\circ$. Пробу адсорбата с объемом 0,03 мл вводили микрошприцом.

Анализ приведенных в табл. 17 данных показывает, что теплоты адсорбции н. алканов на палыгорскитах с ростом числа

углеродных атомов (n) в адсорбате увеличивается от 12 до 20 ккал/моль, причем эта зависимость имеет линейный характер (рис. 19). Угловым коэффициентом $\frac{\Delta Q_0}{\Delta n}$ графической зависимости Q_0 от n указывает на родство сорбента к сорбату. В данном случае эта величина примерно постоянна и равна 2 ккал/моль на одну CH_2 -группу. Другими словами, инкремент теплоты адсорбции ($Q_0^{n_i+1} - Q_0^{n_i}$) — увеличение теплоты адсорбции с ростом CH_2 -группы — для всех образцов постоянен. Найденная таким образом величина совпадает со значением инкремента теплоты адсорбции нормальных углеводородов на черкасском

Таблица 17

Теплота адсорбции углеводородов на палыгорскитовых глинах

Число атомов углерода в молекуле адсорбата	Адсорбат	Молекулярный вес адсорбата	Температура кипения адсорбата, °С	Теплота адсорбции палыгорскита, ккал/моль					
				черкасского	камышбашинского				
					скв. 2-75	Т-4	Т-1	247	скв. 2-84
6	Циклогексан	84,2	81	12,0	13,0	11,8	10,8	10,3	10,6
6	н. Гексан	86,2	69,0	14,1	15,3	13,7	11,9	10,8	10,9
7	н. Гептан	100,2	79,1	16,2	16,6	15,4	14,5	14,3	13,8
8	н. Октан	114,0	125,7	18,0	18,2	17,2	16,2	16,1	16,4
9	н. Нонан	128,0	150,0	19,2	20,0	18,6	18,3	17,9	18,1

палыгорските [21]. Можно заключить, что адсорбционный процесс между нормальными алканами и палыгорскитами описывается общим механизмом, не зависящим в данном случае от вида адсорбента, хотя они взяты из различных месторождений. Следовательно, влияние присутствующих в пробах примесей на адсорбционный процесс, протекающий благодаря дисперсионным и специфическим взаимодействиям молекул углеводорода с каркасом палыгорскита, незначительно.

Искусственные смеси н. алканов (C_6 — C_9) хорошо разделяются палыгорскитами при температуре 220° (рис. 20). На хроматограммах появляются четкие пики отдельных индивидуальных углеводородов. На палыгорските Чапанаты хорошо разделяется смесь легких углеводородных газов [59], а на черкасском палыгорските — газовые смеси воздух (без водяного пара и CO_2) — метан, а также воздух — метан — этан — пропан [105].

Таким образом, специфические особенности структуры палыгорскита позволяют разделить газовые смеси при подборе соответствующих условий.

В табл. 18 приведены значения динамической емкости палыгорскитовых глин по нефтенным кислотам и смолам. Адсорбцию

нафтеновых кислот с кислотным числом 240—250 мг КОН/100, растворимых в циклогексане, изучали в динамических условиях на хроматографической колонке, заполненной глиной (10 г) с размером зерен 1—0,25 мм, высушенной при 105°C. Остаточную концентрацию нафтеновых кислот в циклогексане определяли криоскопически — по разности температуры замерзания раствора нафтеновых кислот в циклогексане до и после адсорбции.

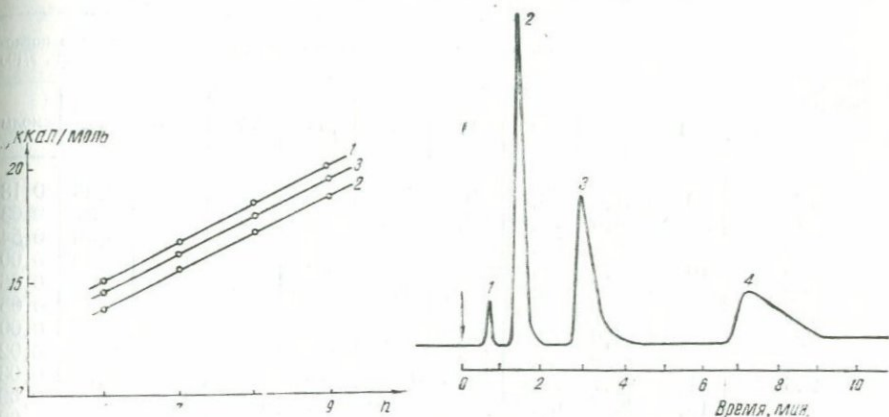


Рис. 19. Зависимость теплоты адсорбции *n*-алканов на образцах палыгорскита от числа атомов углерода *n*:

1—скв. 2-75; 2—обр. Т-4. 3—черкасский.

Рис. 20. Хроматограмма смеси *n*-алканов на колонке 100×0,4 см с палыгорскитом (обр. скв. 2-75) при 220°C (скорость газа-носителя—гелия—40 мл/мин):

1—гексан; 2—гептан; 3—октан; 4—нонан.

Динамическую емкость сорбентов определяли по формуле, предложенной в [110], —

$$A = \frac{t_3 - t_2}{t_1 - t_2} 100\%,$$

где *A* — молярный процент адсорбированного компонента;
*t*₁ — температура кристаллизации исходного циклогексана;
*t*₂ и *t*₃ — температура кристаллизации раствора компонента в циклогексане до и после адсорбции соответственно.

Молярные проценты пересчитывали на весовые содержания (*P*) адсорбированного компонента:

$$P = \frac{\frac{AM}{100}}{\left(1 - \frac{A}{100} 84,16 + \frac{AM}{100}\right)} 100\%$$

(*M* — молекулярный вес (450) растворенного в циклогексане вещества).

При определении динамической адсорбции по высокомолекулярным компонентам нефти (смола) адсорбцию из их циклогексанового раствора проводили также в динамических условиях до

Таблица 18

Динамическая емкость палыгорскитовых глин по нафтеновым кислотам

Лабораторный номер образца	Выход нафтеновых кислот по циклам, %								Сумма поглощенных, г/100	
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	нафтеновой кислоты	смолы
168	0	51,5	73,5	100	—	—	—	—	2,38	0,18
177	50,9	75,5	75,5	89,0	90,0	100	—	—	2,37	0,03
193	0	51,5	33,5	100	—	—	—	—	3,46	0,54
199	70,0	83,0	89,0	100	—	—	—	—	1,50	0,00
202	32,0	67,4	75,6	75,6	100	—	—	—	2,92	0,06
206	19,0	51,7	73,0	100	—	—	—	—	3,13	0,05
229	46,0	65,0	73,0	73,0	84,0	100	—	—	3,18	0,00
231	51,0	70,0	75,4	79,0	100	—	—	—	2,49	0,02
236	51,2	73,7	73,7	84,0	100	—	—	—	2,35	0,03
247	19,0	49,7	63,0	70,0	79,0	79,0	83,0	100	6,03	0,09
360	6,0	46,0	51,8	70,0	79,0	100	—	—	4,96	0,09
262	19,0	79,0	83,0	89,0	100	—	—	—	2,60	0,07
264	10,0	51,3	63,0	59,0	89,0	89,0	100	—	4,37	0,06
266	20,0	58,0	70,0	73,0	73,0	92,0	100	—	4,24	0,04
268	12,0	56,0	83,0	89,0	100	—	—	—	3,20	0,02
271	15,0	63,0	79,0	79,0	89,0	90,1	96,5	100	3,79	0,16
275	15,0	70,0	79,0	83,0	100	—	—	—	3,06	0,06
280	47,6	66,4	89,0	100	—	—	—	—	1,94	0,01
T-1	20,0	58,0	75,5	83,0	89,0	100	—	—	3,47	0,08
T-2	46,0	67,6	79,0	83,0	83,0	100	—	—	3,03	0,24
T-3	46,0	63,0	63,0	79,0	100	—	—	—	2,24	0,28
T-1	28,0	63,0	73,3	78,0	78,0	83,2	89,5	100	6,36	0,60
T-5	34,0	70,0	79,0	79,0	83,0	90,0	100	—	3,30	0,48
T-6	46,0	67,5	67,5	74,6	83,1	90,0	100	—	3,41	0,16
Скв. 2-75	15,0	41,0	63,5	85,4	100	—	—	—	3,90	0,17
Скв. С-78	4,0	55,0	64,0	74,0	100	—	—	—	4,06	0,18
Скв. 2-82	15,0	47,2	74,0	83,0	83,0	100	—	—	3,85	0,11
Скв. 2-84	15,0	55,0	74,0	74,0	100	—	—	—	3,64	0,14
Черкасский	0	0	0	32,0	70,0	79,0	100	—	8,36	0,64
Чаланатинский	5,4	51,0	63,0	79,0	89,0	100	—	—	4,25	0,38

проскока, т. е. до выхода из колонки слабо-желтого раствора. Количество поглощенного сорбата (г/100) находили как отношение произведения концентрации исходного раствора (%) на объем элюата (мл) к навеске сорбента в колонке (г).

Динамическая активность исходных глин, высушенных до постоянного веса при 160—170°, по смолам колеблется от 0 (обр. 196) до 0,60% (обр. Т-4) и приближается к динамической емкости черкасского палыгорскита (0,64%). Аналогичная картина на-

блюдается и для динамической активности по нефтяным кислотам. Так, адсорбционная активность пробы Т-4 равна 6,36%, что на 30% ниже емкости черкасского палыгорскита. Суммарная динамическая емкость для образцов, взятых из скважины 2, уменьшается с увеличением глубины апробированной мощности глины.

Учитывая коллоидно-химические свойства палыгорскитов, определяли пластическую прочность глинистых суспензий и паст и другие их структурно-химические константы, а также величину седиментационного объема полидисперсных суспензий. Суспензии были приготовлены методом пластифицирования [61].

Пластическую прочность концентрированных суспензий образцов измеряли с помощью конического пластометра [7]. Установлено, что кривые $P_m - C$ для проб располагаются неодинаково, смещаясь друг относительно друга по оси концентрации. Увеличение концентрации способствовало повышению пластической прочности P_m .

Концентрация суспензии, не расслаивающейся в течение суток, зависит от вида проб и колеблется в пределах 62—70%. Так, для образцов Т-1, Т-2, Т-3, Т-4, Т-5, скв. 2-75, скв. 2-78 величина этой концентрации равна 68, 67, 68, 67, 62, 67, 70% соответственно; значения P_m для них составляют 0,59; 1,05; 0,52; 1,08; 0,72; 2,13; 1,02 кг/см² соответственно.

Ф. Д. Овчаренко [91] отмечает, что зависимость $P_m - C$ может быть описана полулогарифмическим уравнением прямой линии. Тангенс угла наклона линейной зависимости $\lg P_m$ от C составляет показатель пластичности проб (n), умноженный на основание натурального логарифма. Считается, что для глин, обладающих большой пластичностью, $n < 0,35$ и, наоборот, для проб, суспензии которых обладают низкой прочностью, $n > 0,35$. Для проб Т-1, Т-3, Т-4, Т-5, скв. 2-78 $n < 0,35$ (0,10; 0,26; 0,27; 0,22; 0,25), а для проб Т-2, скв. 2-75 $n > 0,35$ (0,37; 0,42).

Приведем значения и найденные по [6] величины седиментационного объема осадка полидисперсной суспензии (1 г измельченной и высушенной при 105° глины в 15 мл жидкости) в воде и бензоле:

Образец	Объем осадка в		β
	воде	бензоле	
168	150	20	7,5
177	25	20	1,3
193	90	50	1,8
202	110	30	3,60
206	256	37	4,8
229	282	33	7,9
231	160	14	11,5
236	270	10	27,0
247	206	11	18,7
262	44	27	1,6
264	125	50	0,5
266	121	10	12,1

	268	105	25	4,0
	271	115	20	5,7
	275	157	40	3,9
	280	94	33	3,0
Скв. 2-75		65	67	0,9
Скв. 2-78		69	58	1,2
Скв. 2-82		50,0	50,0	1,0
Скв. 2-84		42	44	0,9
T-1		113	50	2,2
T-2		140	40	3,5
T-3		144	33	4,3
T-4		125	50	2,5
T-5		219	37	5,9
T-6		70	10	7,0
Черкасский		28	50	0,5
Чапанатинский		117	40	2,9

Величина $\frac{V_2 - V_1}{V_1} 100\%$, для водных суспензий в 2—10 раз больше, чем для полидисперсных суспензий в бензоле. Такое явление обусловлено, по-видимому, двумя факторами.

1. Слой воды, удерживаемый на поверхности частиц глины через водородные связи, имеет одностороннюю ориентацию диполей молекулы воды, что приводит к дальнейшему их наслаиванию до распространения влияния силовых полей частиц твердого тела. Такая ориентация молекул (диполей) воды на двух одинаковых поверхностях частиц приводит к отталкиванию их друг от друга, с увеличением которого агрегаты глинистых частиц распадаются, в результате чего степень дисперсности глинистых образцов увеличивается. Молекулы бензола, которые, как и молекулы воды, на поверхности глинистых частиц удерживаются водородными, но относительно слабыми связями между активными центрами частиц сорбентов и активной частью молекулы, не в состоянии наслаиваться на поверхность сорбента хотя бы в пределах распространения силовых полей сорбента, следовательно, не диспергируют агрегаты глин.

2. В образцах имеются глинистые минералы монтмориллонитовой группы, для которых характерно истинное набухание — увеличение объема образца в результате расширения кристалла по направлению оси *c*, обусловленного проникновением молекул воды в межплоскостное пространство кристаллической решетки алюмосиликатов со слоистой структурой.

Если учесть, что частицы монтмориллонитовой глины, особенно их натриевые формы, легко распадаются под влиянием расклинивающего давления воды и межплоскостное пространство их увеличивается до бесконечности в процессе набухания, то отношение величин набухания проб в воде к величинам их набухания в бензоле, т. е.

$$\beta = \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} 100 \right)_{\text{H}_2\text{O}} : \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} 100 \right)_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

будет тем больше, чем больше содержание монтмориллонита в образцах. Эта величина для глин Камышбаши меняется в сильном диапазоне: от 0,5 (обр. 264) до 27,0 (обр. 236), а для чапанатинской глины она равна 2,9. Для образцов скв. 2-84, скв. 2-75, $264 \beta < 1$, что характерно для черкасского палыгорскита.

Устойчивость разбавленной суспензии образцов палыгорскитовой глины (табл. 19) характеризуется повышением значения пластической прочности, определяемой по методу Вейлера — Ребиндера [85], наибольшей пластической вязкостью, большим периодом

Таблица 19

Структурно-механические константы и характеристики суспензий палыгорскитовых глин

Образец	дн/см^2				$\tau_{11} \cdot 10^{-3}, \text{ лз}$	$\theta_1, \text{ сек.}$	λ	$\frac{P_{k1} \cdot 10^4}{\tau_{11}}, \text{ сек.}^{-1}$	дн/см^2		K_y	Структурно-механич. тип
	$E_1 \cdot 10^{-3}$	$E_2 \cdot 10^{-3}$	$E \cdot 10^{-3}$	$P_{k1} \cdot 10^{-2}$					$E_g \cdot 10^{-2}$	$P_m \cdot 10^{-3}$		
Т-2	10,5	8,7	4,76	0,50	242	5080	0,55	0,021	40,3	0,312	0,91	I
Т-3	33,3	83,3	23,8	0,25	363	1530	0,286	0,007	200,0	0,33	1,15	III
Т-4	22,0	25,0	11,7	0,25	313	2680	0,47	0,008	85,9	0,288	0,91	0
Скв. 2-75	37,5	13,0	9,82	0,70	263	2680	0,739	0,027	73,0	0,207	0,49	II

Примечание: E_1 — условно-мгновенный модуль упругости; E — равновесный модуль; E_2 — модуль эластической деформации; P_{k1} — условный статический предел текучести; τ_{11} — наибольшая вязкость (шведовская); λ — коэффициент эластичности; P_{k1}/τ_{11} — пластичность (по Воляровичу); θ_1 — период истинной релаксации; E_g — условный модуль деформации. K_y — коэффициент устойчивости коагуляционной структуры.

истинной релаксации, повышенным условным модулем деформации, пониженными эластичностью и пластичностью, устанавливаемыми с помощью прибора, собранного по схеме из работы [95], причем изменение структурно-механических параметров суспензии глин Камышбаши* аналогично изменению этих свойств для палыгорскитовых глин Черкасского месторождения.

Развитие быстрых эластических деформаций свидетельствует о повышении устойчивости суспензии палыгорскита. Согласно классификации С. П. Ничипоренко [90], суспензии отличаются друг от друга по структурно-механическим свойствам. Так, суспензия образца Т-2 относится к первому, Т-3 — к третьему, Т-4 — к нулевому, скв. 2-75 — ко второму структурно-механическим типам (рис. 21).

* Структурообразование в разбавленных суспензиях палыгорскита с добавками и без них и снятие физико-механической константы системы глина — вода было проведено И. К. Сатаевым.

баши совершенно не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к буровым растворам [98].

Таким образом, суспензии глин Камышбаши имеют структуру и относятся, как это свойственно глинистым суспензиям [29], к связно-дисперсным тиксотропно обратимым коагуляционным структурам. Степень коагуляции суспензии глин зависит в этом случае от естественного состояния образца. Можно направленно действовать на прочность названной структуры, степень оструктуренности системы, следовательно, и на свойства глинистого раствора введением в систему веществ, которые в зависимости от вида и дозы действуют на частицы глины как пептизаторы, коагуляторы и стабилизаторы [5, 67, 91, 92, 95, 98].

Добавление 0,5% полиэлектролита К-4 к водным суспензиям палыгорскита существенно изменяет реологические и другие структурно-механические свойства системы глина — вода (табл. 20—22). Так, для образца Т-2 увеличиваются значения модулей сдвига E , E_1 , E_2 , условного статистического предела текучести P_{k_1} , наибольшей пластической вязкости η_1 , статической пластичности P_{k_1}/η_1 и условного модуля деформации E_ε , а значения периода истинной релаксации θ_1 и величины эластичности λ наоборот уменьшаются. После обработки палыгорскитовой глины 0,5%-ным полиэлектролитом К-4 значения E , E_1 , E_2 , η , λ уменьшаются, а P_{k_1} , θ_1 , P_{k_1}/η_1 , E_ε — повышаются.

Пластическая прочность суспензии палыгорскитовых глин почти у всех образцов, стабилизированных К-4, увеличивается. Наблюдается резкое снижение условного модуля деформации (E_ε)

Таблица 20

суспензий палыгорскитовых глин

T_{200}^{100} сек.	γ , г/см ³	СО, %	V_{30} , см ³	рН	T_K , мм	Фильтрационные	
						СНС (мг/см ³) через	
						1 мин.	10 мин.
4,7	1,22	29,0	60	7,0	6,0	42,94	42,15
4,4	1,21	24,0	>100	7,0	6,0	14,18	35,06
5,0	1,14	5,0	>100	7,0	4,0	41,37	53,58
5,0	1,18	7,0	40	7,0	3,0	49,25	52,02

СО — суточный отстой; V_{30} — водоотдача на ВМ-6; T_K — толщина глинистой корки неразрушенной структуры; γ_m^x — наименьшая пластическая вязкость; P_{k_1} — разрушения; СНС — статическое напряжение сдвига.

и увеличение коэффициента устойчивости (K_y). Следовательно, полиэлектролит К-4 стабилизирует суспензии образцов палыгор-

скитовой глины. При этом значительно повышается устойчивость коагуляционных структур. Суспензии образцов Т-3 и скв. 2-75 из второго и третьего структурно-механических типов переходят в нулевой, а суспензии образца Т-2 из первого типа переходят в

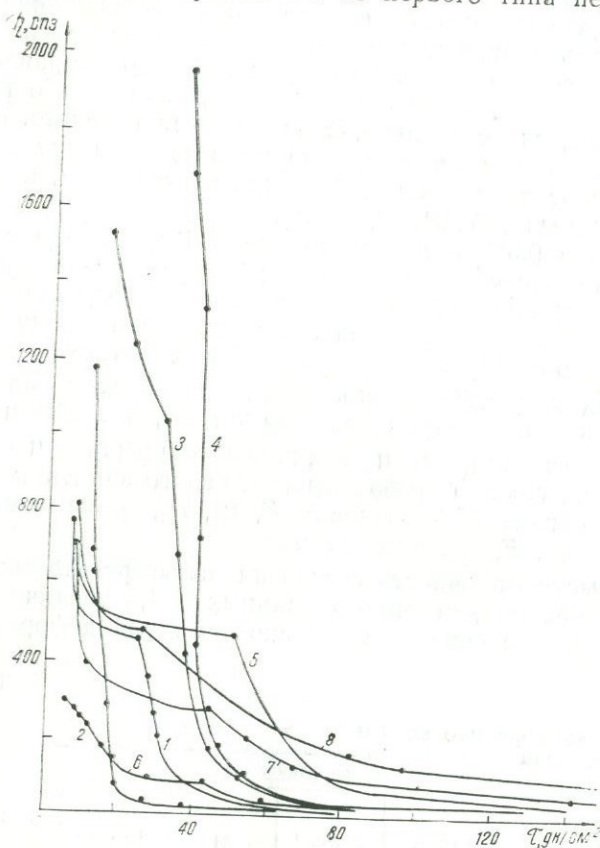


Рис. 22. Зависимость эффективной вязкости суспензии палыгорскитовых глин от напряжения сдвига. (Обозначения те же, что и на рис. 21).

третий. У суспензии образца Т-4 структурно-механический тип не изменяется (см. рис. 22).

Водоотдача уменьшается от 32,5 до 6,0—6,5 см³ за 30 мин. и образуется тонкая глинистая корка (около 1,0 мм). Условная вязкость по СПВ-5 увеличивается, предельное статическое напряжение сдвига достигает наименьшего значения и колеблется в пределах 5—10 мг/см². Суточный отстой суспензии образца скв. 2-75 после обработки полимером К-4 уменьшается до нуля.

Как видно из рис. 22, плато на кривых η — τ у обработанных К-4 суспензий глин увеличивается примерно в 2 раза по длине по

Структурно-механические константы и характеристики суспензий палыгорскитовых глин, стабилизированных 0,5%-ным полиэлектролитом К-4*

Образец	$E_1 \cdot 10^{-3}$	$E_2 \cdot 10^{-3}$	$E \cdot 10^{-3}$	$P_{k_1} \cdot 10^{-2}$	$\eta \cdot 10^{-5}$	θ_1	λ	$\frac{P_{k_1}}{\eta_1} \cdot 10^4$	$E_g \cdot 10^{-2}$	$P_m \cdot 10^{-3}$	K_y	Структурно-механический тип
Т-2	20,0	100,0	16,7	1,25	250	1490	0,167	0,05	105,0	2,22	1,24	III
Т-3	4,0	21,4	3,37	0,50	100	2980	0,158	0,05	30,1	0,289	1,88	0
Т-4	3,1	12,5	2,49	1,1	180	7230	0,199	0,062	21,50	0,267	1,74	0
Скв. 2-75	1,44	5,83	1,15	1,0	138	12000	0,198	0,073	107,0	0,222	1,88	0

* Обозначения и единицы измерения те же, что и в табл. 1^а.

Таблица 22

Реологические и фильтрационные свойства суспензий палыгорскитовых глин, стабилизированных 0,5%-ным полиэлектролитом К-4*

Образец	Реологические						Фильтрационные							
	τ_0	τ_m^x	τ_m	P_{k_2}	П	ψ	T_{100}^{200}	τ_1	СО	V_{30}	рН	T_k	СНС через	
													1 мин.	10 мин.
Т-2	93,6	1,13	2,61	48,0	42,5	35,9	11,1	1,24	9,0	26,0	8,0	3,2	29,16	17,73
Т-3	38,5	1,83	1,83	38,75	37,6	21,1	10,3	1,20	12,0	6,0	8,0	<1	2,36	3,15
Т-4	49,85	0,84	2,65	13,77	16,4	18,8	20,3	1,12	4,0	6,0	8,0	<1	11,03	13,4
Скв. 2-75	57,75	1,23	1,92	47,1	38,3	30,1	27,7	1,16	0	6,5	8,0	<1	5,51	5,91

* Обозначения и единицы измерения те же, что и в табл. 20.

сравнению с длиной плато на этих кривых у необработанных суспензий. Это свидетельствует об увеличении прочности сцепления частиц твердой фазы полидисперсной системы в присутствии полиэлектролита.

Влияние электролитов на стабильность полидисперсной суспензии палыгорскитов изучали на примере электролитов, отличающихся как по катионному, так и по анионному составу. Как видно из данных табл. 23, величина объема осадка полидисперсной суспензии в зависимости от вида и концентрации электролитов меняется (объем осадка в растворах солей всегда больше, чем в воде) — увеличивается с повышением концентрации электролита.

Таблица 23

Седиментационный объем палыгорскита (обр. Т-4)
в растворах электролита, %

Электролит	Концентрация электролита, моль/л						
	0,001	0,005	0,01	0,05	1,1	0,5	1,0
HCl	90	115	110	100	110	90	170
NaCl	155	160	165	170	180	135	140
HNO ₃	150	165	170	170	180	200	240
NaNO ₃	140	145	145	190	170	160	160
Na ₂ SO ₄	150	170	185	210	210	165	160
Na ₃ PO ₄	140	150	240	340	260	160	140
Ca(NO ₃) ₂	150	150	150	150	150	160	160
Al(NO ₃) ₃	150	150	150	110	90	110	100

Исключение составляет азотнокислый алюминий. В соляной кислоте объем осадка меньше, чем в воде. Катионы по влиянию на величины объема осадка суспензии, содержащей 1 моль/л электролита, располагаются в ряд $H^{1+} > Al^{3+} > Ca^{2+} \geq Na^{1+}$, а анионы — в $Cl^{1-} < NO_3^{1-} < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$.

Влияние анионов на величину седиментационного объема полидисперсной суспензии глин хорошо объясняется энергией водородных связей анионов с молекулами воды. Чем больше эта энергия (энергия более прочной Н-связи анионов Cl^{1-} , NO_3^{1-} , SO_4^{2-} и PO_4^{3-} с молекулами воды равна 4,0—4,2; 4,0—4,4; 7,4—8,2; 8,6—9,0 ккал/связь соответственно), тем больше толщина сольватного слоя у анионов, что не безразлично при изменении толщины адсорбционного слоя на поверхности глинистых частиц, и это, по-видимому, определяет величину седиментационного объема осадка.

Таким образом, под влиянием электролитов происходят процессы, благодаря которым объем осадка полидисперсной суспензии глин увеличивается. Исследования показали, что полиэлектролит К-4 повышает устойчивость суспензии глин против действия

электролитов. Свойства суспензий образцов палыгорскитовой глины, стабилизированных 0,5%-ным полимером К-4, после добавки 10%-ной NaCl изменяются следующим образом: условная вязкость по СПВ увеличивается от 10,3 до 44,9 сек., водоотдача за 30 мин. — от 6 до 18 мл, статическое напряжение сдвига за 1 и 10 мин. — от 2,36 до 37,82 и от 3,15 до 54,37 мг/см². В этом случае удельный вес суспензии остается постоянным ($\gamma = 1,2 \text{ г/см}^3$).

На основании изложенного выше можно заключить, что суспензии палыгорскитов Камышбаши по некоторым коллоидно-химическим свойствам не удовлетворяют требованиям [141], предъявляемым к буровым растворам. Применение этих глин возможно лишь после обработки их водных суспензий полиэлектролитами.

§ 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

Установление термостабильности цеолитов позволяет определить срок их службы и температуру регенерации.

Термостабильность цеолитов определяется на основании термографических, термогравиметрических и рентгенографических исследований. Цеолиты отличаются друг от друга по термостабильности и относятся к разным типам по классификации И. А. Белличко [17], причем образцы цеолитов, относящиеся к одинаковым генетическим и минералогическим типам (например клиноптилолит, натролит), отличаются друг от друга по термостабильности в зависимости от региона и вида проб даже из одного месторождения.

На кривой ДТА натролита обнаруживается эндоэффект, связанный с удалением цеолитной воды. В отличие от других цеолитов вода из натролита выделяется в одну стадию и только после нагревания до сравнительно высоких температур (от 200 до 400°) [50]. В интервале между 400 и 600° образуется новая фаза, называемая метанатролитом [143].

Таким образом, термообработкой при температуре до 400° могут быть получены образцы натролита, содержание цеолитной воды в которых с повышением температуры уменьшается. Следовательно, если вновь будут поглощены пары воды, ее молекулы займут освобожденные при термообработке объемы.

Так как образцы природного цеолита — натролита, взятого из различных месторождений, могут отличаться по катионному составу и по содержанию других примесей, эндоэффект при 400° может быть смещен в сторону уменьшения или увеличения температур; форма эндоэффекта при этом также меняется. Для изученных образцов натролита обнаружено, что смещение температуры эндоэффекта составляет 150°; это согласуется с данными работы [73]. Дегидратация натролита из различных месторождений происходит в интервале 300—450°, причем выделяемая вода ведет себя частично как цеолитная, частично как кристаллогидратная.

Клиноптилолит в отличие от натролита более термостабилен [131] и его, по классификации И. А. Белицкого [17], можно отнести к термоустойчивым цеолитам. Клиноптилолиты Узбекистана характеризуются эндоэффектом при 200°, появление которого связано с удалением цеолитной воды. Второй эндоэффект наблюдается при температуре ~700°. Разница в термической стойкости этих цеолитов объясняется различным содержанием Al_2O_3 в образцах. Цеолиты тем устойчивее, чем выше в них молярное соотношение $SiO_2:Al_2O_3$. Клиноптилолит (соотношение — 8÷10) устойчивее натролита (2,8—3,0), что обусловлено удалением воды из образовавшейся аморфной фазы [131].

Согласно рентгенографическим исследованиям образцов цеолитов, нагретых в интервале 100—800° с промежутком 100°, удале-

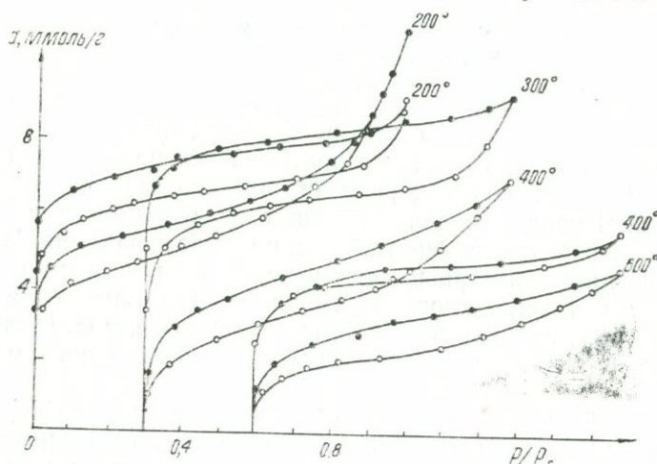


Рис. 23. Изотермы адсорбции (○) и десорбции (●) паров воды на клиноптилолитах и натролитах, нагретых при различной температуре.

ние цеолитной воды при температуре первого эндоэффекта не приводит к существенному изменению структуры образцов. Выделение же воды из цеолитов при высоких температурах сопровождается изменением (разрушением) их структуры.

Влияние температуры на адсорбционные свойства цеолитов изучали на примере сорбции паров воды. Термообработку цеолитов при 200° проводили непосредственно в вакуумно-сорбционной установке, а образцы, нагретые при 300, 400 и 600° в воздухе, были подвергнуты дополнительной термообработке в вакуумной установке при температуре около 200°. Все изотермы имеют S-образный вид и характеризуются крутым подъемом в области малых P/P_s , что характерно для микропористых адсорбентов (рис. 23). Согласно рис. 23 натролит по сравнению с клиноптилолитом при одних и тех же условиях обработки обладает относительно меньшей адсорбционной активностью.

Увеличение адсорбции при $P/P_s > 0,4$ и существование петли гистерезиса во всех изотермах, по-видимому, можно объяснить образованием капиллярно конденсированной воды во вторичных порах и сорбцией в основном на глинистых минералах, всегда присутствующих (в небольшом количестве) в природных цеолитах в виде примеси. Петли гистерезиса на изотермах простираются вплоть до низких относительных давлений. Наиболее широкая петля наблюдается на изотермах натролита, прогретого при 400° , а у клиноптилолита — при 300° . Это, вероятно, объясняется различной подвижностью молекул, оставшейся при термообработке цеолитной воды.

Таблица 24

Структурно-сорбционные характеристики термообработанных цеолитов

Температура активации, $^\circ\text{C}$	Адсорбция, ммоль/г		Адсорбционный объем, см ³ /г			K, %	S, м ² /г
	a	a ₀	W	W ₀	W _s		
Клиноптилолит (Кермине, обр. Т-III)							
200	5,3	6,3	0,099	0,113	0,160	71	364
300	5,3	6,1	0,095	0,109	0,157	70	396
400	3,7	4,1	0,066	0,073	0,099	74	208
Натролит (Бельтау)							
200	4,0	5,0	0,072	0,090	0,190	47	290
400	2,0	3,3	0,036	0,059	0,122	48	180
600	1,7	2,2	0,030	0,039	0,082	48	143

Структурно-сорбционные характеристики, вычисленные с помощью изотерм сорбции воды, зависят от температуры обработки (табл. 24). Наибольший объем сорбционного пространства (W_0) характерен для образцов, обработанных при 200° . Повышение температуры обработки цеолитов привело к уменьшению величины W_0 , рассматриваемой как объем микропор, что обусловлено, видимо, разрушением структуры цеолитов. Эта закономерность подтверждается результатами рентгенографических исследований.

Предельный объем сорбционного пространства W_s (при $P/P_s=1$) термообработанных при 200° образцов клиноптилолита и натролита равен 0,160 и 0,190 см³/г соответственно, повышение температуры обработки приводит к уменьшению W_s для обоих цеолитов. Доля объема микропор от общего объема пор, характеризующая константой K, постоянна в изученном интервале температур и составляет в среднем для клиноптилолита 70, для натролита — 48%. Постоянство этого показателя для цеолитов при термообработке указывает на пропорциональное изменение объемов W_0 и W_s .

§ 4. СВОЙСТВА ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПАЛЫГОРСКИТОВЫХ ГЛИН

Термообработке подвергали образцы палыгорскита Камышбаши при 100, 200, 300, 400, 500, 700 и 800° с интервалом в 100°. Такой широкий интервал температуры обуславливается технологией получения глинопорошков. Данные определения удельной поверхности по тепловой десорбции азота показали, что величина S до 400° примерно постоянна (111 м²/г — для исходного Т-4, 102 м²/г — для образца, нагретого при 400°); при более высокой температуре величина удельной поверхности глин падает (69 м²/г — при 500°, 21 м²/г — при 800°). Значение суммарного

Таблица 25

Влияние температуры на структурно-сорбционные свойства палыгорскита Камышбаши (обр. Т-4)

Температура обработки, °С	Адсорбционная емкость по нафтеновым кислотам, %	Емкость монослоя по воде	Предельная адсорбция по воде	Удельная поверхность по воде, м ² /г	Предельный сорбционный объем по воде	Суммарный объем пор
100	4,96	2,73	11,0	237,4	0,198	0,360
200	7,68	2,10	10,0	184,4	0,188	0,364
300	—	—	—	—	—	0,380
400	7,03	—	—	—	—	0,405
500	4,56	0,833	8,8	73,0	0,158	0,445
600	—	—	—	—	—	0,450
700	2,50	—	—	—	—	0,470
800	2,38	0,429	2,7	37,6	0,0486	0,485

объема пор (V_{Σ}) меняется при этом в обратном направлении (табл. 25): при обработке глины до 400° величина V_{Σ} примерно постоянна, а затем повышается. Следовало бы ожидать увеличения динамической емкости по высокомолекулярным веществам, например, по нафтеновым кислотам. Однако динамическая активность палыгорскита по нафтеновым кислотам с кислотным числом 225 мл КОН/100 при адсорбции их из циклогексановых растворов при температуре обработки до 200° увеличивается примерно в два раза. При повышении температуры нагрева до 400° активность стабилизируется, а подъем температуры активации до 800° приводит к ее падению примерно в три раза. Такой характер изменения V_{Σ} и A , по-видимому, обусловлен тем, что увеличение суммарного объема пор не сопровождается повышением числа активных центров на поверхности палыгорскита при термообработке, способных вступать в адсорбционное взаимодействие с функциональными группами нафтеновых кислот. Исходя из геометрии молекул сорбата, можно заключить, что нафтеновые кис-

лоты концентрируются только на внешней поверхности частиц сорбента. Тогда есть основание считать, что эта поверхность, являющаяся рабочей для органических кислот, изменяется симбатно динамической активности сорбента с температурой его активации.

Представляет интерес изучение изменения общей поверхности палыгорскитовых глин при их активации в широком интервале температур. С этой целью была исследована адсорбция паров воды, размеры молекулы которой соизмеримы с размером цеолитного канала кристалла палыгорскита. Изотермы адсорбции воды на образце Т-4, подвергнутом термообработке при различных температурах, приведены на рис. 24. Все изотермы по классификации Брунауэра относятся ко второму типу. Изменение величин предельных сорбционных объемов, определенных по этим изотермам,

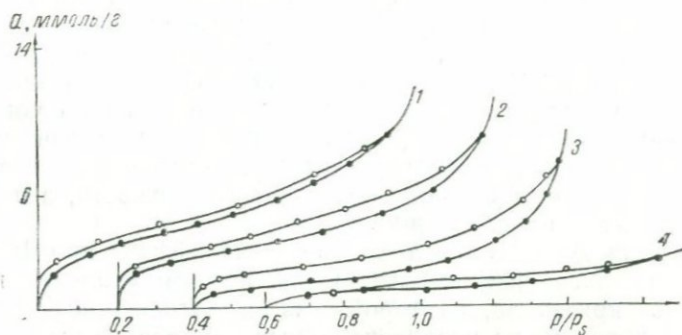


Рис. 24. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров воды на термоактивированных образцах палыгорскита (обр. Т-4):

1—140°; 2—200; 3—500; 4—800°.

показывает, что термообработка палыгорскита до 400° не приводит к существенным изменениям образца. Далее V_s для образцов, термообработанных при температуре от 400 до 800°, уменьшается (табл. 25). Гистерезисные петли, наблюдаемые на всех изотермах, существуют до низких значений P/P_s , увеличиваясь в размере до 500°, а выше резко суживаются. Начало гистерезисной петли для образцов, обработанных при температуре выше 500°, смещается в сторону роста P/P_s , причем anomальное расширение петли гистерезиса в первом случае объясняется изменением плотности упаковки частичек палыгорскита в пачках в зависимости от количества сорбированной воды и частичным межкристаллическим набуханием, а во втором—процессом дегидратации при термоактивации [93].

Удельные поверхности термообработанных образцов палыгорскита, определенные из изотерм сорбции паров воды, изменяются следующим образом: до 200° наблюдается повышение, в интервале

200—400° — незначительное уменьшение, а при более высокой температуре — резкое снижение (см. табл. 25).

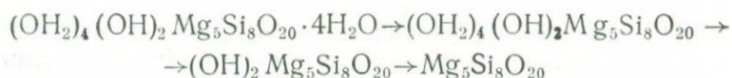
Объяснить эти эффекты можно, изучив влияние термической обработки на структуру минерала — палыгорскита. В работе [39] указывается, что при нагревании палыгорскита до 400° его кристаллическая структура не претерпевает заметных изменений. В этом температурном интервале вода из палыгорскита удаляется стадийно: если при нагревании палыгорскита до 260° удаляется вода, удерживаемая в каналах и на сколах разорванной связи кристаллов сравнительно слабыми связями, то в интервале 260—400° удаляется кристаллизационная вода, скоординированная относительно октаэдрических катионов металлов, расположенных на стенках каналов минерала [150, 157].

При температуре порядка 400° и выше, по В. Е. Брэдли [134], начинается сокращение кристаллической решетки минерала в направлении, перпендикулярном длине волокон, с образованием при 500° «сжатой» формы, названной Х. Лоншанбоном [145] палыгорскит II. А. П. Прейзингер [157] отмечает, что при нагревании палыгорскита выше 650—680° начинается постепенное удаление конституционной воды, а выше 800° кристаллическая решетка минерала постепенно разрушается, металлические ионы образуют новую фазу с меньшей площадью поверхности, а палыгорскит переходит в энстатит и β -кварц.

На кривых ДТА глин Камышбаши эндозффект при 120—180° раздвоен. Согласно [96], первый возникает при удалении воды с поверхности кристалла, а второй — из цеолитоподобных каналов. Уход молекул воды из цеолитоподобных каналов не вызывает изменений в структуре палыгорскита вплоть до 250° [92, 97, 134]. Это подтверждается постоянством структурно-сорбционных характеристик проб палыгорскита Камышбаши по воде. Незначительное снижение удельной поверхности по азоту и воде при температуре выше 250° связано с искажением двумерных сеток основания тетраэдров, благодаря чему теряется строгость периода идентичности между ними. Аморфизация, наступающая вблизи 800°, приводит к резкому снижению удельной поверхности и микропористости (величины a_m , S , V_s по воде для этого образца сильно занижены), но размеры вторичной пористости, обусловленные пространственной укладкой аморфизированных частиц, ощутимы, о чем свидетельствует наличие петли гистерезиса на изотерме сорбции воды при больших P/P_s .

По данным работы [157], искажение формы поперечного сечения цеолитоподобных каналов происходит в результате удаления кристаллизационной воды, связанной с боковыми стенками каналов палыгорскита октаэдрическими катионами (Mg^{2+}).

Таким образом, при термообработке палыгорскита наблюдается последовательное удаление цеолитных, кристаллизационных и конституционных вод. Эти три стадии дегидратации в [97] представлены следующим образом:



(«ангидрид аттапульгита» по новой номенклатуре глинистых минералов [126] называется «ангидридом палыгорскита»).

Из приведенных данных видно, что при термической обработке палыгорскита в его кристаллической структуре происходят как обратимые (до 400°), так и необратимые (выше 400°) изменения. В частности, максимальное улучшение адсорбционных свойств глин Камышбаши наблюдается при обработке их до 200°, дальнейшая термоактивация (до 400°) не изменяет свойства глин. Поэтому оптимальной температурой активации палыгорскитовых глин Камышбаши можно считать нагревание их до постоянного веса в интервале температур 200—400°.

§ 5. КИСЛОТНАЯ ОБРАБОТКА ЦЕОЛИТОВ

Обработка природных сорбентов минеральными кислотами — один из важнейших способов получения высококачественных активированных продуктов, применяемых в различных отраслях народного хозяйства. Решение этого вопроса в случае природных сорбентов цеолитовой структуры, несомненно, представляет научный интерес не только для выяснения механизма их взаимодействия с кислотами, но и для разработки теоретических основ направленного изменения комплекса их полезных свойств.

Еще в 20-е годы, как отмечено в обзоре [5], О. Эккарт, А. Вюрцмюллер, Ф. Вальднис, В. В. Жадин и многие другие считали, что лучшими активаторами глин являются минеральные кислоты — серная или соляная. Обработка глин минеральными кислотами — сложный, многофункциональный процесс, зависящий от различных факторов. Важное значение имеют природа кислоты, количественное соотношение кислоты и образца, температура и продолжительность обработки, степень окристаллизованности глинистых минералов, входящих в состав природного минерального сорбента, а также минералогический состав породы.

Кислотную активацию природных минеральных сорбентов Узбекистана впервые провели П. Г. Запрометов и А. В. Деркунская [56]. С тех пор накоплен большой материал, анализ которого с учетом формирования вторичных структур в естественных условиях [9] позволяет заключить следующее: при внесении глины в раствор кислоты соли и другие вещества растворяются в воде или разбавленной кислоте, что приводит к росту размеров пор и, следовательно, к доступу молекул адсорбтивов к активным центрам сорбента, в частности, к гидроксилам. При дальнейшем повышении концентрации активатора и времени контакта глины с кислотой вещества (коллоиды окислов кремния и др.), с помощью которых микрочастицы глины склеивались в агрегат, растворяются. При этом свойства активированных образцов значительно улуч-

шаются. С дальнейшим увеличением содержания кислоты в единице объема раствора активатора и времени обработки глины кислотой ухудшается комплекс свойств природных минеральных сорбентов в результате разрушения первичной структуры [5, 8].

Кислотной обработке подвергали клиноптилолит Кермине и ломонит Приташкентского района. Активатор — HCl. Соотношение цеолит — кислота варьировали от 92,87—8,3 до 15,30—84,70. В случае палыгорскита Камышбаши активатор — 0,5 н. — 10 н. H₂SO₄. Кислотную обработку природных сорбентов цеолитовой

Таблица 26

Химический состав цеолитов, обработанных соляной кислотой, %

Концентрация кислоты	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	П. н. п.	Сумма	O		Выход
											SiO ₂	Al ₂ O ₃	
Клиноптилолит													
0	44,96	14,58	0,61	3,68	8,20	0,78	10,41	1,24	16,34	100,06	8,60	3,05	—
0,2	60,54	28,8	2,26	0,80	11,32	0,13	3,88	2,92	15,66	100,39	9,20	1,77	72
0,5	67,15	0,15	2,26	0,74	11,22	0,04	0,78	0,87	16,50	99,71	10,10	0,63	62
1,0	68,09	0,17	2,06	0,60	11,03	0,06	0,61	1,72	16,46	100,74	10,50	0,76	62
2,0	68,30	0,12	0,60	0,34	12,05	0,00	0,61	0,77	16,72	100,90	11,80	0,47	59
5,0	72,83	0,11	0,40	0,20	8,12	0,26	0,49	0,57	16,89	99,86	15,10	0,18	57
10	78,26	0,28	0,52	0,24	3,12	0,17	0,43	0,34	16,29	99,74	42,20	0,73	50
Ломонит													
0	50,34	—	0,58	0,19	20,08	2,17	12,27	0,24	16,34	99,86	4,31	1,18	—
0,2	53,12	0,15	0,84	0,20	21,04	2,35	9,82	0,94	12,03	100,45	4,40	1,03	73
0,5	54,28	0,09	1,03	0,20	20,34	3,20	8,69	1,02	11,50	100,40	4,55	0,85	52
2,0	75,52	0,19	1,03	0,18	3,88	1,95	1,26	0,10	15,42	99,51	33,02	0,62	42
5,0	78,44	0,21	1,01	0,18	3,55	2,17	0,91	0,21	13,12	99,68	37,70	0,62	45
10,0	83,74	0,24	1,01	0,15	3,17	1,56	0,55	0,32	9,67	100,34	44,53	0,61	30

структуры проводили по методу, принципиально не отличающемуся от ранее описанных для глин [5] и цеолитов [131].

Кислотная обработка привела к изменению химического состава цеолитов (табл. 26) [11]. На основе химического анализа были составлены их кристаллохимические окисные формулы:

для клиноптилолита:

при н. кислоты 0,0 формула имеет вид 0,612 Na₂O·0,066 K₂O·0,957 CaO××0,158 MgO·0,500 Fe₂O₃·0,830 Al₂O₃·3,861 SiO₂·0,939 SO₃·9,37 H₂O;

при 0,2—0,132 Na₂O·0,240 K₂O·0,354 CaO·0,371 MgO·0,008 Fe₂O₃·1,90 Al₂O₃××5,172 SiO₂·0,184 SO₃·8,93 H₂O;

при 0,5—0,120 Na₂O·0,240 K₂O·0,070 CaO·0,109 MgO·0,002 Fe₂O₃·1,112 Al₂O₃××5,651 SiO₂·0,009 SO₃·9,27 H₂O;

при 1,0—0,96 Na₂O·0,218 K₂O·0,053 CaO·0,094 MgO·0,003 Fe₂O₃·1,083 Al₂O₃×
×5,667 SiO₂·0,010 SO₃·9,14 H₂O;

при 2,0—0,054 Na₂O·0,063 K₂O·0,054 CaO·0,94 MgO·0,003 Fe₂O₃·1,175 Al₂O₃×
×5,663 SiO₂·0,007 SO₃·9,25 H₂O;

при 5,0 - 0,038 Na₂O·0,050 K₂O·0,038 CaO·0;42 MgO·0,010 Fe₂O₃·0,003 Al₂O₃×
×6,603 SiO₂·0,017 SO₃·9,17 H₂O;

при 10,0—0,031 Na₂O·0,41 K₂O·0,043 CaO·0,070 MgO·0,016 Fe₂O₃·0,787 Al₂O₃×
×5,995 SiO₂·0,006 SO₃·9,27 H₂O:

для ломснтита:

при н. кислоты 0,0 формула имеет вид 0,762 CaO·0,043 K₂O·0,021 Na₂O×
×0,020 MgO·0,094 Fe₂O₃·1,37 Al₂O₃·0,292 SiO₂·6,32 H₂O:

при 0,2—0,666 CaO·0,167 K₂O·0,024 Na₂O·0,088 MgO·0,011 Fe₂O₃·3,088 Al₂O₃×
×3,360 SiO₂·0,007 SO₃·5,0 H₂O;

при 0,5—0,565 CaO·0,079 K₂O·0,023 Na₂O·0,092 MgO·0,014 Fe₂O₃·1,45 Al₂O₃×
×3,294 SiO₂·0,004 SO₃·4,80 H₂O:

при 1,0—0,349 CaO·0,077 K₂O·0,023 Na₂O·0,068MgO·0,146 Fe₂O₃·0,952 Al₂O₃×
×4,098 SiO₂·0,007 SO₃·5,34 H₂O;

при 2,0—0,075 CaO·0,073 K₂O·0,019 Na₂O·0,41 MgO·0,082 Fe₂O₃·0,255 Al₂O₃×
×4,216 SiO₂·0,008 SO₃·5,75 H₂O;

при 5,0—0,043 CaO·0,073 K₂O·0,019 Na₂O·0,017 MgO·0,092 Fe₂O₃·0,237 Al₂O₃×
×4,444 SiO₂·0,002 SO₃·4,96 H₂O;

при 10,0—0,032 CaO·0,075 K₂O·0,016 Na₂O·0,027 MgO·0,068 Fe₂O₃·0,218 Al₂O₃×
×4,820 SiO₂·0,010 SO₃·3,76 H₂O.

На первой стадии кислотной обработки, когда концентрация кислоты мала, следовало бы ожидать, как и в случае морденита [101], что одновалентные катионы из структуры цеолита будут переходить в раствор. Для ломонтита это явление не было замечено, по-видимому, из-за отсутствия (или незначительного содержания) катионов натрия и калия (0,34 мг-экв/100) в обменном комплексе цеолита. Не наблюдался также переход в раствор Mg²⁺ (24,3 мг-экв/100). В противоположность этому Ca²⁺ легко переходил в раствор, и декатенирование цеолита начиналось уже при обработке его разбавленной кислотой. Как видно из табл. 26, содержание СаО уменьшалось в 22 раза по сравнению с исходным. Переход Са²⁺ в раствор начинался при 0,2 н. концентрации активатора, а интенсивное обеднение ломонтита ионом Са²⁺—при 2н. концентрации, что обусловлено, вероятно, большим его содержанием в поглощенном комплексе ломонтита (81% от общего числа поглощенных оснований [79]).

По классификации В. И. Богданова [20], а также по содержанию SiO₂ [101], ломонтит—устойчивый по отношению к 1,0 н. HCl цеолит. Кислотная обработка ломонтита привела к увеличению содержания кремнезема до 83,14%, причем резкое увеличение SiO₂ обнаружено при обработке 2 н. кислотой и кислотой более высокой концентрации. Это явление связано с переходом ионов алюминия, кальция, железа в раствор. Соотношение SiO₂:Al₂O₃

для ломонтита в начальной стадии обработки возросло незначительно и увеличение это при концентрации активатора до 0,5 н. составляло 5,6%. Дальнейшее повышение концентрации активатора привело к резкому увеличению соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Так, увеличение активатора в 4 раза повысило мольное соотношение на 62,5%.

Исходный клиноптилолит был обогащен отмучиванием породы, содержащей до 7% гипса [80]. При обработке 2 н. HCl в результате удаления гипса было отмечено резкое перераспределение основных компонентов сорбента. С ростом концентрации активатора уменьшилось содержание окислов одно- и двухвалентных металлов, а также Fe_2O_3 ; повысилось количество кремнезема. При концентрации HCl от 0,2 до 2,0 н. содержание глинозема практически постоянно, с повышением концентрации до 10 н. оно уменьшается; п. п. п. практически не зависит от концентрации активатора.

Отношение суммы окислов одно- и двухвалентных металлов к содержанию глинозема больше единицы при концентрации активатора от 0,2 до 2,0 н., а для остальных проб — меньше. Это свидетельствует о том, что в первом случае идут ионообменные реакции между катионами, адсорбированными твердыми частицами и водородом кислоты; цеолит декатионируется с образованием водородной формы. Во втором случае алюминий переходит в раствор из тетраэдра и цеолит деалюминируется. Таким образом, HCl действует на природные цеолиты одинаково, вызывая декатионирование и деалюминирование, причем расход кислоты, с которой начинаются эти процессы, зависит от соотношения $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$. Для клиноптилолита в противоположность ломонтиту эти процессы постоянно увеличиваются с повышением концентрации кислоты. Для ломонтита они заканчиваются при 2 н. концентрации кислоты. Относительное увеличение содержания SiO_2 у ломонтита при прочих равных условиях (до 2 н. кислоты) примерно в 8 раз больше, чем у клиноптилолита. По сравнению с клиноптилолитом ломонтит является менее кремнеземистым цеолитом. Поэтому клиноптилолит в противоположность ломонтиту, по классификации В. И. Богданова [20], более кислотоустойчив. Так, выход продукта активации относительно быстрее уменьшается у ломонтита: при обработке его 10%-ным раствором HCl выход равен 30%, а клиноптилолит в этих условиях дает 50% (табл. 26).

Процесс декатионирования — удаление обменных катионов цеолита и занятие освободившихся мест водородными ионами — влияет на катионную плотность каркаса цеолита, может изменять размеры выходных окон канала, но при этом параметры решетки сохраняются. Это подтверждается рентгенографическими исследованиями продуктов кислотной обработки. Линии, характерные для клиноптилолита (8,89; 5,22; 4,46; 3,94; 2,95; 2,72 Å) и ломонтита (9,38; 6,81; 3,64; 3,26; 3,14; 3,02; 2,87; 2,79; 2,56; 2,51 Å), сохраняются на рентгенограммах до 2,0 н. концентрации кислоты.

Процесс деалюминирования — удаление алюминия из каркаса минерала — вызывает изменение формы каналов и тем самым частичное разрушение структуры кристалла цеолита. Так, на рентгенограммах образцов, обработанных раствором HCl высокой концентрации, интенсивность основных линий отражения цеолитов

Таблица 27

Сорбционные характеристики кислотнообработанных образцов клиноптилолита и ломонтита

Концентрация HCl, н.	Предельная адсорбция при $P/P_S = 0,4$, ммоль/г		Адсорбционный объем при $P/P_S = 0,1$		Предельный адсорбционный объем при $P/P_S = 0,4$		Адсорбционный объем при $P/P_S = 1$		K, %		Удельная поверхность, м ² /г		
	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	H ₂ O	C ₆ H ₆	по БЭТ		
											H ₂ O	C ₆ H ₆	по тепл. десорб. азота

Клиноптилолит

0	7,2	0,09	0,103	0,094	0,129	0,008	0,216	0,052	59	16	435	15	69
0,5	7,0	0,20	0,100	0,012	0,126	0,017	0,210	0,061	60	32	450	36	42
1,0	8,4	0,22	0,133	0,012	0,151	0,019	0,194	0,075	78	25	600	42	73
2,0	8,6	0,30	0,134	0,014	0,155	0,026	0,211	0,063	74	39	582	43	251
5,0	7,8	0,82	0,177	0,045	0,140	0,072	0,212	0,137	66	52	483	137	215
10,0	7,1	0,88	0,093	0,038	0,128	0,077	0,217	0,207	61	37	435	155	208

Ломонтит

0	3,2	0,00	0,050	0,0	0,056	0,0	0,080	0,022	62	0	170	—	2
0,2	3,2	0,04	0,054	0,001	0,057	0,003	0,108	0,022	53	13	220	67	6
0,5	2,2	0,09	0,036	0,005	0,039	0,008	0,090	0,025	44	32	138	18	11
2,0	10,0	3,50	0,068	0,153	0,180	0,308	0,403	0,352	45	88	462	620	696
5,0	7,8	3,60	0,050	0,123	0,140	0,317	0,468	0,431	30	74	377	483	598
10,0	4,6	2,30	0,043	0,088	0,083	0,202	0,468	0,615	17	34	1240	370	545

уменьшается и исчезает у образцов, полученных обработкой 10 н. HCl.

С изменением размеров выходных окон и каналов меняются и адсорбционные характеристики ломонтита и клиноптилолита (табл. 27, рис. 25). Из рис. 25 видно, что кислотная активация не привела к изменению типа изотермы сорбции паров воды и бензола на цеолитах.

Предельные объемы сорбционного пространства по парам воды и бензола (W_0) при $P/P_S = 0,4$ для клиноптилолита, ломонтита и их кислотнообработанных производных сильно отличаются. Это является результатом того, что микропоры цеолитов ($\approx 4 \text{ \AA}$) доступны для молекул воды и не доступны для относительно крупных молекул бензола. С увеличением концентрации кислоты изменение W_0 по воде имеет максимум при 2н. HCl, а для бензола в этих же условиях активации W_0 постоянно увеличивается. Это, по-видимому, связано с изменением размера микропор: доля

микропор, доступных для молекул воды, увеличивается в области декатионирования и уменьшается в области деалюминирования, а доля микропор, доступных для молекул бензола, в обеих областях растет. Ломонтит, в исходном состоянии почти не поглощающий пары бензола, при обработке даже 0,5 н. HCl адсорбирует 0,008 см³/г; с ростом концентрации кислоты эта величина увеличивается на два порядка. В случае клиноптилолита W₀ по бензолу повышается в 9 раз по сравнению с исходным образцом, приготовленным обработкой 10 н. кислотой, причем резкое изменение W₀ по бензолу отмечается в области деалюминирования, где происходит силикагелизация образца с образованием переходнопористых образцов.

В то время, когда W₀ по бензолу с ростом концентрации раствора активатора увеличивается на порядок, W₀ по воде увеличивается всего в 2 раза, да и то в конце процесса декатионирования (2 н. HCl). Резкое увеличение адсорбционной активности цеолитов по бензолу обусловлено, вероятно, образованием силикагеля, так как форма изотерм адсорбции бензола на обработанном более 2 н. раствором HCl ломонтите и область P/P_s, где наблюдается гистерезисная петля, напоминают сорбцию паров бензола на силикагелях. Однако силикагелизация в случае клиноптилолита из-за его кислотостойкости затруднительна. При этом повышение адсорбции бензола связано с проявлением не только дисперсионных и специфических сил взаимодействия между активными полями сорбента и молекул сорбата, на что указывает М. М. Дубинин [45], но и более сильных актов взаимодействия (донорно-акцепторное) между π-электронами бензола (основание) и ионами протона цеолита (бренstedовские кислотные центры). Именно этим и обусловлено простираание петли гистерезиса на изотермах адсорбции бензола на образцах клиноптилолита, обработанных растворами HCl более 2 н., до низких значений относительных давлений паров сорбата, а также аномальное расширение петли гистерезиса (удаление десорбционной ветви до адсорбционной) в начальных областях P/P_s.

Если учесть, что бренstedовские кислотные центры алюмосиликатов вообще, цеолитов в частности, обладают способностью катализировать некоторые реакции (например, крекинг углеводородов) [38, 50, 113], то необратимость адсорбции бензола на кислотноактивированном клиноптилолите, вакуумированном при 200°, можно объяснить его каталитическим превращением на катализаторе — цеолите. Подтверждением этого может служить почернение образцов, полученных обработкой 2—10 н. HCl. Аналогичное явление было отмечено в работе [131].

Из рис. 25 видно, что форма изотерм и размер гистерезисной петли различны в зависимости от концентрации кислоты и структуры минерала. Клиноптилолит в области деалюминирования согласно [49], образует бидисперсную структуру по бензолу и однородную крупнопористую структуру по воде; при обработке ломон-

тата 2 н. кислотой получается тонкопористый сорбент, а 5 и 10 н. — крупнопористый.

С помощью изотерм сорбции паров воды и бензола на образцах по БЭТ были вычислены их удельные поверхности; эта величина была также определена методом тепловой десорбции азота [62]. Установлено, что величины S по бензолу и азоту примерно

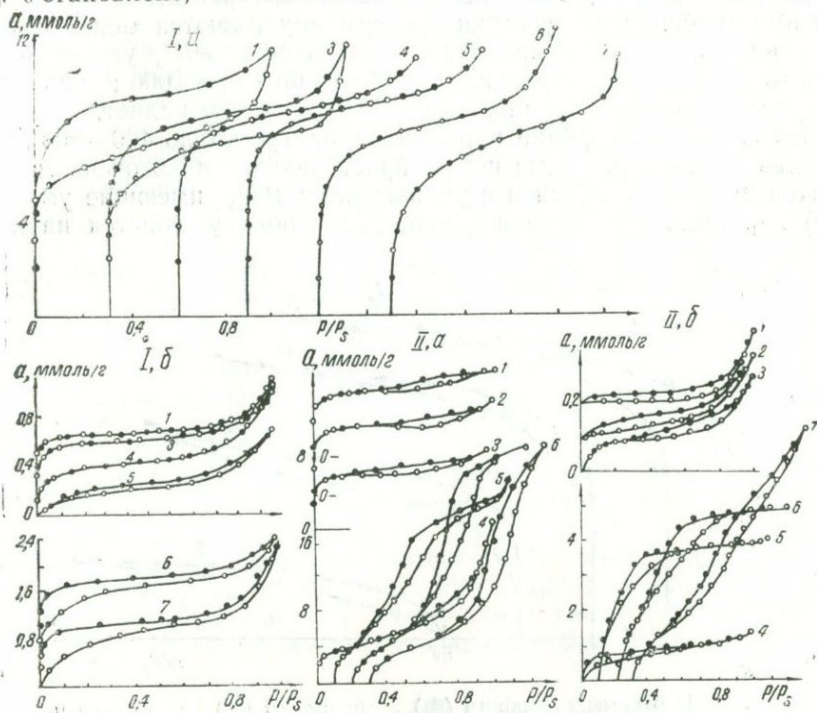


Рис. 25. Изотермы адсорбции (○) и десорбции (●) паров воды (а) и бензола (б) на исходных (I) и обработанных 0,2 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 5(6) и 10 (7) н. растворами HCl клиноптилолите (I) и ломонтите (II).

совпадают и меньше в 10—15 раз, чем величина S по воде, причем S по всем сорбатам для обоих цеолитов увеличивается с ростом концентрации HCl до 2 н., а затем наблюдается незначительный спад. Максимум на кривой зависимости удельной поверхности цеолитов от концентрации кислоты в случае воды менее выражен.

Таким образом, кислотной обработкой природных образцов, содержащих цеолиты, можно получить адсорбенты с определенными, улучшенными структурно-адсорбционными свойствами. Однако они, как известно, в улучшенном — в качественно новом состоянии — могут существовать только в условиях вакуума, что свойственно всем пористым телам. Поэтому представляет интерес изучение влияния температуры сушки на адсорбционные свойства

новых сорбентов. С этой целью при 20° были сняты изотермы паров воды на образцах, полученных обработкой 5 н. HCl и подвергнутых дополнительно термообработке при условиях, описанных выше.

Изотермы адсорбции, как видно из рис. 26, отличаются друг от друга постепенным изменением наклона: с ростом температуры обработки начальные участки изотерм поднимаются менее круто, величина адсорбции при низких значениях P/P_s уменьшается вплоть до нуля для образца, обработанного при 1000° ; значение W_0 увеличивается незначительно до 300° , а затем падает.

На изотермах сорбции паров воды, прогретых до $400\text{--}800^\circ$, наблюдаются гистерезисные петли, простирающиеся до очень малых относительных давлений и с уменьшением P/P_s имеющие умеренный характер. Наиболее широкая петля обнаруживается на изо-

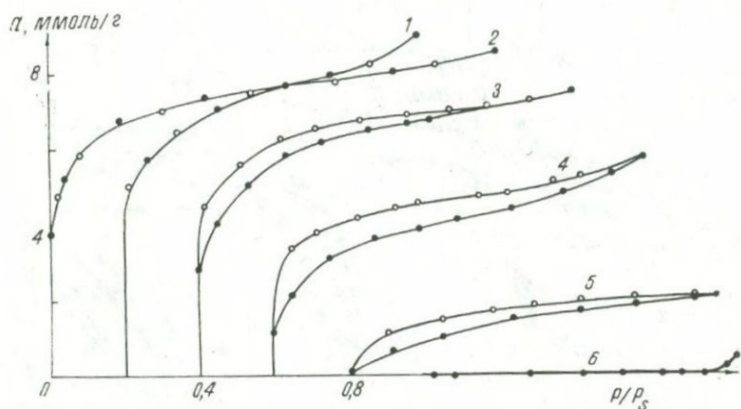


Рис. 26. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров воды на кислотноактивированном клиноптилолите, нагретом при 130° (1), 200° (2), 400° (3), 600° (4), 800° (5) и 1000° (6).

терме образца, обработанного при 600° . Описанное явление, видимо, обусловлено, как и в случае термообработанных деалюминированных образцов морденита [16], потерей обменных водородов и вместе с ними части кислородных атомов с поверхности каналов, в связи с чем уменьшается плотность потенциальной энергии адсорбента. Обработка деалюминированного клиноптилолита при 1000° приводит к его спеканию, в результате чего теряется пористость.

Структурно-сорбционные характеристики, рассчитанные по изотермам сорбции паров воды на клиноптилолите, обработанном 5 н. раствором HCl, изменяются с температурой следующим образом:

$t, ^\circ\text{C}$	$W_0, \text{см}^3/\text{г}$	$W_s, \text{см}^3/\text{г}$	$K, \%$	$S, \text{м}^2/\text{г}$
130	0,131	0,164	79	470
200	0,132	0,152	86	422
400	0,113	0,135	83	390
600	0,068	0,102	68	230
800	0,023	0,039	62	72
1000	0,000	0,005	0	—

Сорбционные емкости при нагреве до 800° уменьшаются. Доля объема микропор от общего объема (K) при этих условиях обработки практически постоянна. На этом основании можно утверждать, что кристаллическая структура, характерная для данного вида минерала, в основном сохраняется.

Следует отметить, что относительное уменьшение величин удельной поверхности образцов по воде наблюдается начиная с 400° .

Сорбционные свойства сорбента зависят от температуры. Анализ рентгенограмм этих образцов показал, что линии 7,47; 5,51; 4,25; 3,64; 3,15; 3,04; 2,94; 2,77; 2,20; 2,07; 1,76; 1,62 Å с ростом температуры обработки уменьшаются и практически исчезают для образцов, нагретых выше 300° , линии с d , равным 8,81; 5,11; 3,90; 3,35; 2,85; 2,67 Å, практически сохраняются. Интегральная интенсивность линии 3,90 Å для образцов, высушенных при 100 и 200° , выше; последующее увеличение температуры способствовало ее уменьшению.

На основании изложенного выше можно заключить, что оптимальная температура обработки, при которой сохраняется структура, а следовательно, и адсорбционные свойства по воде природного клиноптилолита (активированного 5 н. раствором HCl) — $200 \div 300^\circ$.

§ 6. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КИСЛОТНОАКТИВИРОВАННЫХ ПАЛЫГОРСКИТОВЫХ ГЛИН

Кислотной обработке подвергали техническую пробу (Т-4) палыгорскита Камышбаши, имеющую наилучшие адсорбционные и другие свойства среди изученных проб палыгорскитов республики. Активатор — 0,5—10 н. растворы H_2SO_4 . Химическая обработка, как и следовало ожидать, привела к изменению химического состава:

при н. кислоты 0,0 формула имеет вид $0,28 \text{K}_2\text{O} \cdot 0,03 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,95 \text{MgO} \times 0,35 \text{CaO} \cdot 0,37 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,03 \text{SO}_3 \cdot 1,64 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5,06 \text{SiO}_2 \cdot 10,59 \text{H}_2\text{O}$;

при 0,5—0,26 $\text{K}_2\text{O} \cdot 0,02 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,49 \text{MgO} \cdot 0,14 \text{CaO} \cdot 0,24 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,01 \text{SO}_3 \cdot 1,62 \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6,38 \text{SiO}_2 \cdot 7,20 \text{H}_2\text{O}$;

при 1,0—0,25 $\text{K}_2\text{O} \cdot 0,02 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,47 \text{MgO} \cdot 0,12 \text{CaO} \cdot 0,21 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,00,1 \text{SO}_3 \cdot 1,58 \text{Al}_2\text{O}_3 \times 6,48 \text{SiO}_2 \cdot 7,15 \text{H}_2\text{O}$;

при 3,0—0,25 $\text{K}_2\text{O} \cdot 0,02 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,45 \text{MgO} \cdot 0,11 \text{CaO} \cdot 0,10 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,03 \text{SO}_2 \times 1,20 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,88 \text{SiO}_2 \cdot 6,49 \text{H}_2\text{O}$;

при 5,0—0,24 K_2O ·0,02 Na_2O ·0,41 MgO ·0,09 CaO ·0,06 Fe_2O_3 ·0,07 SO_3 ×
×1,00 Al_2O_3 ·7,17 SiO_2 ·6,47 H_2O ;

при 10,0—0,24 K_2O ·0,02 Na_2O ·0,33 MgO ·0,8 CaO ·0,04 Fe_2O_3 ·0,03 SO_3 ×
×0,90 Al_2O_3 ·7,58 SiO_2 ·5,63 H_2O .

Содержание MgO , CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , а также воды уменьшается тем больше, чем больше концентрация активатора; в этих условиях содержание K_2O , Na_2O , SO_3 остается практически постоянным. Количество SiO_2 увеличивается на 50% по сравнению с исходным. На этом основании можно заключить, что при обработке дисперсных глин горячей серной кислотой решетка глинистого минерала разрушается, в результате чего образуется высокодисперсный кремнезем, наличие которого в продуктах кислотной активации глинистых минералов, различающихся кристаллической структурой, непосредственно доказано методом ИК-спектроскопии [94].

При действии кислоты на палыгорскит, как и на монтмориллоновые глины [5, 39, 64, 91], щелочные и щелочноземельные металлы вытесняются относительно быстрее, чем алюминий и железо. Так, при обработке палыгорскита 0,5 н. кислотой содержание MgO и CaO уменьшается в два раза, а Fe_2O_3 и Al_2O_3 — на 0,07 и 0,02% соответственно. С ростом концентрации активатора содержание железа уменьшается быстрее, чем алюминия.

Количество вытесненного глинозема в случае обработки пробы 10 н. H_2SO_4 в течение 6 час. при 98—100° составляет 45%. Это свидетельствует о том, что обработка палыгорскита горячей 10 н. серной кислотой приводит лишь к частичному разрушению кристалла минерала, так как для разрушения решетки монтмориллонита необходимо вытеснить от 75 до 85% всего глинозема [39]. Кроме того, монтмориллонит и палыгорскит резко отличаются друг от друга по структуре: первый, по классификации Грима [39], относится к трехслойному типу с расширяющейся решеткой, второй — к типам цепочечных структур. Поэтому разрушение структуры палыгорскита под действием кислоты по сравнению с монтмориллонитом затруднительно.

Рентгенографическими исследованиями проб, приготовленных обработкой дисперсией бентонитовых глин, в частности бентонитов Узбекистана [5], растворами кислот, была установлена неизменность структуры монтмориллонита. Следовательно, есть основание предполагать частичное разрушение структуры палыгорскита, отличающегося от структуры монтмориллонита жесткостью. Действительно, по сообщениям И. И. Марцина с сотрудниками [75], на дифрактограммах продуктов кислотной обработки палыгорскита Черкасского месторождения сохраняются основные мотивы структуры минерала и имеется широкое галло, характерное для аморфной фазы.

Как отмечено в [75], более глубокие изменения структура палыгорскита может претерпевать при воздействии на него высокой температуры и давления. Гидротермальной обработке была под-

вергнута 10%-ная суспензия глин: переменными факторами явились давление в автоклаве (30—230 атм.), время обработки (1—6 час.), рН суспензии (от 1 до 13), давление создавалось с помощью паров воды или газа — азота. Изучением продуктов автоклавирования с помощью рентгенографического, термического, электронномикроскопического, структурно-сорбционного методов установлено, что структура палыгорскита разрушается и переходит

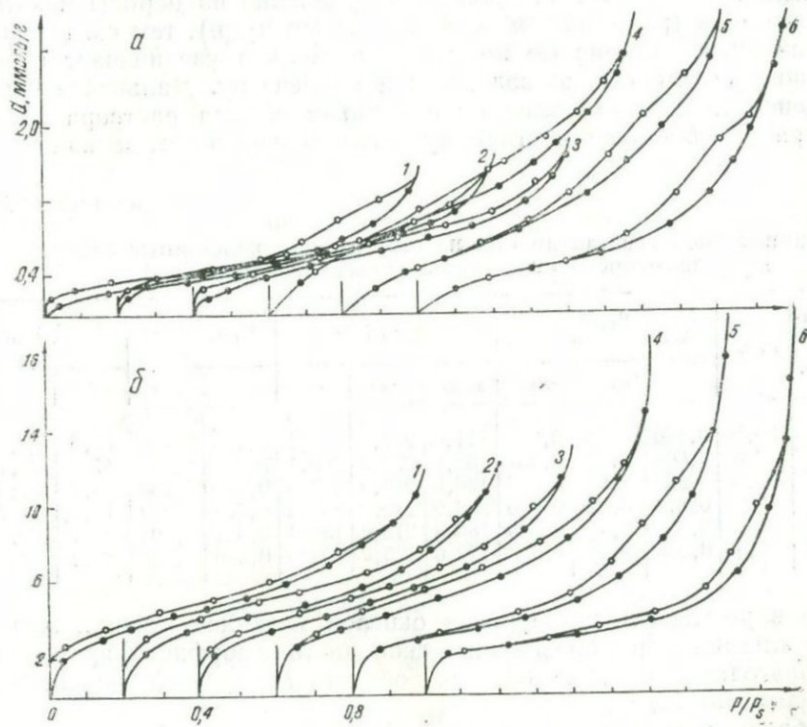


Рис. 27. Изотермы адсорбции (●) и десорбции (○) паров бензола (а) и воды (б) на кислотноактивированных (H_2SO_4) образцах палыгорскита (обр. Т-4):

1—исх.; 2—0,5 н.; 3—1,0 н.; 4—3 н.; 5—5 н.; 6—10 н.

дит в монтмориллонит тем скорее, чем жестче условия обработки. При прочих равных условиях этот переход быстрее в области рН суспензий 3—9.

На рис. 27 представлены изотермы адсорбции паров воды и бензола на исходном и кислотноактивированных образцах палыгорскита. Изотермы имеют S-образную форму. Адсорбция сорбатов при высоких P/P_s тем больше, чем больше концентрация раствора активатора, причем адсорбция увеличивается незначительно при концентрации активатора 0,5—1,0 и 3,0—10,0 н., но

резко — при переходе от 1,0 к 3,0 н. На всех изотермах имеются гистерезисные петли, простирающиеся для исходных и обработанных 0,5 и 1,0 н. H_2SO_4 образцов до очень малых значений P/P_s , а для образцов, полученных обработкой растворами кислоты, большей 1,0 н., начало гистерезисной петли смещается в сторону увеличения P/P_s тем больше, чем больше соотношение кислоты:глина. Это объясняется тем, что при обработке глин растворами кислоты до 1 н. происходит удаление из породы некоторых веществ (растворимых в кислоте солей и др.), тем самым высвобождаются вторичные поры, что несколько увеличивает сорбционный объем как по воде, так и по бензолу. Дальнейшее повышение содержания кислоты в единице объема раствора активатора способствует частичному разрушению решетки палыгор-

Т а б л и ц а 28

Влияние кислотной активации на структурно-сорбционные свойства палыгорскитовой глины Камышбаши (обр. Т-4)

Концентрация кислоты, н.	$P, \%$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$a_m \text{ (ммоль/г)}$ по		$S \text{ (м}^2/\text{г)}$ по			$V_s \text{ (см}^3/\text{г)}$ по		$r \text{ (Å)}$ по	
			воде	бензолу	азоту	воде	бензолу	воде	бензолу	воде	бензолу
0	59,5	0,360	2,73	0,232	111,0	237,0	67,1	0,198	0,132	12,5	29,5
0,5	59,4	0,601	2,24	0,357	132,8	200,5	103,1	0,234	0,149	17,5	21,7
1,0	60,6	0,658	2,84	0,386	136,6	240,9	111,5	0,252	0,165	15,7	22,2
3,0	66,8	0,874	3,02	0,666	208,0	270,3	192,6	0,309	0,292	17,1	22,7
15,0	66,8	0,933	2,42	0,520	180,3	212,0	150,4	0,327	0,290	23,1	29,0
0,0	67,1	0,906	2,00	0,353	122,0	175,0	102,0	0,356	0,288	30,0	42,0

скита в результате растворения окислов металлов магния, железа и алюминия и образованию свободного аморфного кремнезема, благодаря чему изменяется область P/P_s , где наблюдается гистерезисная петля.

Образование аморфного кремнезема, обладающего в чистом виде довольно высокой сорбционной способностью по парам воды и бензола, обуславливает резкие изменения сорбционной активности и сорбционных характеристик палыгорскита при переходе концентрации H_2SO_4 от 1,0 к 3,0 н., что подтверждается изменениями значений сорбционных характеристик глин (табл. 28).

Удельная поверхность, определенная с помощью изотерм воды и бензола по БЭТ и по сорбции азота, увеличивается с ростом концентрации кислоты и имеет максимальные значения для образца, приготовленного с использованием 3,0 н. H_2SO_4 ; дальнейшее повышение содержания активатора приводит к уменьшению этих величин. Если удельная поверхность адсорбентов определяется природой их поверхности, то в случае кислотнообработанных палыгорскитов эта величина складывается из значений поверхностей глинистого минерала и образовавшегося аморфного кремнезе-

ма. С ростом концентрации активатора соотношение кристаллической и аморфной фазы уменьшается, благодаря чему удельная поверхность кислотоактивированных образцов также уменьшается.

Соотношение кристаллической и аморфной фазы зависит от изменения пористой структуры кислотообработанных глин. Уменьшение кристаллической фазы, вероятно, приводит к уменьшению доли первичной пористости, обусловленной кристаллическим строением палыгорскита, и увеличению доли вторичной пористости (доли переходных пор, а возможно, и макропор), образованной между зазорами контактирующих частиц. Действительно, относительно большое увеличение предельно-сорбционного объема пор и их средних эффективных радиусов, по [64], наблюдается при обработке 1,0 н. H_2SO_4 .

Увеличение вторичной пористости и изменение поверхностных свойств кислотоактивированного палыгорскита должно привести к улучшению адсорбционной активности по отношению к органическим кислотам с большим молекулярным весом — нафтеновым кислотам. Экспериментально установлено, что природный палыгорскит и обработанный 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 н. H_2SO_4 в динамических условиях из 2%-ного циклогексанового раствора нафтеновых кислот с кислотным числом 225 мл $KOH/100$ (мол. вес 245) адсорбируют 4,96; 6,38; 8,20; 8,10; 9,02 и 7,66 г/100 соответственно.

Вытеснением из глин под действием кислоты окислов щелочных, щелочноземельных металлов при сохранении первичной структуры минерала, вероятно, открываются каналы, поперечное сечение которых равно 3,7 и 6,4 Å. В этом случае должно наблюдаться улучшение молекулярно-ситовых свойств палыгорскита. В связи с этим представляет интерес сообщение о том, что кислотная активация минерала со слоисто-ленточной структурой — палыгорскита — приводит к избирательной адсорбции легких фракций из масел [75, 93].

Нами была изучена возможность очистки технического циклогексана, содержащего бензол, влагу и метилциклопентан, с применением кислотоактивированных палыгорскитов Узбекистана.

Необходимо получить чистый циклогексан, так как он является важнейшим исходным сырьем для нефтехимической промышленности и ценным растворителем, применяемым во многих отраслях народного хозяйства. Трудность разделения циклогексана и метилциклопентана заключается в близости их физико-химических свойств, в том числе размеров молекул. Так, по моделям Стюарта циклогексан в форме «кресла» имеет размеры $4,15 \times 6,4 \times 5,9$ Å, в форме «ванны» — $4,1 \times 6,8 \times 6,4$ Å; метилциклопентан при вытянутом положении метильной группы имеет размеры $3,8 \times 7,1 \times 5,7$ Å, а при вертикальном — $4,6 \times 6,4 \times 6,2$ Å [124].

Циклогексан и метилциклопентан разделяли многие исследователи, предлагая многократную точную ректификацию, комплек-

сообразование с тиомочевинной и последующей ректификацией, азеотропное разделение с применением метанола с последующей отмывкой водой, осушкой и ректификацией углеводородами; адсорбционную очистку с использованием мелкозернистых адсорбентов — цеолитов типа Z в Na^+ -, K^+ -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -формах, угли СКТ, БАУ, АГ-3, АГ-5, АПК, причем из предложенных адсорбентов наиболее эффективным для глубокой очистки товарного циклогексана от следовых количеств примесей является АПК [124, 125].

О степени чистоты циклогексана можно судить по температуре замерзания: для чистого циклогексана она равна $6,55^\circ$. Температура кристаллизации технического циклогексана равна $6,42^\circ$. При очистке этого продукта в динамических условиях по [110] с применением сорбента АПК, палыгорскита Камышбаши (проба Т-4), активированного 3,0 и 5,0 н. растворами H_2SO_4 , получен чистый циклогексан с температурой кристаллизации $6,54$; $6,55$ и $6,55^\circ$ соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Природные сорбенты цеолитовой структуры — это дисперсные тела, структура которых обуславливает их адсорбционные, молекулярно-ситовые и ионообменные свойства. Они широко распространены во всем мире. На территории Узбекистана выявлено четыре генетических типа цеолитовых образований, где установлено 13 минеральных видов цеолитов, а также два месторождения палыгорскитовых глин. С точки зрения промышленного освоения наибольший интерес представляют:

цеолиты гипергенного образования, выявленные в Бельтау и представленные преимущественно натролитом. Натролит находится в относительно рыхлых образованиях коры выветривания хлорит-нонтронитовых пород и может извлекаться попутно при добыче графита. Наилучшая концентрация мелкооолитового натролита может быть получена из брекчий хлорит-нонтронитового состава. Для этих целей перспективна также обработка пластовых тел цеолитсодержащих пород;

цеолиты осадочного образования, найденные в палеогеновых отложениях Кермине, Чимиона и в других районах Узбекистана. Клиноптилолит представляет собой наиболее перспективный тип цеолитовой минерализации;

палыгорскитовые глины, приуроченные к нижнеэоценовым или верхнеэоценовым отложениям (Камышбашинское месторождение).

Применение природных сорбентов цеолитовой структуры базируется на использовании их адсорбционных, молекулярно-ситовых и ионообменных свойств; высокая адсорбционная активность цеолитов обусловлена особенностью строения их кристаллической структуры, молекулярно-ситовые свойства их характеризуются однородной структурой внутренних пор, размеры которых соизмеримы с размером молекул адсорбата. Ионообменные свойства природных сорбентов цеолитовой структуры обусловлены наличием в них катионов в количестве, необходимом для уравнивания суммарного отрицательного заряда, возникающего в результате изоморфного замещения кремния в кремний-кислородном

тетраэдре алюминием или алюминия ионами магния и другими катионами в алюмо-кислородном октаэдре (возможно, и в тетраэдре).

Природные цеолиты могут применяться для самых различных целей — в качестве адсорбентов, наполнителей и т. д. Если размеры каналов и полостей соизмеримы с размером молекул, то цеолиты применяют для разделения газовых и жидких смесей, используя различие в размере и в форме составляющих молекул. Замещая поглощенные цеолитами катионы другими, можно изменять разделяющую способность цеолитов. Это позволит получить набор адсорбентов с различными избирательными свойствами, используемых для хроматографического разделения смесей.

Сорбционная емкость цеолитов гораздо больше по отношению к полярным молекулам, чем к неполярным, что важно использовать при осушке газов. При этом цеолиты имеют большие преимущества по сравнению с такими высокоэффективными осушителями, как окись алюминия, силикагель, диэтиленгликоль. При-

родные цеолиты с радиусом пор около 4 Å сорбируют большую группу молекул: H_2O , H_2S , SO_2 , CO_2 , NH_3 , N_2 , O_2 , CH_4 ; при низких температурах они наряду с этими молекулами сорбируют и молекулы углеводородов и спиртов низкого ряда. Последнее обстоятельство позволяет использовать их для обезвоживания спиртов (особенно тогда, когда молекулы спиртов не сорбируются во внутренних объемах цеолитов), для очистки сточных вод от фенола, а других примесей коксохимического завода от бензола, нитроциклогексана при производстве капролактама от нитробензола, моно и ди-нитрохлорбензола, нитротолуола, о- и п-нитрофенола и т. д.

Как ионные сита природные цеолиты, например, клиноптилолит, ввиду высокой избирательности по отношению к иону цезия используются для удаления следовых количеств цезия из слабоактивных растворов, а также в качестве сорбента при переработке низкоактивных сбросных растворов. Установленная активность по ионам меди позволяет их использовать для декатионирования сточных вод в рудной промышленности.

Клиноптилолиты, отличающиеся кислотостойкостью, могут с успехом применяться как поглотители кислых газов, или как осушители, например, хлора, хлористого водорода до влажности 0,001%.

Кислотная обработка кислотостойких цеолитов позволяет расширить входные окна каналов в кристаллической решетке минералов. Если размер входных окон исходного клиноптилолита составляет около 4 Å, то кислотная обработка приводит к расширению до 4,7—4,9 Å. С помощью этих образцов можно разделить смеси N_2 , O_2 , CO , углеводородные газы $C_1—C_3$, предельные углеводороды нормального строения с $C_6—C_{11}$, циклогексан, бензол, этилбензол, псевдокумол и кумол. Терморегенерация цеолитов в пределах их термостабильности способствует полному удалению ранее адсор-

бированных веществ, что важно для удлинения срока службы цеолитов в адсорберах.

Отмечено наличие у природных цеолитов брэнстедовского кислотного центра. Это дает возможность рекомендовать их как катализаторы для многих реакций, в том числе для термического разложения органических веществ, механизм катализа которых предусматривает образование ионов карбония. Дегидрированные цеолиты обладают кислотными центрами по Льюису, которые играют важную роль в ряде каталитических реакций, например для дегидратации, изомеризации и ароматизации. Кроме того, цеолиты являются носителями металлических катализаторов.

Применение палыгорскитовых глин базируется главным образом на их коллоидных и неколлоидных свойствах.

Области применения, основанного на коллоидных свойствах глин, следующие: связующие для литейных форм на нефтяной или водной основе; контроль адгезионной вязкости; буровые растворы для бурения на нефть и газ; наполнитель для красок (гелевый агент); фармацевтический наполнитель и адсорбент; жидкие суспензионные удобрения; суспензирующий агент для абразивов; стабилизатор эмульсионных вакс; смазка для прокатывания металла (суспензирующий агент); приготовление мыльных порошков; связующий агент для грануляции порошков.

Области применения палыгорскитовых глин с неколлоидными свойствами еще шире: очистка; обесцвечивание; нейтрализация; осветление; десульфуризация; деодорирование нефти; агент против затвердения аммониевых нитратов (удобрений); носитель для гранулированных и порошковых сельскохозяйственных химикатов (инсектициды, гербициды и т. д.); агент, способствующий равномерному растеканию краски; очистка полов; фармацевтический желудочный агент; полировочный ингредиент для легкого абразивного действия; носитель катализаторов; катализатор для *R*-бумаги; катализатор для полимеризации олефинов; избирательный адсорбент; осушитель нефти.

Механическая и термическая устойчивость палыгорскита и большие размеры поверхности определяют широкое использование его в качестве фильтрующего адсорбента, осушающего агента. Сравнительно большие поры делают палыгорскит пригодным для удаления таких высокомолекулярных тяжелых веществ, как сульфонаты резины, асфальтены, нафтеновые кислоты из нефтяных масел.

Испытания адсорбционной способности палыгорскитовых глин Камышбаши показали, что они хорошо поглощают нафтеновые кислоты и тем самым способствуют адсорбционной очистке жидких топлив. Проводимые в ТашИИТе Л. Б. Смолиной работы показали возможности регенерации отработанных трансформаторных дизельных масел термоактивированным палыгорскитом Камышбаши. Можно использовать палыгорскит в качестве осушителя энергетических и других масел.

Палыгорскит применяют при различных анализах — как хроматографический адсорбент при определении витаминов, углеводов, мыло-масляных смесей, для регулирования рН в сахарных ликерах, а также для разделения газовых и жидких смесей.

Палыгорскиты, как и цеолиты, имеют брэнстедовскую и льюисовскую кислотности, что и обуславливает их каталитические свойства.

Считается наиболее перспективным применение палыгорскита с использованием его коллоидных свойств. Коллоидные свойства палыгорскита Камышбаша существенно улучшаются после обработки его водорастворимыми полиэлектролитами, что делает палыгорскит пригодным для приготовления буровых растворов при бурении на нефть и газ, особенно в соленосных горизонтах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев А. А. Исследование теплоты адсорбции углеводов на монтмориллоните, подвергнутом различной обработке, методом газовой хроматографии, В сб. «Физико-химические исследования некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1973.
2. Амиров С. Т., Илюхин В. В., Белов Н. В. ДАН СССР, 174, 1967, стр. 667.
3. Амиров С. Т., Мамедов Х. С. «Геохимия», 1968, № 11.
4. Амфлетт Ч. Неорганические сита, М., «Мир», 1966.
5. Арипов Э. А. Природные минеральные сорбенты, их активирование, и модифицирование, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
6. Арипов Э. А. Набухание глин Кермине, В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
7. Арипов Э. А. и др. Исследование физико-химических и сорбционных свойств глин Кермине, В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
8. Арипов Э. А. «Узб. хим. ж.», 1972, № 6, стр. 35.
9. Арипов Э. А. Формирование вторичной структуры природных минеральных сорбентов, В сб. «Физико-химические свойства некоторых природных сорбентов Узбекистана», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1973.
10. Арипов Э. А. и др. Природные цеолиты Узбекистана и их использование. Информационное сообщение АН УзССР, № 83, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1973.
11. Арипов Э. А., Мирсалимов А. М., Ахмедов К. С. Изучение гидрофильности и структурно-сорбционных свойств клиноптилолита, обработанного соляной кислотой, В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
12. Ахмедов К. С. и др. ДАН УзССР, 1969, № 1, стр. 27.
13. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Муминов С. Э. Изучение осушающей способности природных минеральных сорбентов, В сб. «Физико-химические свойства некоторых глин Узбекистана», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1973.
14. Бадалов С. Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Алмалыкского рудного района, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1965.
15. Баскаков Ю. Ф., Крылов Н. И. Бельтауский габброидный интрузив и связанная с ним эндогенная минерализация, В сб. «Некоторые закономерности размещения эндогенного оруденения в Узбекистане», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1966.
16. Беленькая И. М., Дубинин М. М., Криштафори И. И. «Изв. АН СССР», сер. хим., 1971, № 7, стр. 1391.
17. Белицкий И. А. Физико-химические свойства природных цеолитов, Автореф. канд. дисс., Новосибирск, 1968.

18. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, М., Изд-во АН СССР, 1961.
19. Блох А. М. Структура воды и геологические процессы, М., «Недра», 1969.
20. Богданов В. И., Белицкий И. А. Устойчивость природных цеолитов в соляной кислоте, «Геология и геофизика», 1968, № 4, стр. 44.
21. Бондаренко С. В., Король А. Н. и др. «Укр. хим. ж.», 1970, 36, стр. 1030.
22. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов, М., «Недра», 1964.
23. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П. Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона, Новосибирск, «Наука», 1965.
24. Быков В. Т. и др. Изучение адсорбции паров воды природными цеолитами, В сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», М.—Л., «Наука», 1965.
25. Быков В. Т., Горьковская В. Т., Фролов Б. Л. Калориметрические исследования адсорбции углеводородов природными глинистыми минералами, В сб. «Природные сорбенты», М., «Наука», 1967.
26. Быков В. Т., Щербатюк Н. Е. Сорбция паров воды природными цеолитами и влияние подвижности молекул воды в цеолитах на процесс десорбции, В сб. «Природные сорбенты», М., «Наука», 1967.
27. Вернадский В. И. Минералогия, вып. 2, М., 1912.
28. Вертунов Л. Н. ЗВМО, Узб. отд., вып. 9, 1956, стр. 61—62.
29. Волорович М. П., Лазовская Н. В. «Коллоидн. ж.», 28, 1966, стр. 108.
30. Габрильян А. М. Литология, палеогеография и вопросы нефтеносности Ферганской депрессии, Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1957.
31. Геккер Р. Ф., Осипова А. И., Бельская Т. Н. Ферганский залив палеогенового моря Средней Азии, М., Изд-во АН СССР, 1962.
32. Година М. З. Об условиях образования углеродисто-кварцевой формации западного окончания Северо-Нуратинского хребта, В сб. «К геохимии и литологии Средней Азии», Л., «Недра», 1972.
33. Голованов И. М., Алехина З. В. ЗВМО, Узб. отд., вып. 20, 1969, стр. 156.
34. Голованов И. М., Бессельян И. Р. ЗВМО, Узб. отд., вып. 22, 1970, стр. 138.
35. Голованов И. М., Мусин Р. А. Эндогенные формации меди, В сб. «Эндогенные рудные формации Узбекистана», т. 1, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1966.
36. Голованов И. М., Туресебеков А. «Узб. геол. ж.», 1969, № 4, стр. 63.
37. Гребенщикова Н. П. и др. «Узб. хим. ж.», 1970, № 3, стр. 17.
38. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М., «Мир», 1970.
39. Грим Р. Е. Минералогия глин, М., ИЛ, 1956.
40. Гришко Н. И., Абакумова Т. А., Щербатюк Н. Е. Осушка спиртов при помощи природных и синтетических цеолитов, В сб. «Природные сорбенты», М., «Наука», 1967, стр. 188.
41. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции, М., ИЛ, 1962.
42. Дегенс Э. Геохимия осадочных образований, М., «Мир», 1967.
43. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы, т. 4, М., «Мир», 1966.
44. Дубинин М. М. Физико-химические основы сорбционной техники, М.—Л., Госхимтехиздат, 1932.
45. Дубинин М. М. Особенности адсорбции паров различных веществ на цеолитах как на микропористых адсорбентах, В сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», М.—Л., «Наука», 1965.
46. Ездаков В. И. «Узб. хим. ж.», 1960, № 4, стр. 25.
47. Ездаков В. И., Рудаков А. Н. Опыты по осушке бухарского газа

- природными адсорбентами, В сб. «Материалы 18-й научн. конф. проф.-препод. состава химфака СамГУ, Самарканд, 1966, стр. 12.
48. Еникеев М. Р. Цеолиты из Чаткала, Труды САГУ, вып. XXX, кн. 3, Ташкент, изд. САГУ, 1952.
 49. Жданов С. П. Применение теории капиллярной конденсации для исследования структуры пористых адсорбентов, В сб. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», М., Изд-во АН СССР, 1953.
 50. Жданов С. П., Егорова Е. Н. Химия цеолитов, Л., «Наука», 1968.
 51. Закиров М. З. Краткий обзор месторождений природных сорбентов Узбекистана, В сб. «Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1969.
 52. Закиров М. З. и др. Кермининское месторождение опоконидных глин (геологический очерк), В сб. «Опоконидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
 53. Закиров М. З. и др. Изв. вузов. «Геология и разведка», 1972, № 2, стр. 83.
 54. Закиров М. З., Соколова М. Ф., Мирсаидов М. М. «Узб. геол. ж.», 1972, № 1, стр. 41.
 55. Закиров М. З., Ясколко Т. И. «Узб. геол. ж.», 1968, № 3, стр. 40.
 56. Запраметов Б. Г., Деркунская А. В. Бюлл. САГУ, вып. 22, № 18, Ташкент, 1938.
 57. Зиндель И. А. ДАН УзССР, 1961, № 7, стр. 30.
 58. Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение, М., «Наука», 1966.
 59. Ибрагимов Ю. И. и др. «Узб. хим. ж.», 1971, № 6, стр. 28.
 60. Касымов А. К. Минералогия золоторудного месторождения Сарта-Буткан, Автореф. канд. дисс., Ташкент, 1961.
 61. Квирикашвили В. Л., Цуриков А. И. «Рабочий нефтяник», 1940, № 5, стр. 15.
 62. Киселев А. В., Яшин Я. И. Газоадсорбционная хроматография, М., «Наука», 1967.
 63. Колдаев А. А., Пак А. И. ДАН УзССР, 1971, № 12, стр. 40.
 64. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии, Минск, «Наука и техника», 1970.
 65. Кромская К. М. ЗВМО, Узб. отд., вып. 21, 1970, стр. 115.
 66. Кромская К. М. Минералогия эндогенного никель-графитового месторождения Таскаган и геохимия отдельных элементов, Автореф. канд. дисс., Ташкент, 1971.
 67. Круглицкий Н. Н. Физико-химические основы регулирования свойств дисперсий глинистых минералов, Киев, «Наукова думка», 1968.
 68. Кучукова М. С., Исмаилов М. И., Рахмедов У. Эндогенные формации вольфрама, В сб. «Эндогенные рудные формации Узбекистана», т. I, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1966.
 69. Лакеев В. П. и др. Опыт-промышленное освоение процесса адсорбционной осушки природного газа, В сб. «Адсорбенты, их получение, свойства и применение», Л., «Наука», 1971.
 70. Либензон Е. С. ЗВМО, Узб. отд., вып. 23, 1970, стр. 115.
 71. Либензон Е. С., Асанова А. П. «Узб. геол. ж.», 1968, № 4, стр. 44.
 72. Либензон Е. С., Асанова А. П. Опоконидные глинистые породы месторождения Кермине, В сб. «Адсорбционные свойства некоторых природных и синтетических сорбентов», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1969.
 73. Логвиенко Н. В., Карякин Л. И., Бергер М. Г., Кулеско Г. И. ЗВМО, 92, 1963, стр. 269.
 74. Мамаджанов У. Д., Сабиров Ш. М., Яцук П. Е. «Газовая промышленность», 1968, № 4, стр. 9.
 75. Марцин И. И., Островская А. Б., Валицкая В. М. Регулирование физико-химических свойств глинистых минералов при их гидротермальной и кислотной обработке, В сб. «Физико-химическая механика почв, грунтов, глин и строительных материалов», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1966.

76. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глин, М., Труды ВСЕГЕИ, 1957.
77. Милло Ж. Геология глин, М., «Наука», 1968.
78. Мирсалимов А. М. и др. «Узб. хим. ж.», 1970, № 5, стр. 44.
79. Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Исследование цеолитовой породы Кермине, В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
80. Мирсалимов А. М., Арипов Э. А., Ахмедов К. С. Природный цеолит — ломонтит из приташкентского района, В сб. «Физико-химические исследования глинистых и силикатных материалов», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
81. Мирсалимов А. М., Щербатюк Н. Е. Сорбционные свойства природных цеолитов Узбекистана, В сб. «Физико-химические свойства некоторых природных минеральных сорбентов Узбекистана», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1973.
82. Михайлов А. С. и др. Физические методы изучения цеолитов и распространение их в вулканогенно-осадочных отложениях СССР. Тезисы докладов третьего совещания по физическим методам исследования осадочных пород, Александров, 1973.
83. Михайлов А. С., Кринари А. И. «Советская геология», 1970, № 4, стр. 120.
84. Михайлов А. С., Кринари А. И., Маслов С. Е. ДАН СССР, 199, 1971, № 3, стр. 696.
85. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. «Коллоидн. ж.», 17 1955, стр. 105.
86. Моисеева М. И. Минералогия рудных месторождений северо-восточной части Кураминского хребта и сопредельных районов, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1969.
87. Морозов С. Д. Геология палеоценовых и эоценовых отложений центральных и юго-восточных Кызылкумов, Автореф. канд. дисс., Ташкент, 1971.
88. Мухометов И. В. Краткий отчет о геологическом путешествии по Туркестану в 1875 г., Записки императорского с.-петерб. минерал. о-ва, сер. II, ч. XII, 1877.
89. Наливкин Д. В. Учение о фациях, т. 1, 2, М., Изд-во АН СССР, 1956.
90. Ничипоренко С. П. Физико-химическая механика дисперсных структур в технологии строительной керамики, Киев, «Наукова думка», 1968.
91. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов, Киев, Изд-во АН УССР, 1961.
92. Овчаренко Ф. Д., и др. Коллоидная химия палыгорскита, Киев, Изд-во АН УССР, 1963.
93. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследование сорбции на природных сорбентах различного кристаллического строения, В сб. «Природные сорбенты», М., «Наука», 1967.
94. Овчаренко Ф. Д. и др. Исследование адсорбции на дисперсных минералах, В сб. «Адсорбенты, их получение, свойства и применение», Л., «Наука», 1971.
95. Овчаренко Ф. Д., Круглицкий Н. Н., Ничипоренко С. П., Третинник В. Ю. Исследование в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов, Киев, «Наукова думка», 1965.
96. Овчаренко Ф. Д., Тарасевич А. А., Куковский Е. Г. ДАН УССР, 7, 1962, стр. 931.
97. Орбаченко В. И. и др. Влияние термической обработки на физико-химические свойства палыгорскита и процессы структурообразования его водных дисперсий, В сб. «Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем», вып. 3, Киев, «Наукова думка», 1971.
98. Паус Н. Ф. Буровые промывочные жидкости, М., «Недра», 1967.
99. Перельман А. И. ДАН СССР, 1950, т. 71, стр. 541.
100. Петрография Узбекистана, кн. 1, Ташкент. Изд-во «Наука», 1964.
101. Пигузова Л. И. Об основных свойствах и применении непористых вы-

- сококремнистых природных цеолитов типа молекулярных сит, В сб. «Природные сорбенты», М., «Наука», 1967.
102. Поваренных А. С. ЗВМО, Узб. отд., вып. 8, 1955, стр. 127.
 103. Попов В. И. Геологические условия формирования кайнозойских моласс Ферганы, Комитет наук УзССР, Гос. изд-во научн. технич. и социально-экономич. лит-ры УзССР, Ташкент, 1940.
 104. Попов В. И. и др. Руководство по определению осадочных фациальных комплексов и методика фациально-палеогеографического картирования, Л., Гостоптехиздат, 1963.
 105. Радул Н. М., Овчаренко Ф. Д. «Укр. хим. ж.», 1969, 35 стр 13.
 106. Растранико А. И. «Зав. лаб.», 1955, т. 21, стр. 625.
 107. Ратеев М. А., Осипова А. И. ДАН СССР, 1958, т. 123, стр. 166.
 108. Рекшинская Л. Г. Атлас электронных микрофотографий глинистых минералов и их природных ассоциаций в осадочных породах, М., «Недра», 1966.
 109. Рузматов С. ЗВМО, Узб. отд., вып. 3, 1959.
 110. Рябова Н. Д., Адылова Т. Т. «Узб. хим. ж.», 1961, № 5, стр. 46.
 111. Сабиров Ш. М., Арипов Э. А. и др. Осушка газов кермининскими глинами, В сб. «Опоковидные глины Кермине», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
 112. Саидходжаев Ш. Г. Фациально-литологические и геохимические особенности нефтегазоносных палеогеновых отложений Ферганской впадины, Автореф. канд. дисс., Ташкент, 1966.
 113. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе, М., «Наука», 1970.
 114. Сергеенко С. Р. Состав и основные направления химической переработки конденсатов газовых месторождений Средней Азии. В сб. «Газо-конденсаты и нефти», Ашхабад, Изд-во «Ылым» ТуркмССР, 1968.
 115. Смирнова С. К. «Узб. геол. ж.», 1970, № 6, стр. 40.
 116. Соколов В. А. и др. Молекулярные сита и их применение, М., «Химия», 1964.
 117. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. 1, 2, Изд-во АН СССР, 1963.
 118. Тейлор В. Природа алюмосиликатных основных («вязанных») структур и их свойства, В сб. «Основные идеи геохимии», вып. 3, ОНТИ, М.—Л., 1937.
 119. Тесленко Г. И. и др. «Узб. хим. ж.», 1969, № 3, стр. 66.
 120. Тихомирова Е. С. ДАН СССР, 1963, т. 149, № 3, стр. 688.
 121. Уклонский А. С. Бричмуллинское месторождение плавикового шпата, В сб. «Материалы для минералогии Туркменистана», Труды Туркестанского научн. общ-ва, т. 1, Ташкент, 1923
 122. Хамрабаев И. Х. Магматизм и постмагматические процессы в Западном Узбекистане, Ташкент, Изд-во АН УзССР, 1958.
 123. Цицишвили Г. В. Физико-химические свойства новых ионообменных форм цеолитов, В сб. «Цеолиты, их синтез, свойства и применение», М.—Л., «Наука», 1965.
 124. Чернышева Л. Г., Адылова Т. Т., Рябова Н. Д. Адсорбционная очистка циклогексана от метилциклопентана, В сб. «Адсорбенты для анализа и разделения нефтепродуктов», Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1970.
 125. Чернышева Л. Г., Рябова Н. Д. Исследование адсорбционного процесса выделения из газоконденсатов циклогексана и его очистки», Информационное сообщение АН УзССР, № 45, Ташкент, Изд-во «Фан» УзССР, 1971.
 126. Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре, М., Изд-во АН СССР, 1955.
 127. Ames L. L. Am. Min., 45, 689, 1960.
 128. Vaggar R. M. Brens toff — Chemie, 35, 325, 1954.
 129. Vaggar R. M. Brit. Chem., Ehg. Mag., 5, 267, 1957.
 130. Vaggar R. M. Pric. Chem. Soc., 99, 1958; Chem. Lnd. (London), 1258, 1963.
 131. Vaggar R. M., Makki M. B. Canad. J. Chem., 42, 1481, 1964.

132. Bissada K. K., Johus W. O. Cheng. *J. S. Clay Minerals*, **7**, 155 1967.
133. Bonatti E., Joensuu O. *Amer. Miner.*, **53**, 975, 1968.
134. Bradley W. E. *Am. Min.*, **25**, 405, 1949.
135. Brindley G. W. *Am. Min.*, **44**, № 5—6, 1959.
136. Coombs D. C., Ellis A., Fyfe S. W., Taylor A. M. *Geochim. et Cosmochim Acta*, **17**, 53, 1959.
137. Deffeyes K. S. Natural zeolite deposits of potential commercial use. Proceedings of the conference on molecular sieves in London, London, 1967.
138. Fink index to the powder diffraction file. American society for testing and materials, Philadelphia, 1969.
139. Fischer K. F., Meier W. M. *Forsch. Min.*, **42**, № 1, 1965.
140. Frysinger G. R. *Nature*, **194**, 351, 1962.
141. Handen W. L. *Clay and Clay miner*, **12**, 284, 1963.
142. Heller L. *Acta Univ. Carolinae, Geol. Sippl.*, **1**, 1961.
143. Hey M. H. Studies of the zeolites, pt. III. Natrolite and metanatrolite. *Min. Mag.*, **139**, 243, 1932.
144. Lates D. L. C. *Canad. J. Chem.* **46**, 1695, 1968.
145. Longchambon M. On the characteristic properties of palygorskite. *Compt. rend.*, **203**, 672, 1936.
146. Mason B., Sand L. B. *Amer mineralog.*, **45**, 341, 1960.
147. Marshall C. E., Calduell O. G. *J. Phys. and Colloid. Chem.*, **57**, № 1, 1947.
148. Meier W. M. Z., *Krist.* **113**, 430, 1960.
149. Meier W. M. Zeolite structures, Procelding of the conference on molecular sieves in London, London, 1967.
150. Miller R. *Clays and Clay Min.*, **11**, 381, 1964.
151. Millot G., Paquet H., Ruellan A. C. R. Acad. Sci ser. D., Paris, **268**, 1962.
152. Monier C., Chamley H. Presence de niveaux a attapulgitte sous les chevauchement de Roque—Forcade (Massif de la Sainte—Baume. Var). C. R. Sommarre des seances de la Soc. Geol. de France, Paris, 1968, fars. 7.
153. Mortland M. M., Fripiat J.J., Chaussidon J., Vytterhoven J.J. *Phys. Chem.*, **67**, 248, 1963.
154. Nutting P. G. Some standart thermal dehydration curves of minerals. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap., 197E. **197**, 1943.
155. Parry W., Reeves C. C. *Amer. Miner.*, **53**, 5—6, 1968.
156. Preisinger A. *Clays and Clay Mim.*, **61**, 1959.
157. Preisinger A. *Clays and Clay Min.*, **10**, 365, 1963.
158. Slansky M. Contribution à l'étude géologique du bassin sedimentaire cotier du Dahomey et du Togo, These sci. Nancy, 1959.
159. Smith J. V. *Min. Sve. Amer. Special Poper*, № 1, 1963.
160. Vernet G. Bill. Groupe Franc. Argiles, **19**, № 1, 107, 1967.
161. Westerland E. H., Drest W. Zeolite absorbents, Fr. patent, 1, 360, 899, 1964, (*Chem. Abstr.*, **62**, 4654, 1965).

Природные сорбенты цеолитовой структуры. Т., «Фан», 1974.

108 с. с табл. (АН УзССР, Ин-т химии). Список лит.: с. 99—104.

На обороте тит. л. авт.:

К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, А. А. Колдаев
(и др.).

В 1974 г.

В ИЗДАТЕЛЬСТВЕ „ФАН“ УЗССР
ВЫЙДЕТ В СВЕТ:

Регулирование свойств дисперсных систем (под ред. акад. АН УзССР К. С. Ахмедова), 10 изд. л., ориентировочная цена 1 р.

В книге обобщены результаты исследований устойчивости минеральных дисперсий (глины, мономинералы почвы, мономинеральные вяжущие) в присутствии низко- и высокомолекулярных поверхностноактивных веществ и полиэлектролитов. Особое внимание уделено применению новых перспективных полимерных препаратов, полученных в Институте химии АН УзССР. Рассмотрены некоторые аспекты механизма действия водорастворимых полимеров применительно к их использованию для регулирования устойчивости минеральных суспензий, встречающихся в буровой технике, на горно-обогатительных предприятиях химической промышленности, при водоочистке, в промышленности строительных материалов.

Издание рассчитано на научных сотрудников и аспирантов, работающих в области физической, коллоидной химии. Оно может быть полезно инженерам и техникам химических, горно-металлургических и обогатительных предприятий, предприятий промышленности строительных материалов, водоочистительных станций.

*Заявки следует направлять по адресу:
Ташкент 700129, ул. Навои, 30,
Узбекское объединение книжной торговли.*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.	3
Глава I. Характерные особенности сорбентов цеолитовой структуры.	4
§ 1. Цеолиты и глинистые минералы цеолитовой структуры.	4
§ 2. Классификация цеолитов.	8
Глава II. Краткий обзор месторождений природных сорбентов цеолитовой структуры Узбекистана.	14
§ 1. Цеолиты.	14
§ 2. Пальгорскитовые глины.	32
Глава III. Физико-химические и сорбционные свойства природных и активированных сорбентов цеолитовой структуры.	48
§ 1. Изучение физико-химических свойств природных цеолитов.	48
§ 2. Физико-химические и сорбционные свойства пальгорскитовых глин.	56
§ 3. Изучение влияния термообработки на сорбционные свойства цеолитов.	75
§ 4. Свойства термически активированных пальгорскитовых глин.	78
§ 5. Кислотная обработка цеолитов.	81
§ 6. Исследование адсорбционных свойств кислотноактивированных пальгорскитовых глин.	89
Заключение.	95
Литература.	99

Коллектив

ПРИРОДНЫЕ СОРБЕНТЫ ЦЕОЛИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

*Утверждено к печати Ученым советом Института химии,
Отделением химико-технологических наук АН УзССР*

Редактор *Н. М. Вайсбриг*
Художник *П. Н. Халилин*
Технический редактор *В. М. Тарахович*
Корректор *Н. В. Хазова*

Р05290. Сдано в набор 25/II-74 г. Подписано к печати 26/IV-74 г. Формат 60×85
Бумага тип. № 1. Бум. л. 3,375. Печ. л. 6,75. Учетно-изд. л. 6,8. Изд. № 733.
Тираж 1000. Цена 68 к. Заказ 54.

Типография издательства: «Фан» УзССР, г. Ташкент, проспект М. Горького, 1
Адрес издательства: Ташкент, ул. Гоголя, 70.

Цена 68 к.

1342