

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЦЕОЛИТОВ АМУРСКОЙ ОБЛАСТИ

Л.И. Рогулина, В.В. Юрков

Институт геологии и природопользования Амурского научного центра ДВО РАН

675000, Благовещенск, пер. Релочный, 1

E-mail: rogulina@mail.ru

Поступила в редакцию 17 июня 2005 г.

Дана краткая геологическая характеристика месторождений и проявлений цеолитов Амурской области. Определен химический и минеральный состав исследуемых цеолитов, установлены преобладающие фазы: морденит, клиноптилолит и клиноптилолит-гейландит. Рассмотрены методы диагностики и количественного определения цеолитов в вулканогенных породах, возможности их использования в промышленности, сельском хозяйстве и охране окружающей среды.

Ключевые слова: *месторождение, цеолиты, морденит, клиноптилолит, гейландит, туф, риолит, порода, минерализация.*

THE CHARACTERISTICS OF ZEOLITES MINERALOGICAL COMPOSITION OF AMUR REGION

L.I. Rogulina, V.V. Yurkov

Institute of Geology and Nature Management, Amur Science Centre, Far Eastern Branch of RAS

The brief geological review of deposits and displays of zeolites in Amur region is given. Chemical and mineralogical composition of researched zeolites was defined. Predominated phases of mordenite, clinoptilolite and clinoptilolite-heulandite were established. The methods of diagnostics and quantitative definition of zeolites in volcanic rocks, the possibility of using them in industry, agriculture and protection of an environment are given in the article.

Key words: *depozite, zeolite, mordenite, clinoptilolite, heulandite, tuff, rhyolite, rock, mineralization.*

Природные цеолиты, благодаря своим уникальным свойствам: каталитическим, адсорбционным, ионообменным и другим, обусловленным особенностями кристаллической структуры, находят все большую сферу применения и являются относительно дешевым сырьем по сравнению с использованием синтетических материалов. Обширная информация, опубликованная в различных отечественных и иностранных изданиях за последние 20 лет, показывает, что цеолиты эффективно используются: в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве, строительстве и

природоохранных мероприятиях. Основные запасы цеолитового сырья России сосредоточены в Забайкалье и на Дальнем Востоке [Государственный..., 2002].

Амурская область располагает значительными ресурсами цеолитов, выявленных в экономически освоенных районах: Зейском и Бурейском (рис. 1). Суммарные прогнозные запасы цеолитового сырья области, по данным Министерства природных ресурсов [Минерально-сырьевая..., 2000], составляют более 100 млн. тонн. Наиболее разведанными месторождениями, запасы которых поставлены на госу-

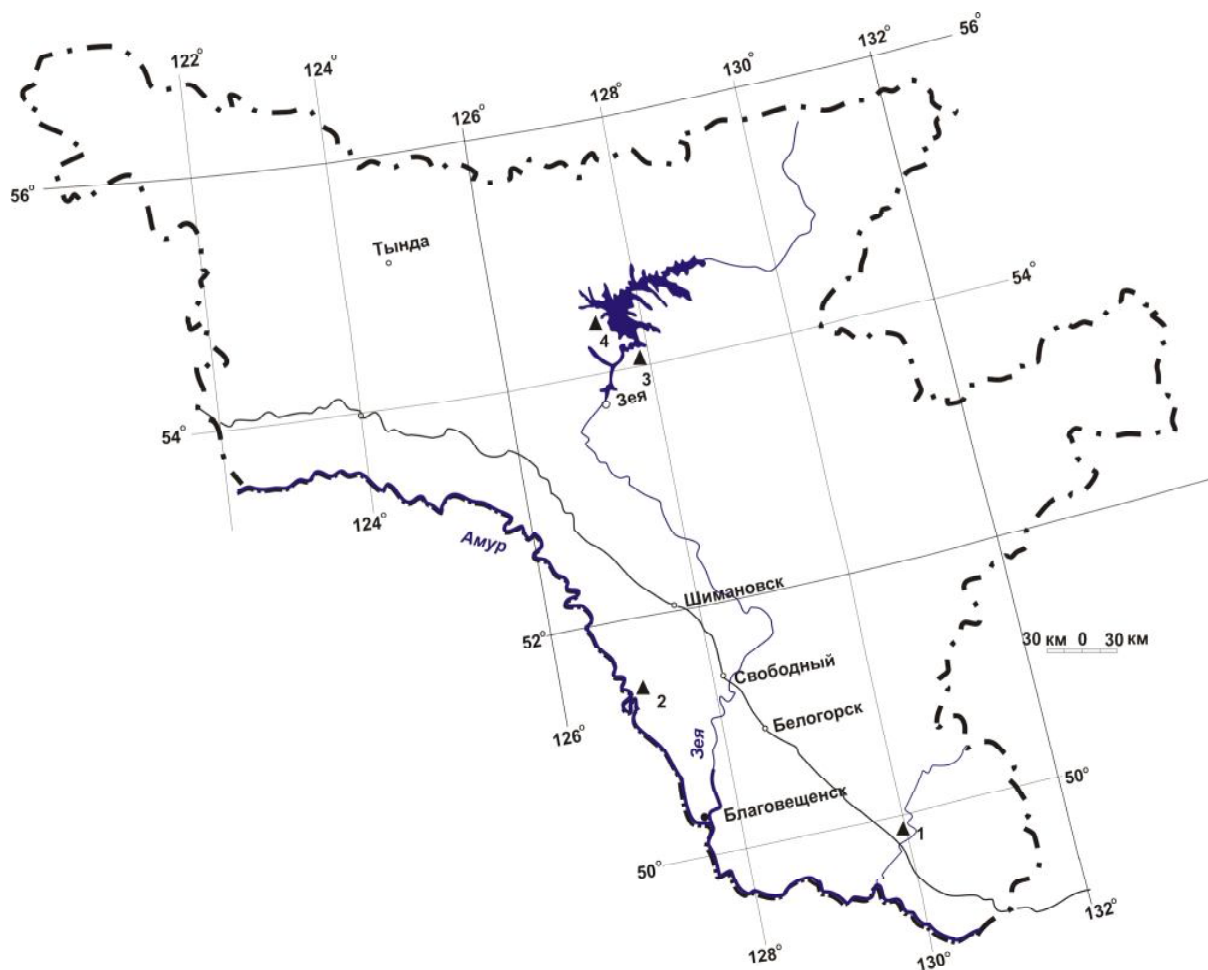


Рис. 1. Месторождения цеолитов Амурской области.
1 – Куликовское, 2 – Корсаковское, 3 – Резниковское, 4 – Вангинское.

дарственный баланс, являются Куликовское и Вангинское. Технологическими испытаниями установлена высокая эффективность применения цеолитов этих месторождений при производстве цемента, получении бесцементных вяжущих растворов, бетонов и изделий из них, кладочных и штукатурных растворов, пластовых отделочных составов для наружных и внутренних работ. Получены эффективные результаты использования цеолитов в очистке питьевых и сточных вод; в сельском хозяйстве, как кормовой добавки в пищу животных и птицы, а также в качестве мелиорантов на открытых и закрытых грунтах для повышения урожайности овощей и зерновых [Челищев, 1978; Потапова, 1995; Беляев, 1996; Беляев, 1999; Юрков, 2004]. Целью настоящей работы является изучение различными методами вещественного состава, физико-химических свойств цеолитов месторождений с балансowymi запа-

сами и рассмотрение возможности вовлечения нового вида сырья в производство.

Изучение вещественного состава цеолитов Амурской области проводилось по материалам, отобранным авторами на месторождениях Куликовское, Вангинское и рудопроявлении Самсоновское.

Куликовское месторождение цеолитов расположено в Бурейском районе, в пределах Долдыкано-Буреинского цеолитоносного узла, связанного с одноименной вулканотектонической депрессией, которая является составной частью Правобуреинской вулканической зоны. По материалам М.В. Мартынюка (1982), площадь месторождения сложена вулканогенными образованиями солонечного комплекса верхнемелового возраста. Цеолитовая минерализация развивается по витролипаритам, их лавобрекчиям, витрокластическим туфам и вулканическим стеклам, формируя многоярусные,

Рис. 2. Проявления цеолитовой минерализации правобузейской площади.

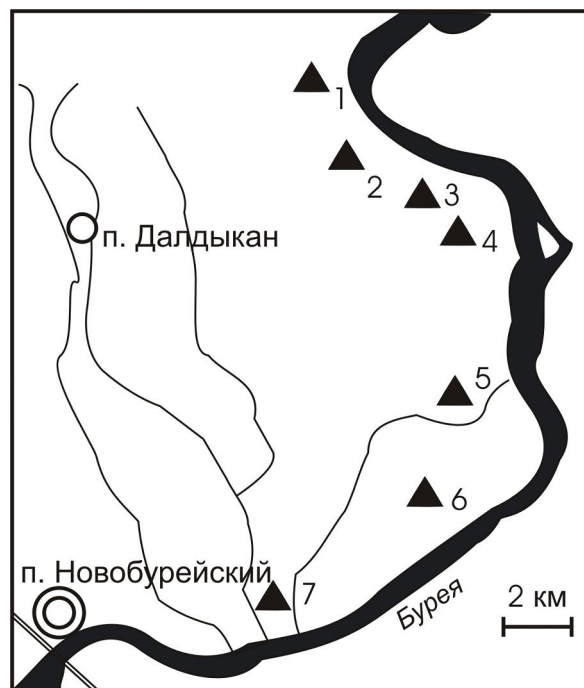
1 – Пасечное (северное); 2 – Пасечное (южное); 3 – Иркунское; 4 – Боновое; 5 – Куликовское; 6 – Самсоновское; 7 – Далдыканское.

продуктивные горизонты. Кроме Куликовского месторождения, на площади выявлено 7 проявлений цеолитовой минерализации, из которых наиболее изученными и перспективными являются: Самсоновское и Пасечное (рис. 2).

По результатам разведки, проведенной под руководством Ю.Л. Чирикова (1992), на месторождении Куликовском выявлены 3 субпараллельные пластообразные продуктивные залежи протяженностью от 1100 до 1500 м, шириной от 400 до 1300 м и средней мощностью 16,8-20,7 м. Среднее содержание цеолитов 37-43 %, преобладает морденит до 60 %, клиноптилолит-морденит составляет около 30 % и клиноптилолит – 4 %. Балансовые запасы подсчитаны по категориям А + В + С₁.

Вангинское месторождение расположено в Зейском районе в верхнем течении р. Ванга. В структурно-минерогеническом отношении – это Вангинский цеолитоносный узел, пространственно совпадающий с одноименной вулканно-тектонической впадиной, локализованной в центральной части Дамбукинского блока Становой складчатой системы. Месторождение сложено нижнемеловыми вулканогенными и вулканогенно-осадочными образованиями вангинской свиты. Продуктивные цеолитизированные породы, представленные пепловыми туфами и риолитами, образуют 2 пластообразные полого-падающие залежи мощностью до 20 м и протяженностью около 5 км. Выделено 3 сорта руд: богатые – с содержанием цеолитов более 70 %, рядовые – 50-70 % и бедные, где цеолиты составляют 30-50 %. Среднее содержание цеолитов в руде 56 %. По минеральному составу руды относятся к клиноптилолит-гейландитовому типу. Предварительно разведаны: залежь 1 с подсчетом запасов по категории С₁, залежь 2 до категории – С₂, залежь 3 оценена прогнозными ресурсами Р₁.

Помимо Вангинского месторождения, в Зейском районе предварительно оценено **Резниковское рудопроявление**, расположенное на левом берегу Зейского водохранилища, в зоне Тукурингрского разлома, в пределах Уганской



вулканно-тектонической структуры. Оно также сложено вулканогенными и осадочными породами нижнего мела. Цеолитизация вулканогенных образований на площади впервые выявлена в 1965 г., а по результатам поисково-разведочных работ 1991 г. подсчитаны прогнозные ресурсы по категориям Р + Р₁. В процессе этих работ выявлено, что цеолитизация носит площадной неравномерный характер. Продуктивная залежь мощностью до 100 м имеет субгоризонтальное положение. Содержание цеолитов в горных породах варьирует от 12-15 до 80-98 %, среднее составляет 52-55 %; содержание вредных примесей (Pb, F, As, Bi, Cd) не превышает предельно допустимые концентрации; содержание радиоактивных элементов – ниже кларка в вулканогенных породах кислого состава. Среди цеолитов преобладает клиноптилолит-морденит, иногда присутствует гейландит.

Таблица разведанных запасов цеолитов Амурской области приводится по материалам геолого-разведочных работ 1990-1994 гг. (табл. 1). Определение содержания цеолитов при геолого-разведочных работах осуществлялось термохимическим методом с помощью полевой цеолитовой лаборатории (ПЦЛ), результаты которой несколько превышали содержание цеолитов за счет термоэффектов гидрослюдов и монтмориллонита, содержащихся в породе. Поправочный коэффициент при количественных пересчетах учитывался частично.

Запасы цеолитов Амурской области

№ п/п	Месторождения и проявления	Запасы по материалам В.И. Савинкова, Н.И. Баракова (1994), млн. т					Общие
		Балансовые		Забалансовые			
		A+B+C	C+C ₁	P ₁	P ₂	P ₃	
Зейский район							
1	Вангинское	0,90	1,54	6,00	–	–	9,64
2	Резниковское	–	–	–	8,60	–	8,60
Бурейский район							
3	Куликовское	14,20	31,20	–	–	43,80	89,20
4	Самсоновское	–	1,05	2,29	–	4,47	7,81
5	Пасечное	–	–	16,10	–	–	16,10
6	Иркунское	–	–	–	1,20	–	1,20
7	Боновое	–	–	–	1,20	8,80	10,00
8	Долдыканское	–	–	–	–	3,00	3,00
9	Верхнеиркунское	–	–	–	–	2,00	2,00

Вещественный состав цеолитизированных пород амурских месторождений изучался нами следующими методами: спектральным на СТЭ-1, атомно-адсорбционным – НІТАСНІ-180-50, фотоэлектрокалориметрическим – КФК-3, минералогическим (шлиховым, петрографическим и иммерсионным) – МБС-10 и ПОЛАМ-Р211, рентгенофазовым – ДРОН-3 и УРС-2, электронно-микроскопическим – JSM-35С и LEO-1420 в АмурКНИИ АмурНЦ ДВО РАН; термическими на дериватографе Q-1000, ИК-спектроскопии – SPECORD75-IR в Амурском государственном университете.

Авторы, на примере использования различных методов, показали возможности каждого в определении качественного и количественного состава цеолитов.

Химический состав цеолитового сырья является одним из важных показателей его качества. От отношения Si/Al и катионного состава цеолитов зависят их ионообменные свойства, стойкость к агрессивным веществам и высоким температурам, способность к модифицированию и ряд других технологических характеристик. Высококремнистые цеолиты: клиноптилолит, морденит и др. – наиболее устойчивы к вышеуказанным факторам, а также являются хорошими ионообменниками и находят широкое применение в адсорбционной технике, по этой причине их относят к промышленно ценным минералам [Брек, 1976].

Цеолиты исследуемых месторождений по химическому составу несколько различаются между собой (табл. 2). Практически для

Таблица 2

Химический состав цеолитов месторождений Амурской области

Компоненты, мас. %	По данным ДВИМС			По данным авторов	
	Самсоновское	Куликовское	Вангинское	Куликовское	Вангинское
SiO ₂	70,83	72,68	68,36	71,01	67,63
Al ₂ O ₃	12,11	10,8	12,84	10,95	12,11
TiO ₂	0,17	0,16	0,12	0,21	<0,2
Fe ₂ O ₃	1,86	2,56	0,7	2,07	0,72
FeO	0,56	0,56	<0,2	0,59	0,1
CaO	1,92	1,17	2,66	1,61	3,52
MgO	0,61	0,22	1,92	0,23	1,33
MnO	0,01	0,08	0,04	0,04	0,06
Na ₂ O	1,48	1,44	0,56	0,39	0,6
K ₂ O	3,39	3,39	2,74	3,16	2,21
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
п.п.п	7,8	6,38	9,87	8,96	10,34

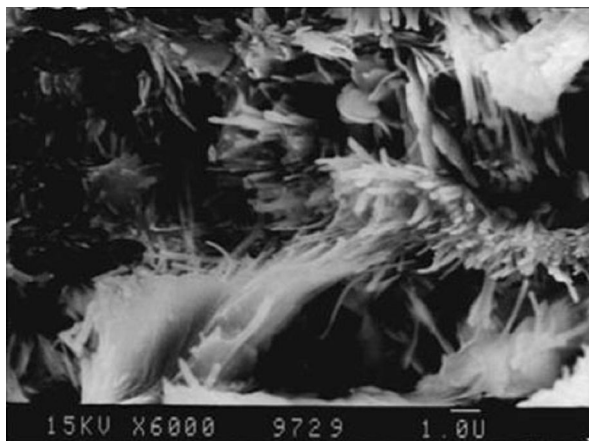


Рис. 3. Игольчатые кристаллы морденита. Месторождение Куликовское.

всех образцов характерно высокое содержание SiO_2 (около 70 %) и $\text{Si}/\text{Al} \geq 5$, что указывает на присутствие высококремнистых цеолитов (клиноптилолита, морденита). Исключение составляют некоторые пробы, отобранные на Вангинском месторождении, где кремнистый модуль изменяется от 4,0 до 5,5 и преобладает промежуточный минерал изоморфного ряда клиноптилолит-гейландит. В цеолитах Вангинского месторождения, по сравнению с цеолитами Куликовского, отмечается понижение содержаний Na и K и повышение Ca. Таким образом, по катионному составу первые можно характеризовать как кальциевые, а вторые – как калий-натриевые.

Установлено, что цеолиты тесно ассоциируют с полевыми шпатами, слюдами, хлоритами, монтмориллонитом и минералами кремнезема. Петрографическое изучение шлифов показало, что цеолитсодержащие породы представлены спекшимися витро- и литовитрокластическими девитрифицированными туфами кислого состава и риолитами. Продуктами девитрификации являются цеолиты, иллиты, гидромусковиты, хлориты, слюды, монтмориллониты. Цеолиты практически целиком замещают обломки вулканического стекла и пепловый материал в туфах, иногда развиваются по полевым шпатам. Количество их варьирует в значительных пределах (до 90 %), но в среднем составляет 30–40 %; размеры выделений колеблются от 0,01 до 0,85 мм. Цеолитизация цементующей массы (пепловой с участками спекания), также изменяется в значительных пределах: от 5–10 до 90 %. Морфологические выде-

ления цеолитов в породе – призмы и игольчатые кристаллы. Они образуют сферолитовые, гнездообразные и линзообразные текстуры в вулканогенных породах. По петрографическим характеристикам исследуемые цеолиты относятся к гейландит-клиноптилолиту (Вангинское месторождение) и мордениту (Куликовское), что сопоставимо с их химическим составом.

Электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что цеолиты в основном имеют сложный рельеф микроповерхности, образованный микрокристаллами и агрегатами, представленными в большинстве случаев тонкодисперсной массой. Агрегаты микрокристаллов концентрируются в микрожеодах и микротрещинах, расположенных в породе сравнительно равномерно. В образцах цеолитизированных пород обнаружены скопления микрокристаллов морденита игольчатой, сноповидной и розетковидной форм (рис. 3). Для микрокристаллов клиноптилолита характерен пластинчатый габитус (рис. 4). В туфах отмечается их совместная ассоциация (рис. 5). При значительных увеличениях ($\times 1000$) на поверхностях исследуемых образцов цеолитов отчетливо наблюдается тонкодисперсная кристаллическая структура и ямки травления. Здесь же видны скопления, по морфологии напоминающие микросферолиты, вероятно, они являются центрами новообразований.

Рентгеновская дифрактометрия является одним из наиболее достоверных методов качественной диагностики цеолитов и ассоциирующих с ними минералов в цеолитсодержащих породах. На дифрактограммах по пикам отчет-

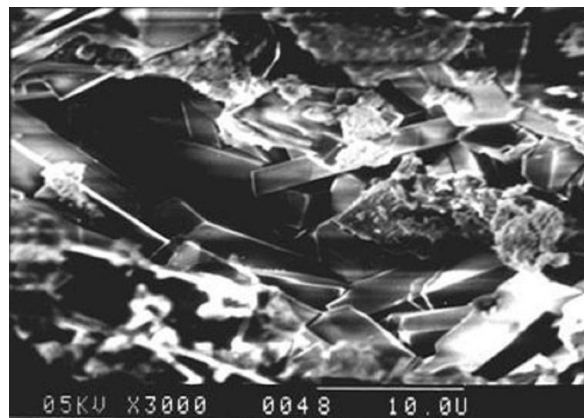


Рис. 4. Пластинчатые кристаллы клиноптилолита. Месторождение Вангинское.

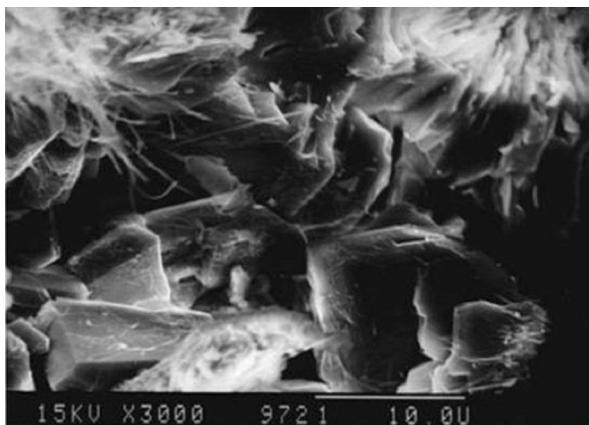


Рис. 5. Ассоциация кристаллов морденита и клиноптилолита.
Месторождение Куликовское.

ливо диагностируются цеолиты, кварц, полевые шпаты, слюды, монтмориллониты. Идентификация фаз производилась по рентгенометрической картотеке JCPDS [Powder ..., 1973а,б; 1974; Selected ..., 1974] и рентгенографическому определителю цеолитов [Семущкин, 1986]. В результате исследований выявлено, что минералы цеолитов представлены в основном морденитом и клиноптилолит-гейландитом (рис. 6). Основные диагностические максимумы для клиноптилолита (d): 0,85-0,9 нм, 0,396-0,399 нм, 0,296-0,298 нм; для морденита – 0,82-0,83 нм, 0,385-0,387 нм, 0,287-0,289 нм. Минералы изоморфного ряда клиноптилолит-гейландит имеют близкие рентгеновские спектры, поэтому для их дифференцированной диагностики необходимо использовать дополнительные методы анализа. Результаты рентгеноструктурного анализа подтвердили данные оптической минералогии.

Дифференциальный термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы применялись авторами для исследования всех образцов цеолитизированных пород и технологических проб. На кривых ДТА цеолитизированных пород амурских месторождений регистрируется эндотермический эффект в интервале температур 50-350°C с максимумом 170-180°C, соответствующий мордениту и около 130-140°C – клиноптилолиту (типичный для данных минералов, обусловленный их дегидратацией). Минералы, промежуточные между клиноптилолитом и гейландитом, имеют эндотермический эффект с двумя максимумами:

150-180°C, 230-250°C, а гейландит еще и при 300-320°C (регистрируется не всегда). Практически на всех термограммах цеолитизированных пород Куликовского и Самсоновского месторождений присутствует небольшой эндотермический эффект при 500-550°C, отсутствующий или слабо развитый у пород Вангинского месторождения. Этот эффект, вероятно, связан с дегидроксилированием – процессом, происходящим при температурах свыше 350°C в результате отрыва гидроксильных групп, и зависит от степени гидротермально-метасоматического процесса, происходящего на данной площади [Димитров и др., 1985]. Изменение массы (кривая ТГ) происходит плавно и непрерывно (кроме гейландита, имеющего ступенчатую кривую ТГ) в широком интервале температур 50-700°C и составляет в породах различных месторождений от 5-6 до 14-16 %. Экзотермические эффекты на кривых ДТА цеолитов показывают перестройку в их каркасе и образование новых фаз [Белицкий, 1972]. Наличие этих эффектов дает возможность судить о термической стойкости цеолитов, что имеет особое значение для определения режимов их активации и регенерации. У исследованных образцов цеолитов экзоэффекты наблюдаются при температурах свыше 600°C (рис. 7).

Метод ИК-спектроскопии применялся нами ограниченно, только для технологических проб. Оценка минерального состава образцов этим методом производилась по присутствию реперных полос пропускания конкретных минералов. На ИК-спектрах наблюдаются полосы пропускания: клиноптилолита, морденита 480 см⁻¹, 610-620 см⁻¹, 1060-1120 см⁻¹, 1640-1650 см⁻¹ и 3620-3630 см⁻¹ (колебания внешне-тетраэдрических связей Si–O–Al и колебания O–H связей в цеолитной воде и гидроксильных группах); монтмориллонита 540 см⁻¹, 920 см⁻¹ и 3620 см⁻¹ (колебания связей Si–O–Al и Al–OH); кварца 780-800 см⁻¹ (колебание связи Si–O); вулканического стекла, аморфного кремнезема 800 см⁻¹, (связь Si–O), характерных для данных минералов. Анализ ИК-спектров амурских цеолитов показывает, что они представлены в основном клиноптилолитом (преобладает) и морденитом высокой степени кристаллизации. В исследованных образцах отмечается также незначительное количество аморфного кремнезема, который можно идентифицировать как нераскристаллизованное вулканическое стекло или кристобалит.

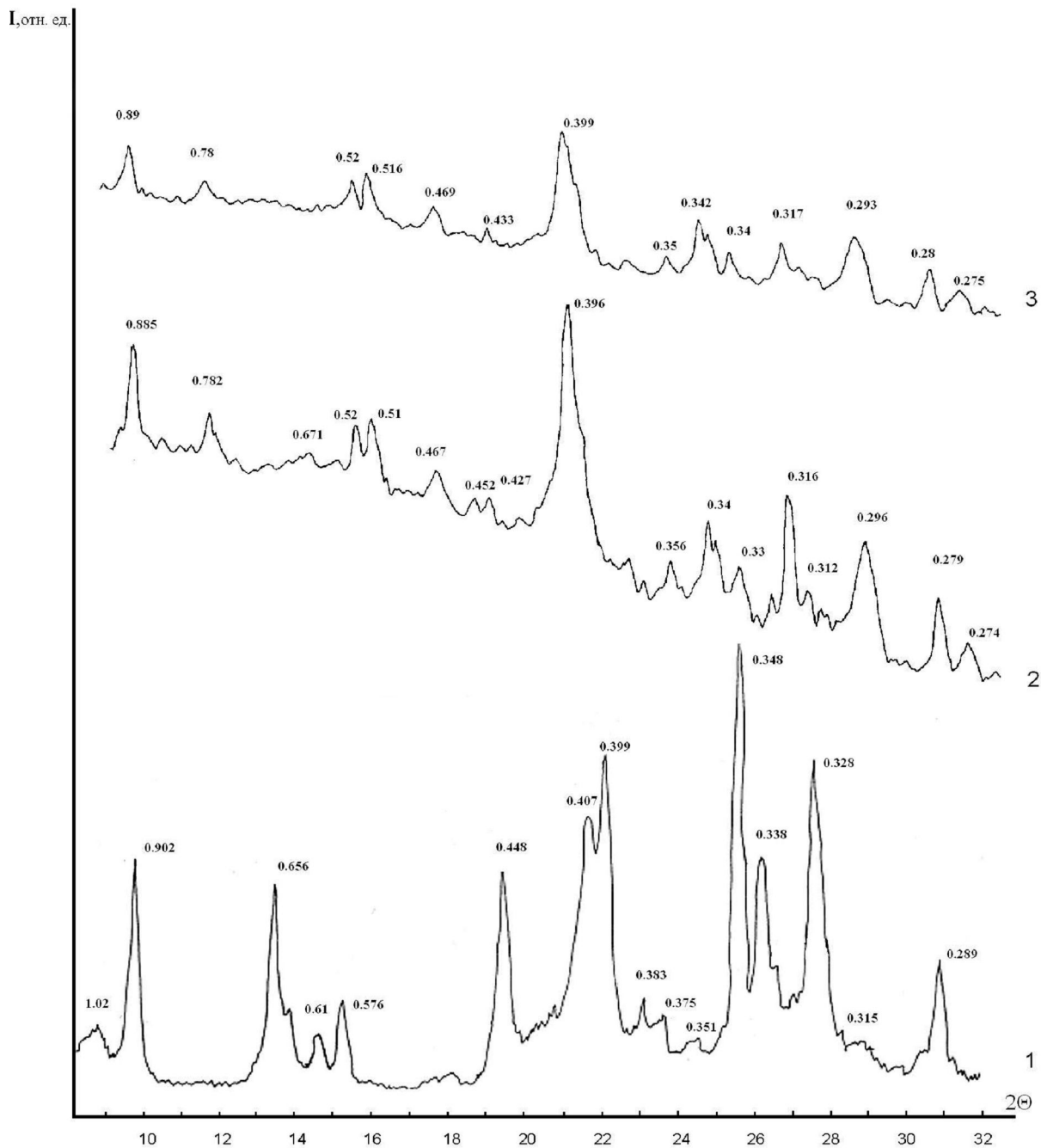


Рис. 6. Рентгенограммы исследуемых цеолитов.

1 – морденит (месторождение Куликовское); 2 – клиноптилолит (месторождение Вангинское); 3 – промежуточный минерал гейландит-клиноптилолит (месторождение Вангинское).

В результате исследования цеолитов установлено, что в нижнемеловых эффузивах Зейского района развиваются преимущественно Са-К цеолиты, а в верхнемеловых Бурейского – преобладают Na-К, вероятно, это связано с характером регионального метасоматоза. Они относятся к гейландит-клиноптилолиту (Вангинское месторождение), мордениту (Ку-

ликовское месторождение) и преимущественно клиноптилолиту (Самсоновское рудопроявление). Достоверными методами диагностики цеолитов являются: петрографический, дифференциально-термический, термогравиметрический, дифрактометрический и ИК-спектроскопический. Однако ни один из них не может считаться универсальным: петрографический наи-

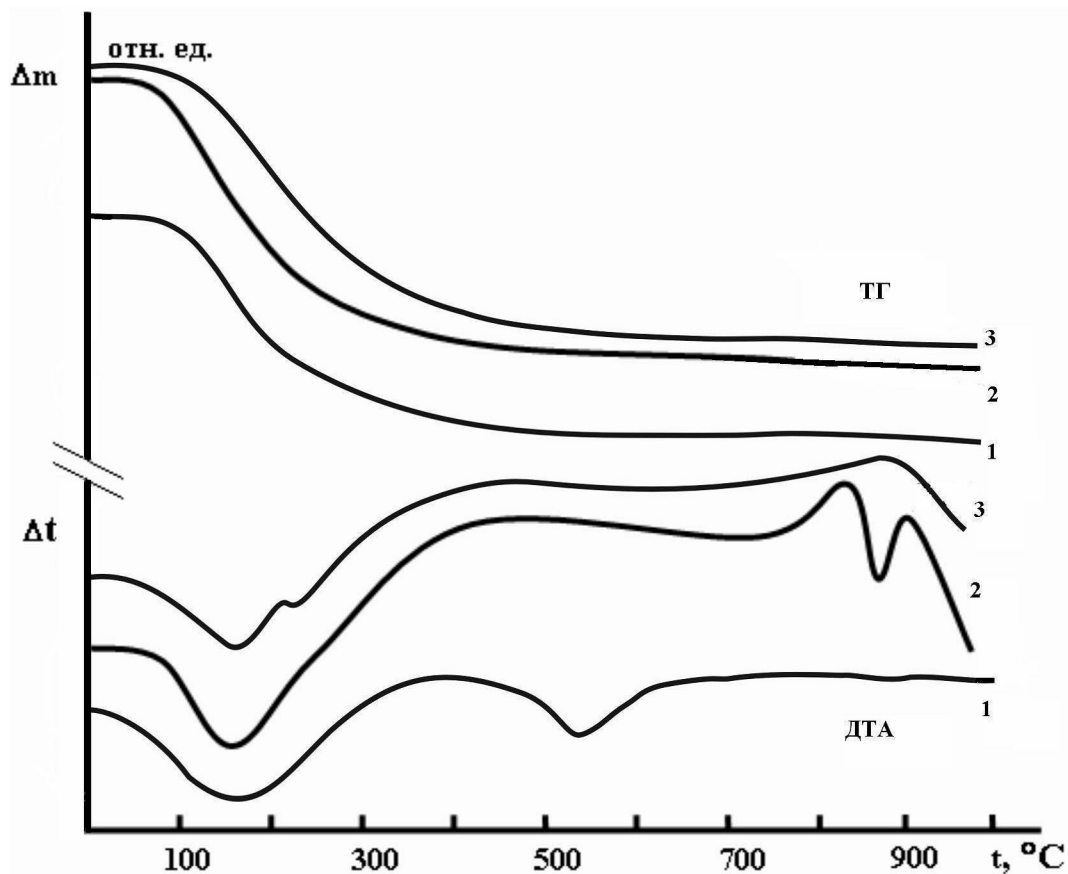


Рис. 7. Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ) кривые исследуемых цеолитов.

1 – морденит (месторождение Куликовское); 2 – клиноптилолит (месторождение Вангинское); 3 – промежуточный минерал гейландит-клиноптилолит (месторождение Вангинское).

более надежный, но трудоемкий; рентгено-структурный не разделяет минералы одного изоморфного ряда и не дает количественной характеристики фаз; термический увеличивает содержание цеолитов за счет наложения эндотермических эффектов монтмориллонита, гидрослюд и цеолитов. Следовательно, для определения количественного содержания цеолитов в породе необходимо применять методы исследования вещества в комплексе, или же, выбрав один из них, контролировать другими в статистически соответствующих соотношениях.

Высокий кремнистый модуль ($Si/Al \geq 5$) указывает на стойкость исследуемых цеолитов к агрессивным веществам и высоким температурам, что удовлетворяет существующим требованиям к применению цеолитов с использованием их уникальных полезных свойств: высокой степени гидратации, низкой плотности,

большим свободным внутрикristаллическим объемам, стабильности кристаллической структуры при дегидратации. Следствием этого является выраженная адсорбционная способность (молекулярно-ситовой эффект), селективность к ионам тяжелых металлов, каталитическая активность и т.д.

Учитывая минеральный состав, геологическую и технологическую изученность месторождений цеолитов Амурской области, авторы рекомендуют для вовлечения их в эксплуатацию решить вопросы минералого-технологического картирования с выделением блоков, пригодных для использования сырья, согласно единым техническим требованиям в различных областях.

Работа выполнена при поддержке гранта 05-III-Г-08-167 ДВО РАН

Список литературы

- Белицкий И.А., Букин Г.В., Топор Н.В.* Термическое исследование цеолитов // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. Т. 7. Новосибирск: Наука, 1972. С. 255-309.
- Беляев Р.А.* Цеолиты – Минерал XXI века // Экология и промышленность России. 1996. № 7. С. 34-35.
- Беляев Р.А., Юрков В.В.* Цеолиты – экологически и экономически эффективное, выгодное природное сырье. Благовещенск: Адм. Амурской обл., 1999. С. 185-187.
- Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.
- Государственный баланс запасов полезных ископаемых РФ на 1 января 2002 года: Цеолиты. М.: Росгеолфонд, 2002. В. 41. 32 с.
- Димитров Х., Младенов С., Попова З., Штейнберг К.-Х., Зигель Х.* Применение термического анализа при исследовании цеолитов // Труды конф. по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1985. С. 103-108.
- Минерально-сырьевая база Амурской области на рубеже веков / Отв. редактор И.А. Васильев. Благовещенск: ПКИ «Зея», 2000. С. 94-96.
- Потапова Н.В.* Рекомендации по использованию цеолитовой породы Куликовского месторождения для очистки природных вод. Хабаровск: Хабаровское кн. изд-во, 1995. 16 с.
- Семушкин В.Н.* Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск: Наука, 1986. 127 с.
- Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф.* Цеолиты – новый тип минерального сырья. М.: Недра, 1978. 174 с.
- Юрков В.В., Ланкин С.В., Барышников С.В. и др.* Цеолиты Амурской области // Вестник ДВО РАН. 2004. № 1. С. 69-79.
- Powder diffraction file. Search Manual (Hanavalt method). Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). USA, 1973a. 875 p.
- Powder diffraction file. Search Manual (Fink method) JCPDS. USA, 1973b. 1402 p.
- Powder diffraction file. Search Manual Minerals. JCPDS. USA, 1974. 262 p.
- Selected powder diffraction data for minerals. JCPDS. USA, 1974. 833 p.

Рецензент доктор геол.-мин. наук Г.А. Мизенс