

УДК 553.6, 553.21/24

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЙ ТРЕПЕЛ ХОТЫНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ОРЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ): МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

Белоусов Петр Евгеньевич¹,
belousov.peter@list.ru

Карелина Надежда Дмитриевна¹,
karelina-98@list.ru

Морозов Иван Аркадьевич¹,
ivan.morozov@yandex.ru

Рудмин Максим Андреевич²,
rudminma@tpu.ru

Милютин Виталий Витальевич³,
vmilyutin@mail.ru

Некрасова Наталья Анатольевна³,
nnekrassova@gmail.com

Румянцева Анастасия Олеговна¹,
rumyantseva.anastasia2017@yandex.ru

Закусина Ольга Владимировна¹,
o.zakusina@yandex.ru

Крупская Виктория Валерьевна¹,
krupskaya@ruclay.com

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Россия, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, г. Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью развития минерально-сырьевой базы месторождений высококачественного сорбционного сырья России, а также изучения свойств природных сорбентов с целью их дальнейшего применения на практике.

Целью работы является изучение особенностей геологического строения, условий образования, минерального состава и сорбционных свойств цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения.

Объектом исследования является Хотынецкое месторождение цеолитсодержащего трепела, изученное полевым отрядом Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН в 2019–2020 гг.

Методы: рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, ИК-спектроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, определение удельной поверхности и распределения пор по размерам, емкость катионного обмена, эксперименты по сорбции цезия, стронция и меди. Также была проведена палеотектоническая реконструкция.

Результаты. Продуктивная толща Хотынецкого месторождения состоит из трех пачек, основными полезными компонентами которых являются минералы группы цеолита, опал-кристобалита и смектита. Их содержание достигает 80 %. Образование месторождения происходило в три этапа и связано с первичным накоплением кремнезема в прибрежных морских водах, сносом терригенного глинистого материала с близлежащей суши, дальнейшим уплотнением и переработкой накопленного материала на стадии диагенеза. Образование клиноптилолита связано с повышением pH и растворением опал-кристобалитового и глинистого материала в результате вторичного воздействия низкотемпературных глубинных растворов. Проведенные эксперименты показали, что данное сырье обладает высокими сорбционными характеристиками по отношению к цезию и меди и может применяться в качестве компонента сорбционных смесей и барьеров для очистки загрязненных вод.

Ключевые слова:

трепел, цеолит, глинистые минералы, сорбция, генезис, Хотынецкое месторождение, мел, Воронежская антеклиза, Орловская область.

Введение

Природные цеолиты и трепел являются ценным индустриальным сырьем, которое применяют во многих отраслях промышленности, таких как сельское хозяйство и животноводство, нефтехимия и очистка загрязненных вод. За счет высокой способности к водопоглощению данные породы применяют в качестве конденсаторов почв в засушливых регионах, а также в качестве осушающих и гигиенических подстилок для скота и домашних животных. Наличие пористости в трепеле и цеолите способствует поглощению

воды и растворенных в ней питательных веществ, полезных микроэлементов и медленному их высвобождению в засушливые периоды. Кроме того, трепел, как продукт первично биогенных кремнистых отложений, сохраняет высокое содержание фосфора в легко растворимой форме. В нефтехимии их используют в качестве молекулярных сит, катализаторов и эффективных сорбентов при разливе нефтепродуктов. Одним из наиболее развивающихся и перспективных направлений является применение различных силицитов и цеолитов в качестве эффективных сорбентов

при очистке промышленных и природных вод от радионуклидов, тяжелых металлов и органических загрязнителей. Применяются как природные, так и модифицированные разновидности. Многочисленные экспериментальные и прикладные работы [1–4] показывают, что кремнистые породы и цеолиты являются перспективным и надежным материалом для борьбы с загрязнением окружающей среды.

Однако в России данные породы и минералы имеют весьма ограниченное использование в связи с недостаточной степенью развития минерально-сырьевой базы месторождений высококачественного сырья, что обуславливает актуальность исследований в данном направлении. Несмотря на значительные запасы месторождений цеолитов и цеолитсодержащего сырья, на данный момент разрабатываются только три месторождения, расположенные в Орловской области, Якутии и Забайкальском крае [5].

Другим вопросом, имеющим больше научное, чем прикладное значение, является отсутствие однозначного представления о происхождении подобного типа месторождений. Связано это с тем, что кремнистые био-хемогенные минералы и цеолиты имеют различную геологическую природу, хотя и встречаются вместе, как в случае рассматриваемого месторождения.

Данная работа написана по результатам геологических работ, проведенных полевым отрядом ИГЕМ РАН в 2019 и 2020 гг. на Хотынецком месторождении.

Геологическое строение района исследования и месторождения

Хотынецкое месторождение цеолитсодержащего трепела расположено в одноименном районе Орловской области и состоит из трех участков: Ворынецовского и Богородицкого, а также Образцовского, который на данный момент разрабатывается. Основным направлением использования данных пород является сельское хозяйство и производство наполнителей для кошачьих туалетов.

В структурном плане изучаемая территория расположена в центральной части Русской платформы и приурочена к северной части Воронежского кристаллического массива. В геологическом строении территории принимают участие отложения осадочного чехла палеозойского и мезозойского возраста, сложенные терригенными породами девонской, юрской и меловой систем, а также четвертичные отложения. Под осадочным чехлом залегает дислоцированный докембрийский кристаллический фундамент.

Девонские отложения на описываемой площади развиты повсеместно. Их мощность составляет более 200 м. Сложена девонская система в основном доломитами и доломитизированными известняками, реже встречаются глинистые, мергелистые и песчаные прослои, а также остатки флоры и фауны. Юрский горизонт представлен средней и верхней юрой – батский и келловейский ярусы. Мощность горизонта составляет порядка 50 м. Наибольшее распространение имеют глинистые отложения, а также пески и песчаники с углистыми и растительными остатками. Мощ-

ность меловых отложений достигает 85 м, и представлены они преимущественно известковистыми песками, опоками и опокovidными глинистыми породами, а также трепелами. К меловым отложениям и приурочено Хотынецкое месторождение.

Подстилают продуктивную толщу породы, представленные пачечным мелом, относящиеся к туронскому ярусу (K_2t), который в свою очередь с несогласием залегает на альб-сеноманских песчаных отложениях нижнего мела ($K_{1al}+K_2s$). Мощность пачечного мела колеблется от 0,5 до 5 м и в среднем составляет 2,5 м.

Хотынецкое месторождение приурочено к верхнему отделу меловой системы, коньякскому и сантонскому ярусам (рис. 1). Морфологически толща трепелов представляет пласт, имеющий сплошное распространение по всей площади участка. Нижняя граница залежи имеет ровную субгоризонтальную поверхность и плавно погружается в юго-западном направлении до 2 м на 1 км. Падение пласта незначительное в юго-западном направлении.

Мощность продуктивной толщи цеолитсодержащих трепелов в среднем составляет 20 м, местами доходит до 40 м. Отличительной чертой Хотынецкого месторождения является то, что полезным компонентом считается сумма минералов группы цеолита, опал-кристобалита и смектита. Их суммарное содержание достигает 80 %. В опал-кристобалитовой фазе преобладает аморфный кремнезем, кристобалит и тридимит присутствуют в незначительном количестве (табл. 1).

Выше продуктивной толщи залегают алевролитистые и трепеловидные глины того же возраста. Их средняя мощность составляет 11 м. В связи с низким содержанием полезных компонентов промышленного интереса они не представляются.

Завершают разрез четвертичные отложения, имеющие повсеместное распространение со средней мощностью в 10–15 м. Отложения представлены мореной и водно-ледниковыми отложениями.

Материалы и методы

В результате полевых работ авторами было изучено геологическое строение и литологические особенности меловых пород в различных частях карьера. Отобраны образцы пород в средней и нижней продуктивных пачках коньяк-сантонских отложений, обнажающихся в стенках карьера Хотынецкого месторождения. Для детальных исследований минерального состава был выбран наиболее характерный разрез в юго-западной части карьера. На всю глубину средней пачки были исследованы химический и минеральный составы.

Поскольку на момент полевых работ верхняя пачка цеолитсодержащего трепела была уже отработана, а нижняя пачка еще не вскрыта, дополнительно были использованы фондовые материалы по геологоразведочным работам на данном участке [6].

Минеральный состав определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ULTIMA-IV (Rigaku, Япония). Рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон из-

мерений 20 3°–65°, полупроводниковый детектор DТех/Ultra. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [7, 8]. Количе-

ственный минеральный анализ осуществляли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

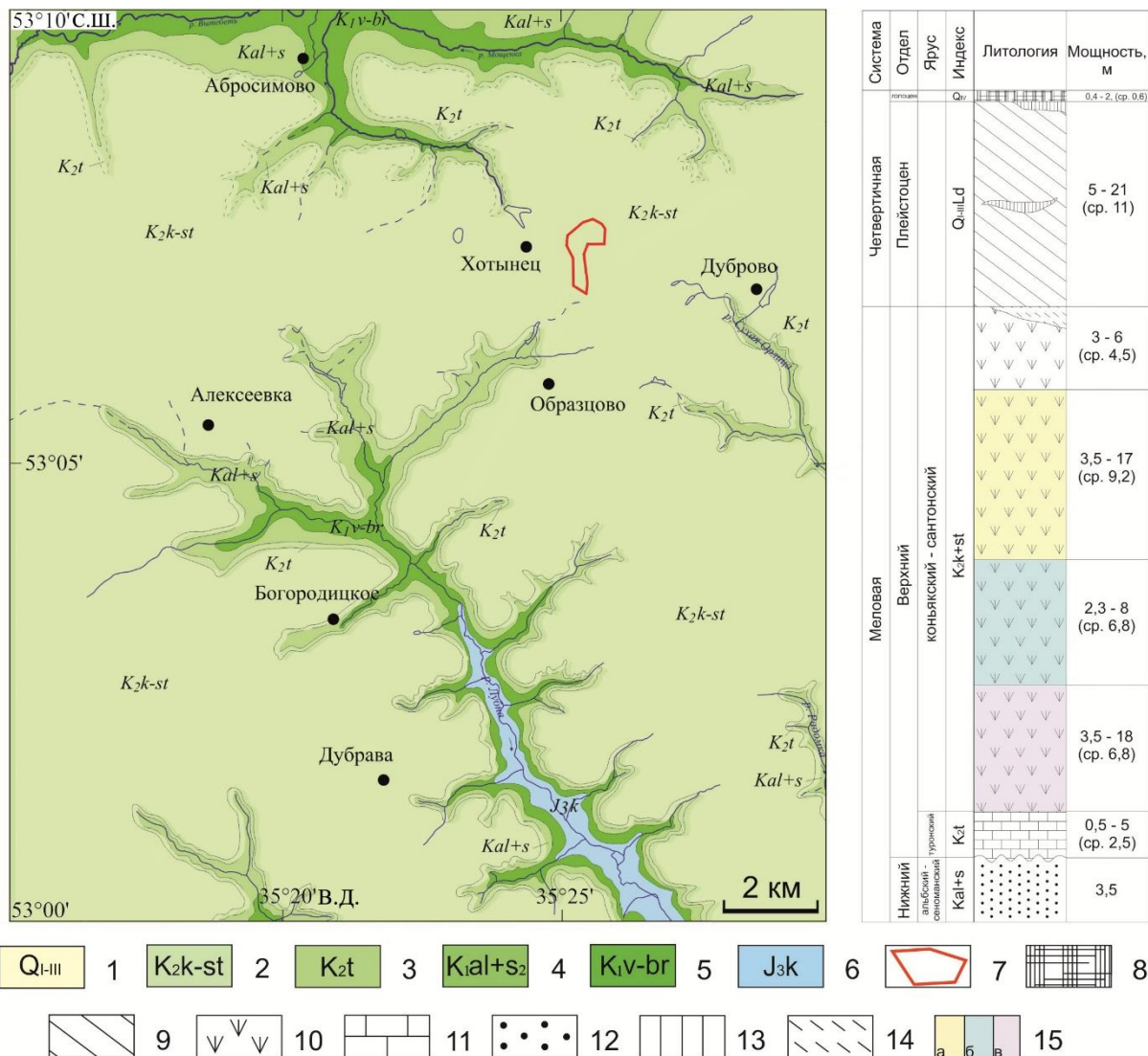


Рис. 1. Схематическая геологическая карта и литологическая колонка Хотынецкого месторождения по материалам [6] с дополнениями. Условные обозначения: 1–6 – стратиграфические отделы и ярусы: 1 – неоплейстоцен (Q_{1-III}), 2 – коньякский-сантонский (K_{2k-st}), 3 – туронский (K_{2t}), 4 – альбский и сеноманский (K_{1al}+K_{2s}), 5 – валанжинский, готеривский, барремский (K_{1v-br}), 6 – келловейский (J_{3k}); 7 – контуры лицензионной площади Образцовского уч. Хотынецкого месторождения; 8 – почвенно-растительный слой; 9 – суглинок плотный; 10 – трепел цеолитсодержащий; 11 – мел; 12 – песок; 13 – суглинок лессовидный; 14 – супесь; 15 – продуктивная толща: а) верхняя, б) средняя, в) нижняя

Fig. 1. Scheme of the geological map and lithological column of the Khotynets deposit based on materials [6] with additions. Symbols: 1–6 – stratigraphic units and stages: 1 – Neopleistocene (Q_{1-III}), 2 – Coniacian-Santonian (K_{2k-st}), 3 – Turonian (K_{2t}), 4 – Albian-Cenomanian (K_{1al}+K_{2s}), 5 – Valanginian, Hauterivian, Barremian (K_{1v-br}), 6 – Callovian (J_{3k}); 7 – contours of the license area of the Obratsovsky area of Khotynets deposit; 8 – soil-vegetative layer; 9 – dense loam; 10 – zeolite-containing tripoli; 11 – chalk; 12 – sand; 13 – loess-like loam; 14 – sandy loam; 15 – productive strata: a) upper, б) middle, в) lower

ИК-спектры поглощения были получены при помощи ИК Фурье-спектрометра Spectrum One фирмы Perkin Elmer (США). Съёмка образцов производилась в средней области (4000–400 см⁻¹) с точностью 100 сканирований/образец и разрешением 4 см⁻¹. Для съёмки были подготовлены КВг-таблетки (0,5 мг образца к 200 мг КВг). Для исключения вклада адсорбированной

воды препарат помещался в эксикатор с CaCl₂ и прогревался в течение 20–24 ч при температуре 120 °С.

С целью более точного определения содержания аморфного кремнезема в исследуемых образцах был использован метод определения реакционно-способного «аморфного» оксида кремния в соответствии с ГОСТ 5382-2019 [9].

Концентрацию породообразующих химических элементов в пробах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре последовательного действия Axios Advanced (PANalytical, Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh анодом. Максимальное напряжение на трубке – 60 кВ, максимальный анодный ток – 160 мА. Потери при прокаливании (до 1000 °С) определяли в атмосфере воздуха до установления постоянной массы образца.

Площадь удельной поверхности измеряли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77,35 К). Адсорбтом служил азот с чистотой 99,999 %, для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6,0 (99,9999 %). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/Ps от 0,05 до 0,30. Образцы предварительно высушивали в вакуумной установке при 100 °С в течение 5–24 ч в зависимости от свойств исходных образцов.

Определение емкости катионного обмена (ЕКО) проводили двумя методами [10]: адсорбцией комплекса Cu(триен) [11, 12] и методом замещения обменных катионов хлоридом аммония [13]. Состав обменных катионов в растворе определяли методом ИСП-МС.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0,1 г, взвешенной с точностью 0,0001 г, с 20 см³ раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность соответствующего радионуклида. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения Kd.

Удельную активность ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва) с использованием гамма-, бета- и альфа-спектрометрического тракта соответственно. Пробы, содержащие ⁹⁰Sr, перед измерением выдерживали в течение не менее 14 суток для установления радиоактивного равновесия пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y. Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества (~105 Бк/дм³) радионуклидов и выдерживали в течение 5 суток для установления гидролитического равновесия между радиоактивными и неактивными компонентами раствора.

Исследование адсорбции катионов меди проводилось в 0,4 % суспензиях сорбентов, в которых создавалась исходная концентрация меди 1 мМ. Адсорбцию проводили в течение 1 ч при механическом перемешивании. Концентрацию меди после адсорбции определяли путем иодометрического титрования 0,01 н раствором тиосульфата натрия. Титр раствора устанавливали по титрованному раствору бихромата калия. Коэффициент распределения рассчитывался как отношение величины адсорбции к равновесной концентрации меди.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на покрытом углеродом (15 нм) образце с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 50, с кристаллическим детектором Si/Li. Ускоряющее напряжение составило 20 кВ при силе тока в диапазоне 3,5–12,2 нА.

Результаты и обсуждение

Состав и строение продуктивной толщи цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения
Структурные особенности продуктивной толщи

Породы продуктивной толщи по разрезу схожи по внешнему виду и составу. Они представлены разноточьями светло-серого цвета с массивной, толстоплитчатой (рис. 2, а–г) и однородной текстурой (рис. 2, в). Встречаются фрагменты пород с отпечатками двухстворчатых раковин брахиопод (рис. 2, г).

Изучение образцов под просвечивающим оптическим и сканирующим электронным микроскопом показало, что основная часть массы породы имеет алевритовую и алевропелитовую структуру (рис. 3, а, б). Встречаются образцы с сохранившимися остатками диатомовых водорослей и радиолярий, внутренняя поверхность которых выполнена тонкокристаллическим цеолитом (рис. 3, б, в). Основная масса породы представлена глинисто-кремнистой массой с примесью зерен кварца, полевого шпата и карбонатов (рис. 3, а). Клиноптилолит представлен игольчатыми агрегатами длиной в 100–150 мкм (рис. 3, в). По результатам исследования при помощи электронной микроскопии отмечено, что клиноптилолит хорошо раскристаллизован, зачастую встречается в виде гнезд и, по-видимому, выполяет пустоты и поры в общей массе, где имеет вытянутую призматическую форму выделений с размером кристаллов до 20–30 микрон (рис. 3, г). Такая форма выделений клиноптилолита говорит о его образовании на последней стадии формирования толщи, вероятно, на стадии диагенеза в результате растворения глинисто-кремнистой матрицы.

Породы, залегающие в подошве толщи, макроскопически не отличаются от вышезалегающих, однако в изученных прозрачных шлифах отмечается примесь тонкодисперсного кальцита.

Минеральный и химический состав продуктивной толщи

По содержанию полезных компонентов, суммы минералов группы цеолита, опал-кристобалита и смектита в пределах продуктивной толщи выделяются три пачки – верхняя, средняя и нижняя.

Верхняя и средняя продуктивные пачки схожи по внешнему виду и составу. Мощность верхней и средней пачек составляет 3,5–17 м (ср. 9,2 м) и 2,3–8 м (ср. 6,8 м), соответственно. Минеральные фазы отчетливо определяются методами полнопрофильного анализа рентгеновских дифракционных картин. Содержание полезного компонента в верхней пачке составляет порядка 81 %, в средней пачке – 75–80 % (табл. 1, рис. 4, а). По результатам проведенного минерального анализа (табл. 1) было установлено, что среднее содержание клиноптилолита в верхней пачке составляет 30,6 %.

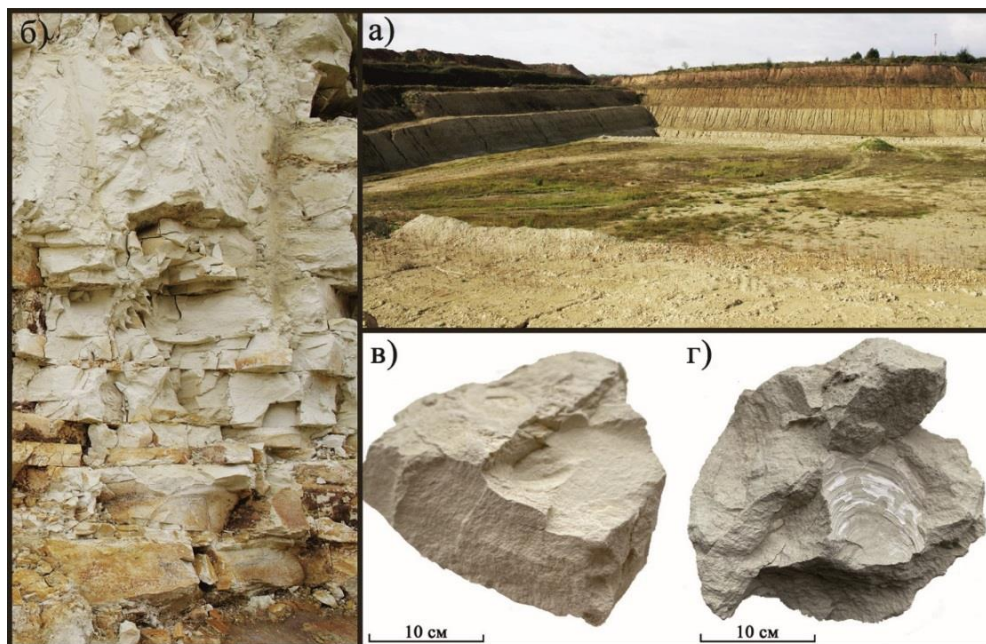


Рис. 2. Обзорная фотография карьера (а), вертикального разреза средней продуктивной пачки (б) и образцов цеолитсодержащего трепела (в, з)

Fig. 2. Overview photograph of the mine (a), vertical section of a middle productive bench (b) and samples of zeolite-containing tripoli (v, z)

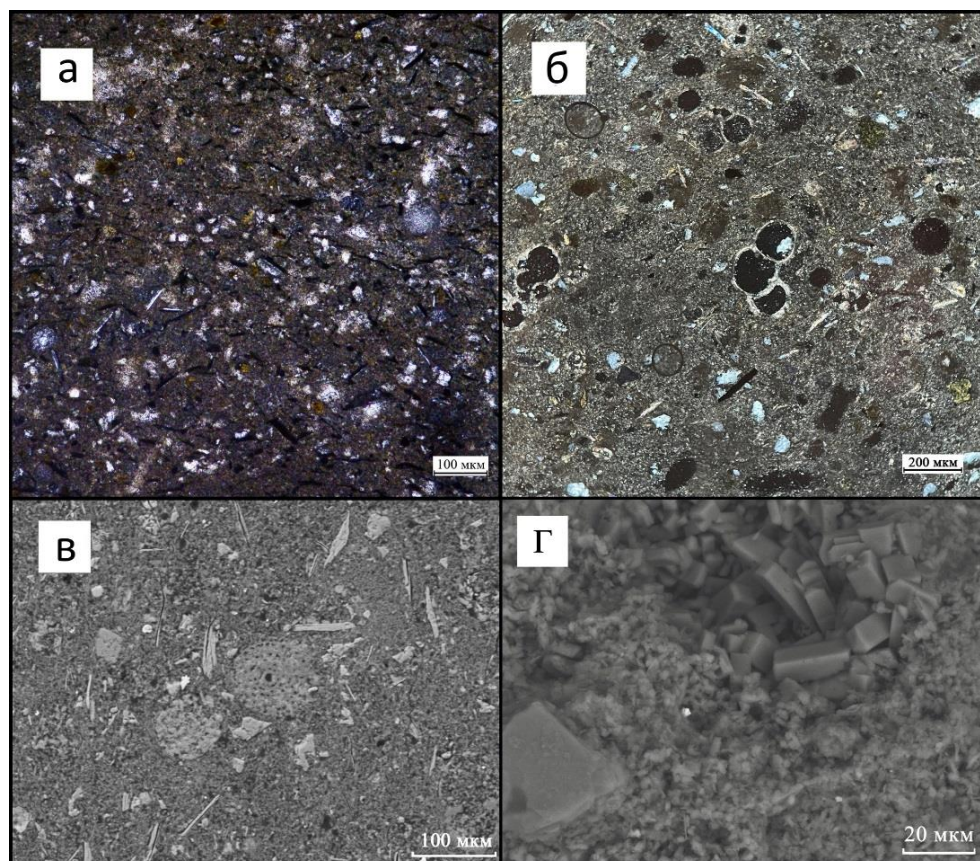


Рис. 3. Микрофотографии цеолитсодержащих трепелов Хотынецкого месторождения: а) обр. 1-1 с алевропелитовой структурой под поляризационным микроскопом (николи скрещены); б) обр. 1-6 с фоссилиями радиолярий и фораминифер (николи скрещены); в) обр. 1-3, со створками диатомовых водорослей; г) обр. 1-1, призматические кристаллы клиноптилолита в глинисто-кремнистой массе

Fig. 3. Micrographs of zeolite-containing tripoli from the Khotynets deposit: a) smp. 1-1 with an aleuropelitic structure under a polarizing microscope; б) smp. 1-6 with fossils of radiolarians and foraminifers; в) smp. 1-3 with diatom scallop-like crystals of clinoptilolite in clay-siliceous mass; г) smp. 1-1 prismatic crystals of clinoptilolite in clay-siliceous mass

В средней пачке содержание клиноптилолита составляет 24–31 %. Среднее содержание смектита в верхней пачке составляет 12,6 %, с глубиной оно возрастает, и в средней пачке содержание смектита составляет 16–24 %. Максимальное содержание аморфного кремнезема приурочено к кровле толщи, где оно достигает 37,6 %. С глубиной его содержание уменьшается. Среднее содержание аморфного кремнезема в средней пачке – 23–32 %. В виде примесей встречается кварц, его содержание колеблется от 8 до 11 %, микроклин (4–8 %), иллит (3–6 %) и анатаз (<1 %). Примесь кальцит практически отсутствует либо не превышает 1 %.

Для более детальной характеристики смектита был снят ИК-спектр поглощения в средней области (рис. 4, б),

который, несмотря на примесь кварца (1086, 797, 784, 695, 514, 472 см^{-1}), надежно диагностируется по следующим полосам: валентных колебаний OH-групп при 3618 см^{-1} , валентных колебаний Si-O при 1054 см^{-1} (плечо) и деформационных колебаний, наложенных на аналогичные колебания кварца, при 514 (Al-O-Si) и 472 см^{-1} (Si-O-Si), деформационных колебаний Al-O и Si-O при 607 см^{-1} . Данный набор и положение полос характерны для высокоалюминиевых разновидностей диоктаэдрического смектита – монтмориллонита [14].

Нижняя продуктивная пачка имеет светло-серый цвет, в основном однородную текстуру, встречаются отпечатки раковин 54–62 %. Мощность нижней пачки колеблется от 3,5 до 18 м и в среднем составляет 6,8 м.

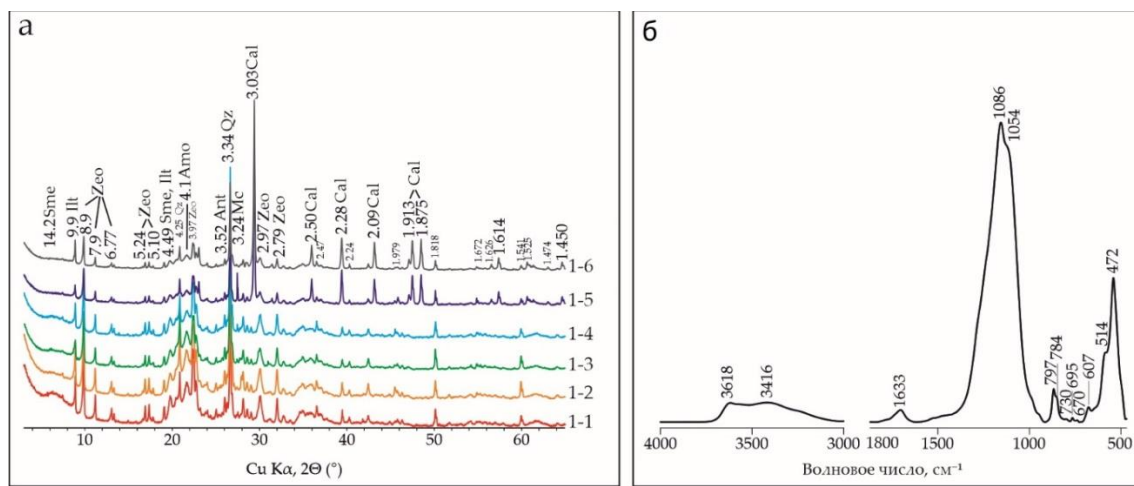


Рис. 4. Рентгенодифракционные картины неориентированных препаратов (а) и ИК-спектр поглощения (б) образцов Хотынецкого месторождения

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of non-oriented preparations (a) and IR absorption spectrum (б) of samples from the Khotynets deposit

Таблица 1. Минеральный состав цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения, в вес. %

Table 1. Mineral composition of the zeolite-containing tripoli of the Khotynets deposit, in wt. %

| Пачка Bench | Образец Sample | Кварц Quartz | Тридимит Tridymite | Кристобалит Cristobalite | Анатаз Anataz | Микроклин Microcline | Иллит Illite | Кальцит Calcite | Клиноптилолит Clinoptilolite | Смектит Smectite | Аморф SiO ₂ Amorphous SiO ₂ | Сумма Total** | |
|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|-----------------|--------------------|---------------------------------|---------------------|--|------------------|------|
| Верхняя Upper | Уср*/Average | – | | | | | | | 1 | 30,6 | 12,6 | 37,6 | 81 |
| Средняя Middle | 1-1 | 8,4 | 1 | 1,2 | 0,7 | 4 | 6,1 | 0,4 | 28 | 22,4 | 27,8 | 80,4 | |
| | 1-2 | 9,9 | 1,5 | 1,1 | 0,6 | 6,5 | 3,3 | 0 | 26 | 19,3 | 31,8 | 79,7 | |
| | 1-3 | 11 | 1,9 | 1 | 0,4 | 8 | 4,9 | 0,6 | 24,4 | 18,9 | 28,8 | 75 | |
| | 1-4 | 10,5 | 1,2 | 1,2 | 0,4 | 6,7 | 3,5 | 0 | 31,5 | 21,7 | 23,2 | 78,8 | |
| Нижняя Bottom | 1-5 | 9,7 | 1,3 | 0,5 | 0,4 | 6,1 | 2 | 27,3 | 22,1 | 18,5 | 12 | 54,4 | |
| | 1-6 | 8,6 | 1,5 | 0,5 | 0,4 | 4,5 | 2,5 | 28,2 | 19,5 | 16,2 | 18 | 55,7 | |
| | Уср*/Average | – | | | | | | | 22,7 | 26 | 7 | 22,7 | 60,7 |

*по данным геологического отчета [6]; **сумма полезных компонентов.

*by the data of geological report [6]; **sum of useful components.

Химический состав (табл. 2) образцов хорошо коррелируются с данными по минералогии (табл. 1). Содержание оксида кальция, которое в основном связано с присутствием карбонатов, резко увеличивается в нижней продуктивной пачке. Содержание красящих

оксидов железа и титана не превышает 4,5 % и в основном связано с глинистыми минералами, анатазом, а также пленками оксидов и гидроксидов железа на поверхности кварца и полевых шпатов.

Таблица 2. Химический состав образцов цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения (мас. %)

Table 2. Chemical composition of the samples from the Khotynets deposit (wt. %)

| Пачка Bench | № обр. Sample no. | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | SO ₃ | MnO | ППП | Сумма Total |
|-------------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|-------|----------------|
| Верх/Upper | Уср*/Average | 72 | 0,6 | 9,8 | 3,96 | 3,4 | 1,26 | 0,18 | 1,47 | 0,083 | 0,03 | 0,035 | 6,9 | 99,72 |
| Средняя Middle | 1-1 | 71,97 | 0,50 | 8,09 | 3,58 | 1,98 | 1,53 | 0,11 | 1,50 | 0,27 | <0,01 | 0,004 | 10,27 | 99,80 |
| | 1-2 | 75,75 | 0,43 | 6,77 | 3,13 | 1,73 | 1,27 | 0,10 | 1,34 | 0,19 | <0,01 | 0,003 | 9,12 | 99,83 |
| | 1-3 | 72,95 | 0,46 | 7,33 | 3,85 | 2,49 | 1,35 | 0,10 | 1,45 | 0,56 | <0,01 | 0,014 | 9,26 | 99,81 |
| | 1-4 | 67,82 | 0,53 | 8,73 | 4,01 | 3,53 | 1,58 | 0,12 | 1,65 | 0,99 | <0,01 | 0,005 | 10,83 | 99,80 |
| | 1-5 | 56,92 | 0,43 | 6,34 | 2,61 | 14,12 | 1,13 | 0,12 | 1,34 | 0,18 | <0,01 | 0,004 | 16,61 | 99,80 |
| | 1-6 | 48,34 | 0,43 | 6,91 | 2,84 | 18,41 | 1,04 | 0,13 | 1,57 | 0,28 | <0,01 | 0,015 | 19,83 | 99,80 |
| Низ/Bottom | Уср*/Average | 55,95 | 0,37 | 7,66 | 2,99 | 14,25 | 1,16 | 0,21 | 2,23 | 0,283 | <0,01 | – | 14,90 | 100,0 |

*по данным Г.В. Ковешникова и др. [6].

*by G.V. Koveshnikov et al. [6].

Пористость и сорбционные свойства трепелов Хотынецкого месторождения

Пористость и удельная поверхность

Изучение текстурных особенностей проводилось на наиболее представительном образце цеолитсодержащего трепела № 1-1. Величина удельной поверхности составила оставляет 26,8 м²/г (табл. 3). Для образца характерно отсутствие микропор и наличие мезо- и макропор. Подобный эффект отсутствия микропор в бентонитовых глинах ранее отмечался авторами [15]. По размеру пор выделяются три основные группы – от 4 до 12 нм, на них приходится основной объем, от 12 до 23 нм и от 23 до 40 нм.

Таблица 3. Пористость и удельная поверхность образца Хотынецкого месторождения

Table 3. Porosity and specific surface area of the sample from Khotynets deposit

| Образец Sample | Удельная поверхность м ² /г Specific surface area, m ² /g | Объем пор, мм ³ Pore volume, mm ³ | Средний диаметр, нм Average diameter, nm | Микропористость (объем), см ³ /г Microporosity (volume), cm ³ /g | Распределение пор по размеру, % Pore size distribution, % | |
|-------------------|--|--|---|---|--|-----------------------------------|
| | | | | | Микропоры Micropores | Мезо-макропоры Meso-macropores |
| 1-1 | 26,8 | 0,089 | 7,54 | 0 | 0 | 100 |

Емкость катионного обмена

Особенностью измерения ЕКО пород, состоящих сразу из нескольких минералов и обладающих способностью к катионному обмену, является то, что в большинстве случаев мы измеряем общую емкость образца. Поскольку в породе Хотынецкого месторождения присутствует как монтмориллонит, так и клиноптилолит, обладающие высокими ионообменными свойствами, было решено провести исследование ЕКО двумя методами, а именно по адсорбции комплекса меди (II) с триэтилтетраминном (Cu-trien) и хлорида аммония.

Хлорид аммония хорошо проникает в межслоевой промежуток монтмориллонита и каналы клиноптилолита, в результате чего этим методом была измерена

общая величина ЕКО. В то же время органическая молекула медного комплекса Cu-trien имеет сравнительно большой размер и не может поместиться в каналах клиноптилолита [14], и этот метод использовался только для определения величины ЕКО глинистой компоненты, которая представлена преимущественно смектитом (монтмориллонитом). Таким образом, вычитая из ЕКО_{NH₄Cl} значения ЕКО_{Cu-trien}, можно получить отдельно ориентировочные значения ЕКО клиноптилолита.

Величина ЕКО, измеренная методом адсорбции хлорида аммония, в данном случае принята за общую емкость верхней и нижней пачек и колеблется от 115 до 132 мг-экв/100 г (табл. 4). Обменный комплекс представлен катионами кальция и в меньшей степени магния. Поскольку в образцах 1-5 и 1-6 присутствует большое количество кальцита (табл. 1), определить для них величину ЕКО по хлориду аммония оказалось невозможным, поскольку во время проведения обменной реакции происходило растворение кальцита, что сильно повышало концентрацию катионов кальция в растворе. Величина ЕКО, определенная по комплексу Cu-trien, относится к обменной емкости смектита и составляет от 6 до 18 мг-экв/100 г.

Таблица 4. Емкость катионного обмена образцов Хотынецкого месторождения, мг-экв/100 г

Table 4. Cation exchange capacity of the samples from the Khotynets deposit, meq/100 g

| Образец Sample | ЕКО _{мт} , % CEC _{MB} | ЕКО _{NH₄Cl} /CEC _{NH₄Cl} | | | | |
|-------------------|--|--|-----------------|----------------|------------------|------------------|
| | | Total | Na ⁺ | K ⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ |
| 1-1 | 18,4 | 126,5 | 1,7 | 10 | 96,5 | 18,3 |
| 1-2 | 10,2 | 125,1 | 1,9 | 9,9 | 95,7 | 17,6 |
| 1-3 | 6,7 | 115,1 | 2,6 | 8,7 | 86,8 | 17,0 |
| 1-4 | 17,9 | 131,9 | 3,7 | 12,2 | 92,6 | 23,4 |
| 1-5 | 12,7 | | | | | |
| 1-6 | 11,2 | | | | | |

Сорбционные свойства

Поскольку одним из наиболее перспективных направлений использования цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения является очистка загрязненных вод, были проведены сорбционные эксперименты по отношению к радионуклидам цезия, стронция и катиону меди. Для сравнения был проанализирован промышленный образец диатомита Инзен-

ского месторождения (Ульяновская обл.), сорбционные свойства которого были ранее исследованы [16].

Проведённые эксперименты показали сравнительно высокую эффективность Хотынецкого цеолитсодержащего трепела по отношению к радионуклиду цезия и катиону меди и довольно низкие показатели по сорбции стронция (табл. 5). Значения K_d при сорбции цезия в 0,1 и 1 М растворе NaNO_3 соответствуют 6700 и 1300 $\text{cm}^3/\text{г}$, в то время как значения K_d диатомита Инзенского месторождения при тех же условиях составили 2690 и 880 $\text{cm}^3/\text{г}$, соответственно. Показатели K_d образца Хотынецкого месторождения при сорбции стронция в 0,01 М растворе NaNO_3 составило всего 118 $\text{cm}^3/\text{г}$. Объясняется это тем, что по своей природе основным механизмом связывания цезия является ионный обмен, а для стронция большую роль играет процесс комплексообразования. Кроме того, двухвалентные катионы кальция, которые преобладают в составе обменного комплекса (табл. 4), составляют сильную конкуренцию двухвалентному стронцию. Показатели сорбции меди для образца Хотынецкого месторождения также значительно превысили аналогичные для Инзенского диатомита (1382 против 96 $\text{cm}^3/\text{г}$).

Сорбционная активность цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения обусловлена уникальным минеральным составом породы, представленным сразу тремя группами минералов с высокими сорбционными характеристиками – цеолитом, смектитом и аморфным кремнеземом. Цеолиты, также известные как молекулярные сита, из-за своей специфической структуры и свойств являются гидратированными каркасными алюмосиликатами с внутрикристаллическими каналами и полостями. Благодаря изоморфным замещениям Si на Al в каналах образуется отрицательный заряд, что и обуславливает высокую ионно-обменную способность цеолитов. Сметиты представляют собой слоистые алюмосиликаты, состоящие из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки между ними, образуя таким образом слой 2:1. Благодаря широко развитым изоморфным замещениям в октаэдрических (преимущественно) и тетраэдрических сетках (сетках) в структуре слоя появляется отрицательный заряд, который компенсируется межслоевыми катионами и молекулами воды. Такие особенности строения, в совокупности с доступностью для обменных реакций не только внешней, но и внутренней поверхности, обуславливают высокие сорбционные свойства смектитовых минералов и пород, содержащих их в больших количествах. Диатомиты – кремнистые породы, состоящие из остатков диатомовых водорослей. Они сложены минералами аморфного кремнезема (опал, тримит, кристалобалит) и обладают низкими обменными свойствами, но высокими показателями удельной поверхности и микропористости.

Все три группы минералов обладают разными механизмами сорбции, что позволяет проводить очистку загрязненных растворов различной природы. Клиноптилолит и смектит (монтмориллонит) являются мощными ионнообменниками, способными эффективно

сорбировать катионы металлов, в особенности радиоактивного цезия. Аморфный кремнезем, за счет своей пористости, в основном обладает физической адсорбцией на поверхности минерала, но также может образовывать комплексы, связанные с силанольными ($\equiv\text{SiOH}$) группами [15].

Таблица 5. Значения коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs , ^{90}Sr и Cu^{2+} на образцах различных месторождений

Table 5. Values of the distribution coefficient (K_d) of ^{137}Cs , ^{90}Sr и Cu^{2+} on samples from different deposits

| Месторождение Deposit | Значения K_d , $\text{cm}^3/\text{г}$ / K_d values, $\text{cm}^3/\text{г}$ | | | |
|--------------------------|--|--|---|--|
| | ^{137}Cs | | ^{90}Sr | Cu^{2+} |
| | 0,1 моль/ dm^3 mol/ dm^3 | 1,0 моль/ dm^3 mol/ dm^3 | 0,01 моль/ dm^3 mol/ dm^3 | Дистиллированная вода Distilled water |
| Хотынецкое Khotynets | 6700±300 | 1300±100 | 118±3 | 1382±5 |
| Инзенское Inzenskoe | 2690±300 | 880±100 | – | 96±5 |

Условия образования

Изучению кремнистых пород Восточно-Европейской платформы посвящено множество работ. Большой вклад в их исследование внесли В.И. Муравьев, Г.И. Бушинский, У.Г. Дистанов, В.П. Семенов, Ю.Н. Сеньковский, С.И. Шуменко, А.В. Жабин, А.Д. Савко [17–27] и многие другие ученые и специалисты. Однако условия образования минералов группы цеолита в кремнистых породах до сих пор является дискуссионным вопросом. Имеется несколько подходов, объясняющих подобный парагенез минералов группы опал-кristобалита, цеолита и смектита.

Стоит отметить, что само по себе присутствие цеолитов в подобных кремнистых породах является распространенным явлением и встречается практически на всей территории центральной и южной частей России. Однако содержание цеолитов в большинстве случаев колеблется в пределах первых процентов и редко превышает 10–15 %, в отличие от Хотынецкого месторождения, где содержание клиноптилолита достигает 30 %. Данное месторождение является единственным в своем роде в России, поставленным на государственный баланс как месторождение цеолитов, а не опал-кristобалитового сырья [28].

Как известно, большинство крупных месторождений цеолита связаны с поствулканической деятельностью и образуются в результате разложения пеплового, туфового и терригенного материала в щелочных условиях на стадии диагенеза либо под действием низкотемпературных гидротермальных вод. Одним из основных условий образования цеолитов, в частности клиноптилолита, вулканогенно-осадочного генезиса является наличие источника легкорастворимого кремнезема, низкое соотношение воды и вулканического пепла, избыток свободного кремнезема и достаточное количество магния в растворе, а также щелочная среда с pH от 7,5 до 9 [17, 21].

Генетическая модель, предложенная В.И. Муравьевым [18], предполагает наличие вулканического пепла кислого или среднего состава, отложение кото-

рого происходило на стадии осадконакопления вместе с биогенным кремнеземом. Об образовании цеолитов по вулканическому стеклу свидетельствуют минералы-индикаторы процессов гальмиролиза, такие как кристобалит и монтмориллонит.

Рассматривая вышеописанную модель цеолитообразования, можно выделить как общие черты, присущие всем подобным месторождениям, так и особенности, характерные только для Хотынецкого месторождения. Действительно, во многих месторождения трепела Восточно-Европейской платформы присутствуют реликты вулканического стекла, свидетельствующие о присутствии пеплового материала, по которому образуются цеолиты. Однако в результате изучения толщ цеолитсодержащих трепелов Хотынецкого месторождения такие включения не были обнаружены. Более того, содержание клиноптилолита и прочих минералов цеолитовой группы в подобных месторождениях невелико и обычно не превышает 10 %.

С одной стороны, нельзя исключать наличия какого-то количества вулканического пепла, который в том числе послужил материалом для образования клиноптилолита, поскольку пепловый материал может переноситься на сотни километров. С другой стороны, наличие вулканического пепла не может объяснить столь высокое содержание клиноптилолита в Хотынецком месторождении.

Основным же вопросом является источник щелочной среды, необходимый для растворения вулканического стекла. Минг и Боеттингер [29] предположили, что слабощелочная среда в подобных месторождениях образуется в результате поступления поровых вод, содержащих, к примеру, растворенный NaCO_3 , но природа таких источников не уточняется.

А.Д. Савко в своих работах [26, 27] связывает образование цеолитсодержащих трепелов Воронежской синеклизы с формированием коры выветривания, а материалом для формирования цеолитов послужил исходный трепел и аллотигенный смектит, который поступал в прибрежные воды с прилегающей суши. В результате поднятия территории в поздние времена происходил размыв более молодых пород. За счет наличия гумусовых кислот, а также растворения CO_2 pH поверхностных вод понижался, что приводило к растворению подстилающих меловых известняков. Новообразовавшаяся гашеная известь переоткладывалась и создавала условия повышенной щелочности, за счет чего происходило растворение и переотложение растворенного аморфного кремнезема в местах с пониженным рельефом [26]. Образовавшийся избыток щелочи мог бы способствовать последующему образованию минералов цеолитовой группы. При подобном выщелачивании карбонатных толщ образовывались карстовые полости, впоследствии заполнявшиеся вышележащими палеогеновыми отложениями.

В случае Хотынецкого месторождения на исследуемой территории не наблюдается карстовых процессов. Если предположить, что образование цеолита происходило на месте распространения коры вывет-

ривания, в результате разложения известняков поверхностными водами с последующим выделением оксида кальция, то направление миграции новообразованной щелочи было бы сверху вниз и оксид кальция бы мигрировал вниз по разрезу. Но в нашем случае толща карбонатных пород подстилает толщу трепелов, а не перекрывает.

Также стоит отметить, что процессы образования кремнистых осадков, а также распространение кор выветривания имеют площадной характер и распространены на территории всей центральной части европейской платформы, в том числе с наличием карбонатных пород в разрезе. Однако месторождения и проявления цеолитизированного трепела с высоким содержанием цеолитов имеют ограниченное распространение, без пространственной связи с корами выветривания.

В настоящей работе предлагается комбинированная модель, основанная на вторичном преобразовании кремнисто-глинистого материала на стадии диагенеза под действием поступающих глубинных низкотемпературных вод, которые либо являются непосредственным источником водорастворимых щелочей, либо повлияли на разложение подстилающих карбонатных пород с последующим образованием ОН⁻ групп, что и привело к повышению pH системы. В отличие от концепции кор выветривания, данная модель предполагает вертикальное (снизу вверх) направление миграции щелочи. Источником же гидротермальных растворов могут являться глубинные разломы в фундаменте Восточно-Европейской платформы. На рис. 5 изображена сводная схема расположения разломов в кристаллическом фундаменте, а также девонские вулканические и рифтогенные структуры, описанные различными исследователями [30–34]. Как видно, Хотынецкое месторождение находится на одном из разломов, а также окружено двумя крупными разломами в кристаллическом фундаменте. Можно предположить, что при активизации тектонических процессов в регионе фильтрация низкотемпературных вод глубинного происхождения проходила через вышележащий осадочный чехол по ранее образованным трещинам и каналам. При этом центры вулканической активности могли находиться на значительном удалении, до тысячи километров, поскольку для фильтрации низкотемпературных вод не требуется сильных механических деформаций осадочных толщ.

В данном случае образование клиноптилолита происходит не по вулканогенному материалу, хотя некоторое его количество может присутствовать в осадках, а по глинисто-кремнистому. Причем образование трепела и смектита хорошо вписывается в классическую генетическую концепцию. Можно выделить несколько основных минералообразующих этапов: снос материала с материка и осадконакопление на морском мелководье, био-хемогенное осаждение кремнезема, диагенез.

Судя по имеющимся палеогеографическим данным (рис. 6) в коньяк-сантонский период верхнего мела в пределах изучаемого района происходила ре-

грессия моря. На более глубоководных участках накапливались карбонаты и мергели, на мелководных участках – кремнистый материал, поступающий с материка в результате выветривания кристаллических пород суши. Это обеспечивалось сносом глинистых минералов, растворенного кремнезема и алюмо-кремнистых гелей с речными стоками. Поступающий кремнезем осаждался за счет диатомовых водорослей. Опресненные воды с близкими к нейтральным значениями pH благоприятно влияли на образование диатомитов с органогенной структурой и высоким содержанием аморфного кремнезема, представленного опалом. Таким образом, на втором этапе происходило био-хемогенное осаждение кремнезема и образование диатомита и трепела в мелководных зонах.

шествялся переход биогенного опала в опал-кристобалит и начинались процессы цеолитообразования. Необходимым субстратом для раскристаллизации клиноптилолита служил избыток аморфного кремнезема, находящегося в виде диатомита и трепела, а также натрия, калия и алюминия, источником которых выступали глинистые минералы. Определяющим фактором при образовании цеолитов являлось наличие высокого pH, величина которого не должна быть ниже 8–9. Можно предположить, что повышенные pH связано с поступлением глубинных низкотемпературных вод, которые либо содержали водорастворимую щелочь, либо являлись причиной разложения подстилающих карбонатных пород с последующим образованием OH^- групп.



Рис. 5. Схема расположения тектонических нарушений в кровле фундамента и девонских вулканических структур Восточно-Европейской платформы [30–34]: 1 – рифтогенные грабены девонского возраста; 2 – девонские вулканические структуры центрального типа; 3а – разломы в кровле Воронежского кристаллического массива; 3б – глубинные разломы в кристаллическом фундаменте; 4 – Хотынецкое месторождение; красным цветом отмечены разломы и структуры, имеющие непосредственное отношение к району исследования

Fig. 5. Scheme of location of tectonic faults in the roof of the basement and Devonian volcanic structures of the East European Platform [30–34]: 1 – Devonian rift grabens; 2 – Devonian volcanic structures of the central type; 3a – faults in the roof of the Voronezh crystalline massif; 3b – deep faults in the crystalline basement; 4 – Khotynets deposit. Faults and structures that are directly related to the study area are marked in red

На третьем этапе в результате захоронения и дальнейшей переработки накопленных кремнистых и глинистых осадков на ранних стадиях диагенеза осу-

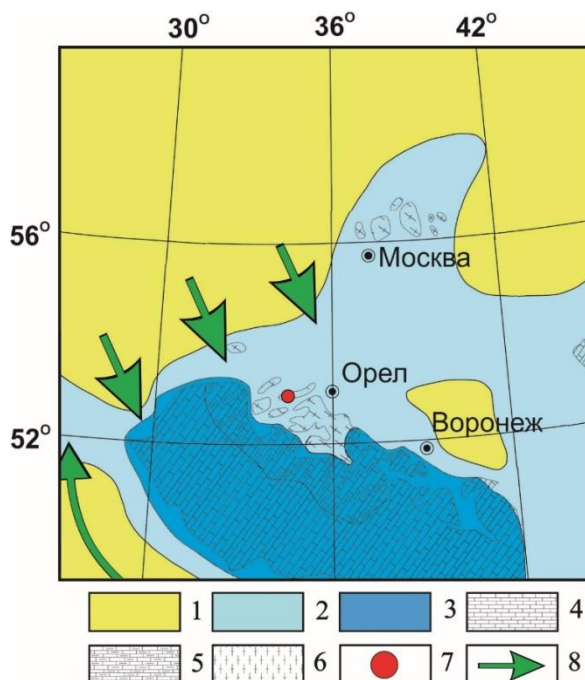


Рис. 6. Палеогеографическая схема сантонского яруса верхнего мела – палеогена [30]: 1 – суша; 2 – мелководная часть шельфа; 3 – глубоководная часть шельфа; 4 – известняки; 5 – мергель и глинистый известняк; 6 – кремнистые породы; 7 – Хотынецкое месторождение; 8 – направление регрессии моря

Fig. 6. Paleogeographic scheme of the Santonian stage of the Upper Cretaceous – Paleogene [30]: 1 – land; 2 – shallow part of the shelf; 3 – deep-water part of the shelf; 4 – limestones; 5 – marl and clayey limestone; 6 – siliceous rocks; 7 – Khotynets deposit; 8 – direction of sea regression

Заключение

Хотынецкое месторождение цеолитосодержащего трепела расположено в одноименном районе Орловской области и является важным объектом для изучения как с фундаментальной геологической, так и с прикладной точки зрения. Продуктивная толща представлена тремя пачками и приурочена к коньяк-сантонскому ярусу верхнемеловой системы, по минеральному составу в основном состоит из минералов

группы цеолита, опал-кristобалита и смектита с суммарным содержанием до 80 %. Содержание карбонатов заметно увеличивается в нижней подстилающей пачке.

Емкость катионного обмена верхней и нижней пачки, измеренная методом замещения хлоридом аммония, колеблется от 115 до 132 мг-экв/100 г, обменный комплекс в основном представлен катионами кальция. Удельная поверхность составляет порядка 27 м²/г. Для образцов продуктивной толщи характерно отсутствие микропор и наличие мезо- и макропор. Проведенные исследования показали, что цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения обладает высокими сорбционными характеристиками по отношению к цезию и может применяться в качестве компонента сорбционных смесей и барьеров для очистки загрязненных вод.

На основании изучения геологического строения месторождения и региона в целом, а также материалов, полученных предшественниками, была предло-

жена комбинированная модель цеолитообразования, включающая как ранее описанные генетические модели, такие как накопление био-хемогенного кремнезема в прибрежных морских водах, снос терригенного глинистого материала с близлежащей суши, его дальнейшее уплотнение и переработка накопленного материала на стадии диагенеза, так и новую модель, которая заключается в том, что образование клиноптилолита связано с повышением pH и растворением опал-кristобалитового и глинистого субстрата в результате вторичного воздействия низкотемпературных глубинных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-77-10050.

Авторы выражают благодарность руководству компании ООО ЦеоТрейдРесурс, в лице Степановой Анны Геннадиевны, а также сотрудникам Хотынецкого месторождения за возможность проведения полевых работ и оказанную помощь.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. U(VI) sorption onto natural sorbents / A. Semenkova, P. Belousov, A. Rzhavskaia, Yu. Izosimova, K. Maslakov, I. Tolpeshta, A. Romanchuk, V. Krupskaya // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2020. – V. 326 (1). – P. 293–301. URL: <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07318-y> (дата обращения 15.12.2022).
2. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption / D. Smržová, L. Szatmáry, P. Ecorchard, A. Macháková, M. Maříková, P. Salačová, M. Straka // Heliyon. – 2022. – V. 8 (12). – P. 1–9. URL: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12293> (дата обращения 15.12.2022).
3. Role of pore chemistry and topology in the heavy metal sorption by zeolites: From molecular simulation to machine learning / F.S. Wanyonyi, T.T. Fidelis, G.K. Mutua, F.O. Anthony, M.S. Pembere // Computational Materials Science. – 2021. – V. 195. – P. 1–6. URL: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110519> (дата обращения 15.12.2022).
4. Removal of europium, cobalt and strontium from water solutions using MnO(OH)-modified diatomite / D. Sofronov, M. Rucki, V. Varchenko, E. Bryleva, P. Mateychenko, A. Lebedynskiy // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – V. 10 (1). – P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106944> (дата обращения 15.12.2022).
5. Геолого-структурная позиция месторождений бентонита и цеолита России / П.Е. Белоусов, Н.М. Чупаленков, Н.Д. Карелина, В.В. Крупская // Новое в познании процессов рудообразования. Пороодо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований: Материалы Всероссийской конференции с Международным участием, посвященная 90-летию ИГЕМ РАН. – М., 2020. – С. 826–830.
6. Отчет о результатах работ по объекту «Проведение геологоразведочных работ по разведке Образцовского участка Хотынецкого месторождения цеолитсодержащих трепелов в Хотынецком районе Орловской области» с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2011 г. / Г.В. Ковешников, Ю.Б. Кравец, Т.В. Горохова, Н.В. Копейко, Д.А. Шкуратов, В.Н. Федин. Кн. 1. – Орел: Орелгеология, 2010. – 680 с.
7. Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. – М.: Наука, 1990. – 214 с.
8. Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd ed. – Oxford, UK; New York, NY, USA: Oxford University Press, 1999. – 378 p.
9. ГОСТ 5382-2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2020. – 70 с.
10. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах / П.Е. Белоусов, Б.В. Покидько, С.В. Закусин, В.В. Крупская // Георесурсы. – 2020. – Т. 22 (3). – С. 38–47. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.38-47>
11. Lorenz P., Meier L., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // Clay Clay Miner. – 1999. – V. 47. – P. 386–388.
12. Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine method / R. Dohrmann, D. Genske, O. Karnland, S. Kaufhold // Clay Clay Miner. – 2012. – V. 60. – P. 162–175. URL: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600206> (дата обращения 15.12.2022).
13. Tucker B.M. Laboratory procedures for cation exchange measurement on soils. URL: <https://trid.trb.org/view/37268> (дата обращения 15.12.2022).
14. Madejová J., Gates W.P., Petit S. IR spectra of clay minerals // Developments in Clay Science. – 2017. – V. 8. – P. 107–149. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
15. Carboniferous bentonites from 10th Khutor deposit (Russia): composition, properties and features of genesis / P. Belousov, N. Chupalencov, G.E. Christidis, O. Zakusina, S. Zakusin, I. Morozov, M. Chernov, T. Zaitseva, E. Tyupina, V. Krupskaya // Applied Clay Science. – 2021. – V. 3. – P. 1–14.
16. Сорбция радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ²³³U на различных природных сорбентах / В. В. Милютин, Н.А. Некрасова, П.Е. Белоусов, В.В. Крупская // Радиохимия. – 2021. – Т. 6. – С. 510–516 DOI: 10.31857/S0033831121060022
17. Муравьев В.И., Воронин Б.И. Особенности состава цеолитов глауконитово-кремнистой формации и проблема классификации группы клиноптилолита-гейландита // Литология и полез. Ископаемые. – 1979. – № 2. – С. 75–82.
18. Муравьев В.И. Минеральные парагенезы глауконитово-кремнистых формаций. – М.: Наука, 1983. – 208 с.
19. Муравьев В.И. Вопросы абиогенного осадочного кремнеобразования. Происхождение и практическое использование кремнистых пород. – М.: Наука, 1987. – С. 86–96.
20. Бушинский Г.И., Шуменко С.И. Уточненное определение цеолита из меловых отложений Брянска // Литология и полез. Ископаемые. – 1970. – № 6. – С. 111–114.
21. Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерогенеза неметаллов / У.Г. Дистанов, Е.М. Аксенов, А.А. Сабитов и др. – М.: Изд-во «Геоинформатика», 2000. – 399 с.
22. Семенов В.П., Асочинский Б.В., Селезнев В.Н. Размещение, генезис и возможности использования кремнистых пород верхнего мела Воронежской антеклизы // Сырьевая база кремнистых пород СССР. – М.: Наука, 1974. – С. 36–40.
23. Сеньковский Ю.Н. Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР. – Киев: Наукова Думка, 1977. – 127 с.

24. Сеньковский Ю.Н. Кремненакопление в мелу на континентальной окраине тетидной части Европейского блока // Осадочные породы и руды. – Киев: Наукова Думка, 1980. – С. 174–182.
25. Жабин А.В., Дмитриев Д.А. Аутигенное минералообразование в палеоценовых и верхнемеловых отложениях Воронежской антеклизы // Вестник Воронежского ун-та. Сер. Геол. – 2002. – № 1. – С. 84–94.
26. Савко А.Д., Свиридов В.А. Геохимия литогенеза // Материалы Российского совещания. – Сыктывкар, 2014. – С. 206–209.
27. Савко А.Д., Дмитриев Д.А., Свиридов В.А. Фациальный анализ в литологии: теория и практика // Сборник научных материалов Экзолит. – М., 2019. – С. 126–128.
28. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации: «Цеолиты». – М.: Росгеолфонд, 2022. – 19 с.
29. Ming D.W., Boettinger J.L. Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Zeolites in soil environments // Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Edы. D.L. Bish, D.W. Ming. – Washington, DC: Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 2001. – V. 45. – P. 323–345.
30. Виноградов А.П., Келлер Б.М., Предтеченский Н.Н. Атлас литолого-палеогеографических карт СССР. Т. 1. – М.: Всесоюзный аэрогеологический трест Министерства геологии СССР, 1968. – 55 с.
31. Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution / A. Nikishin, P.A. Ziegler, R. Stephenson, S. Cloetingh, A. Furne, P.A. Fokin, A. Ershov, S. Bolotov, M. Korotaev, A. Alekseev, V. Gorbachev, E. Shipilov, A. Lankreijer, E.Yu. Bembinova, I. Shalimov // Tectonophysics. – 1996. – V. 268. – P. 23–63.
32. Терехов Е.Н., Балуев А.С., Пржиялговский Е.С. Структурное положение и геохимические особенности девонского дайкового магматизма Кольского полуострова // Геотектоника. – 2012. – № 1. – С. 77–94.
33. A Devonian >2000-km-long dolerite dyke swarm-belt and associated basalts along the Urals-Novozemelian fold-belt: part of an East-European (Baltica) LIP tracing the Tuzo Superswell / V. Puchkov, R.E. Ernst, M.A. Hamilton, U. Söderlund, N. Sergeeva // GFF. – 2016. – V. 138 (1). – P. 1–11.
34. Колодяжный С.Ю. Долгоживущие структурные ансамбли Восточно-Европейской платформы Статья 2. Строение кровли фундамента // Известия ВУЗов. Геология и разведка. – 2018. – № 3. – С. 5–14.

Поступила: 28.12.2022 г.

Дата рецензирования: 23.01.2023 г.

Информация об авторах

Белоусов П.Е., кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

Карелина Н.Д., аспирант, стажер-исследователь, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

Морозов И.А., аспирант, младший научный сотрудник. Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

Рудмин М.А., кандидат геолого-минералогических наук, доцент отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет.

Милютин В.В., доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Некрасова Н.А., кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Румянцева А.О., лаборант-исследователь, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

Закусина О.В., младший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

Крупская В.В., кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук.

UDC 553.6, 553.21/24

ZEOLITE-CONTAINING TRIPOLI OF KHOTYNETS DEPOSIT (OREL REGION): MINERAL COMPOSITION, SORPTION PROPERTIES AND FORMATION CONDITIONS

Petr E. Belousov¹,
belousov.peter@list.ru

Nadezhda D. Karelina¹,
karelina-98@list.ru

Ivan A. Morozov¹,
ivan.morozov@yandex.ru

Maxim A. Rudmin²,
rudminma@tpu.ru

Vitaly V. Milyutin³,
vmilyutin@mail.ru

Natalia A. Nekrasova³,
nnekrassova@gmail.com

Anastasia O. Rumyantseva¹,
rumyantseva.anastasia2017@yandex.ru

Olga V. Zakusina¹,
o.zakusina@yandex.ru

Victoria V. Krupskaya¹,
krupskaya@ruclay.com

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, 35, Staromonetny bystreet, Moscow, 119017, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

³ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31, bld. 4, Leninsky avenue, Moscow, 119071, Russia.

The relevance of the work is caused by the need to develop the mineral resource base of high-quality sorption materials in Russia, as well as to study the properties of natural sorbents with a view to their further application in practice.

The aim of the work is to study the features of the geological structure, conditions of formation, mineral composition and sorption properties of zeolite-containing tripoli from the Khotynets deposit.

The object of the study is the Khotynets deposit of zeolite-containing tripoli, studied by the field team of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of Sciences RAS in 2019–2020.

Methods: XRD, XRF, FTIR, optical and scanning electron microscopy, determination of SSA and pore size distribution, CEC, experiments on the sorption of cesium, strontium and copper. The paleotectonic reconstruction was carried out as well.

Results. The productive strata of the Khotynets deposit consists of three benches, the main useful components of which are minerals of the zeolite, opal-cristobalite and smectite group. Their total content reaches 80 %. The formation of the deposit occurred in three stages and is associated with the primary accumulation of biogenic silica in coastal sea waters, the removal of terrigenous clay material from the nearby land, their further compaction, and processing of the accumulated material at the diagenesis stage. The formation of clinoptilolite is associated with an increase in pH and the dissolution of the opal-cristobalite and clay material as a result of the secondary impact of low-temperature deep solutions. The performed experiments showed that this mineral material has high sorption characteristics with respect to cesium and copper and can be used as a component of sorption mixtures for the purification of polluted waters.

Key words:

tripoli, zeolite, clay minerals, sorption, genesis, Khotynets deposit, Cretaceous age, Voronezh antecline, Orel region.

The work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 22-77-10050.

The authors express their gratitude to ZeoTradeResource LLC, represented by Anna G. Stepanova, as well as to the staff of the Khotynets deposit, for the opportunity to carry out field work and provided assistance.

REFERENCES

1. Semenkova A., Belousov P., Rzhavskaia A., Izosimova Yu., Maslakov K., Tolpeshta I., Romanchuk A., Krupskaya V. U(VI) sorption onto natural sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2020, vol. 326 (1), pp. 293–301. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07318-y> (accessed 15 December 2022).
2. Smržová D., Szatmáry L., Ecorchard P., Machálková A., Maříková M., Salačová P., Straka M. Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption. *Heliyon*, 2022, vol. 8 (12), pp. 1–9. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e12293> (accessed 15 December 2022).
3. Wanyonyi F.S., Fidelis T.T., Mutua G.K., Anthony F.O., Pembere M.S. Role of pore chemistry and topology in the heavy metal sorption by zeolites: from molecular simulation to machine learning. *Computational Materials Science*, 2021, vol. 195, pp. 1–6. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110519> (accessed 15 December 2022).
4. Sofronov D., Rucki M., Varchenko V., Bryleva E., Mateychenko P., Lebedynskiy A. Removal of europium, cobalt and strontium from water solutions using MnO(OH)-modified diatomite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, vol. 10 (1), pp. 1–8. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106944> (accessed 15 December 2022).
5. Belousov P.E., Chupalenkov N.M., Karelina N.D., Krupskaya V.V. Geologo-strukturalnaya pozitsiya mestorozhdeniy bentonitov i tselolitov Rossii [Geological and structural position of bentonite and zeolite deposits in Russia]. *Novoe v poznanii protsessov rudoobrazovaniya. Porodo-, mineralo- i rudoobrazovanie: dostizheniya i perspektivy*.

- ativy issledovaniy. *Materialy Vserossiyskoy konferentsii s Mezhdunarodnym uchastiem, posvyashchennoy 90-letiyu IGEM RAN* [New in the knowledge of ore formation processes. Rock- and ore formation: achievements and research prospects. Proceedings of the All-Russian Conference with International Participation, dedicated to the 90th anniversary of IGEM RAN]. Moscow, 2020. pp. 826–830.
6. Koveshnikov G.V., Kravets Yu.B., Gorokhova T.V., Kopeyko N.V., Shkuratov D.A., Fedin V.N. *Otchet o rezultatakh rabot po obektu «Provedenie geologorazvedochnykh rabot po razvedke Obratsovskogo uchastka Khotynetskogo mestorozhdeniya tselitsozderzhashchikh trepelov v Khotynetskom rayone Orlovskoy oblasti» s podschetom zapasov po sostoyaniyu na 01.01.2011 g.* [Report on the results of work on the object «Conducting exploration work for the exploration of the Obratsovsky site of the Khotynets deposit of zeolite-containing tripoli in the Khotynets district of the Oryol region» with the calculation of reserves as of 01.01.2011]. Orel, Orelgeology Publ., 2010. B. 1, 680 p.
 7. Drits V.A., Kossovskaya A.G. *Glinistyie mineraly: smekity, smeshanosloynnye mineraly* [Clay minerals: smectites, mixed-layer minerals]. Moscow, Nauka Publ., 1990. 214 p.
 8. Moore D.M., Reynolds R.C. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford, UK, New York, NY, USA, Oxford University Press, 1999. 378 p.
 9. GOST 5382-2019. *Tsementy i materialy taemennogo proizvodstva. Metody khimicheskogo analiza* [State Standard 5382-2019. Cements and materials for cement production. Methods of chemical analysis]. Moscow, StandardInform Publ., 2020. 70 p.
 10. Belousov P.E., Pokidko B.V., Zakusin S.V., Krupskaya V.V. Quantitative methods for determining the content of montmorillonite in bentonite clays. *Georesources*, 2020, vol. 22 (3), pp. 38–47. In Rus. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2020.3.38-47>.
 11. Lorenz P., Meier L., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clay Clay Miner.* 1999, vol. 47, pp. 386–388.
 12. Dohrmann R., Genske D., Karnland O., Kaufhold S. Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine method. *Clay Miner.* 2012, vol. 60, pp. 162–175. Available at: <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600206> (accessed 15 December 2022).
 13. Tucker B.M. *Laboratory Procedures for Cation Exchange Measurement on Soils*. Available at: <https://trid.trb.org/view/37268> (accessed 15 December 2022).
 14. Madejová J., Gates W.P., Petit S. IR spectra of clay minerals. *Developments in Clay Science*, 2017, vol. 8, pp. 107–149 DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100355-8.00005-9>
 15. Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E., Zakusina O., Zakusin S., Morozov I., Chernov M., Zaitseva T., Tyupina E., Krupskaya V. Carboniferous bentonites from 10th Khutor deposit (Russia): composition, properties and features of genesis. *Applied Clay science*, 2021, vol. 3, pp. 1–14.
 16. Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Belousov P.E., Krupskaya V.V. Sorption of radionuclides ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr and ²³³U on various natural sorbents. *Radiochemistry*, 2021, vol. 6, pp. 510–516. DOI: [10.31857/S0033831121060022](https://doi.org/10.31857/S0033831121060022)
 17. Muravyov V.I., Voronin B.I. Osobennosti sostava tselitov glaukonitovo-kremnistoy formatsii i problema klassifikatsii gruppy klinoptilolita-geylandita [Features of the composition of zeolites of the glauconite-siliceous formation and the problem of classification of the clinoptilolite-heulandite group]. *Lithology and Polez. Fossils*, 1979, no. 2, pp. 75–82.
 18. Muravyov V.I. *Mineralnye paragenezy glaukonitovo-kremnistykh formatsy* [Mineral parageneses of glauconite-siliceous formations]. Moscow, Nauka Publ., 1983. 208 p.
 19. Muravyov V.I. *Voprosy abiogenogo osadochnogo kremnenakopleniya. Proiskhozhdenie i prakticheskoe ispolzovanie kremnistykh porod* [Issues of abiogenic sedimentary silica accumulation. Origin and practical use of siliceous rocks]. Moscow, Nauka Publ., 1987. pp. 86–96.
 20. Bushinsky G.I., Shumenko S.I. Utochnennoe opredelenie tselolita iz melovykh otlozheniy Bryanska [Refined definition of zeolite from the Cretaceous deposits of Bryansk]. *Litologiya i poleznye iskopaemye*, 1970, no. 6, pp. 111–114.
 21. Distanov U.G., Aksenov E.M., Sabitov A.A. *Fanerozoyskie osadochnyye paleobasseyny Rossii: problemy evolyutsii i minerageniya nemetallov* [Phanerozoic sedimentary paleobasins of Russia: problems of evolution and mineralization of non-metals]. Moscow, Geoinformatics Publ., 2000. pp. 83–96.
 22. Semenov V.P., Askochinsky B.V., Seleznev V.N. Razmeshchenie, genezis i vozmozhnosti ispolzovaniya kremnistykh porod verkhnego mela Voronezhskoy anteklizy [Location, genesis and possibilities of using siliceous rocks of the Upper Cretaceous of the Voronezh anteclise]. *Syrevaya baza kremnistykh porod SSSR* [Raw materials base of siliceous rocks of the USSR]. Moscow, Nauka Publ., 1974. pp. 36–40.
 23. Senkovsky Yu.N. *Litogenez kremnistykh tolshch yugo-zapada SSSR* [Lithogenesis of siliceous strata of the southwest of the USSR]. Kyiv, Naukova Dumka Publ., 1977. 127 p.
 24. Senkovsky Yu.N. Kremnenakoplenie v melu na kontinentalnoy okraine tetidnoy chasti Evropeyskogo bloka [Silica accumulation in the Cretaceous on the continental margin of the tetid part of the European block]. *Osadochnyye porodyy i rudyy* [Sedimentary rocks and ores]. Kyiv, Naukova Dumka Publ., 1980. pp. 174–182.
 25. Zhabin A.V., Dmitriev D.A. Autigennoe mineraloobrazovanie v paleotsenovyykh i verkhnemelovykh otlozheniyakh Voronezhskoy anteklizy [Authigenic mineral formation in the Paleocene and Upper Cretaceous deposits of the Voronezh anteclise]. *Bulletin of the Voronezh University. Ser. Geol.*, 2002, no. 1, pp. 84–94.
 26. Savko A.D., Sviridov V.A. Geokhimiya litogeneza [Geochemistry of lithogenesis]. *Materialy Rossiyskogo soveshchaniya* [Proceedings of the Russian meeting]. Syktyvkar, 2014. pp. 206–209.
 27. Savko A.D., Dmitriev D.A., Sviridov V.A. Fatsialny analiz v litologii: teoriya i praktika [Facies analysis in lithology: theory and practice]. *Sbornik nauchnykh materialov Ekzolit* [Collection of scientific materials Exolit]. Moscow, 2019. pp. 126–128.
 28. *Gosudarstvennyy balans zapasov poleznykh iskopaemykh Rossiyskoy Federacii: «Ceolity»* [State balance of mineral reserves of the Russian Federation: «Zeolites»], 2022.
 29. Ming D.W., Boettlinger J.L. Natural zeolites: occurrence, properties, applications. Zeolites in soil environments. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. Washington, DC, Mineralogical Society of America and Geochemical Society, 2001. Vol. 45, pp. 323–345.
 30. Vinogradov A.P., Keller B.M., Predtechenskii N.N. *Atlas litologopaleogeograficheskikh kart SSSR* [Atlas of Lithological and Paleogeographic Maps of the USSR]. Moscow, All-Union Aerogeological Trust of the Ministry of Geology of the USSR, 1968. Vol. 1, 55 p.
 31. Nikishin A., Ziegler P.A., Stephenson R., Cloetingh S., Furne A., Fokin P.A., Ershov A., Bolotov S., Korotaev M., Alekseev A., Gorbachev V., Shipilov E., Lankreijer A., Bembinova E.Yu., Shalimov I. Late Precambrian to Triassic history of the East European Craton: dynamics of sedimentary basin evolution. *Tectonophysics*, 1996, vol. 268, pp. 23–63.
 32. Terekhov E.N., Baluev A.S., Przhiyalgovskiy E.S. Strukturnoe polozhenie i geokhimicheskie osobennosti devonskogo daykovogo magmatizma Kolskogo poluostrova [Structural position and geochemical features of the Devonian dike magmatism of the Kola Peninsula]. *Geotectonics*, 2012, no. 1, pp. 77–94.
 33. Puchkov V., Ernst R.E., Hamilton M.A., Söderlund U., Sergeeva N.A. Devonian >2000-km-long dolerite dyke swarm-belt and associated basalts along the Urals-Novozemelian fold-belt: part of an East-European (Baltica) LIP tracing the Tuzo Superswell. *GFF*, 2016, vol. 138 (1), pp. 1–11.
 34. Kolodyazhny S.Yu. Long-lived structural ensembles of the East European Platform. Article 2. The structure of the foundation roof. *Proceedings of universities. Geology and exploration*, 2018, no. 3, pp. 5–14. In Rus.

Received: 28 December 2022.

Reviewed: 23 January 2023.

Information about the authors

Petr E. Belousov, Cand. Sc., senior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Nadezhda D. Karelina, postgraduate student, research assistant, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Ivan A. Morozov, postgraduate student, junior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Maxim A. Rudmin, Cand. Sc., assistant professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vitaly V. Milyutin, Dr. Sc., head of the laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences.

Natalia A. Nekrasova, Cand. Sc., senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences.

Anastasia O. Rumyantseva, research assistant, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Olga V. Zakusina, junior researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.

Victoria V. Krupskaya, Cand. Sc., leading researcher, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences.