

УДК 553.6:661.183.047

*Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, Н.И. Наумкина, А.М. Губайдуллина,
В.А. Гревцев, Г.Г. Сучкова, А.А. Михайлов, А.С. Гордеев**ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых», г. Казань
e-mail:atsic@geolnerud.net*

Рациональный комплекс методов изучения состава и свойств природных сорбентов как основа выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования минерального сырья

Оценочные критерии, определяющие качество минерального сырья, зависят от литологических, фациальных, геохимических, генетических и других геологических факторов. Для их определения необходимо выявление особенностей строения кристаллической структуры минералов, образующих горные породы. В работе систематизирован материал по детальным минералого-технологическим исследованиям нерудных полезных ископаемых (НПИ), выделены рациональные способы исследований вещественного состава НПИ и структурно-кристаллохимических особенностей минералов, установления взаимосвязи между кристалломорфологическими, аналитическими, спектроскопическими характеристиками минералов и технологическими параметрами природного, модифицированного и активированного минерального сырья. Основные методы: химический (ХА), рентгенофазовый (РФА) и термический (ДТА-ДСК) анализы, электронная микроскопия (ЭМ), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИКС), лабораторно-технологические испытания, технологические способы модифицирования и активации природных сорбентов. Описаны методические приемы изучения физико-механических и технологических свойств сорбентов (опоки, цеолиты, цеолитсодержащие кремнистые породы) с помощью спектроскопических и термоаналитических параметров.

Ключевые слова: минеральные сорбенты, состав, цеолиты, опоки, физико-химические методы анализа, свойства, технологии активации.

Введение

Аналитические методы используются на всех стадиях геологоразведочных работ для решения различных задач воспроизводства, использования и развития сырьевой базы неметаллических полезных ископаемых. По заданию правительства СССР 70-х годов двадцатого столетия в институте начались работы по созданию промышленно значимой минерально-сырьевой базы цеолитов и цеолитсодержащих пород. В результате первых прогнозно-поисковых работ на цеолиты был определен круг потенциально перспективных геологических объектов. Регулярно стали проводиться отраслевые и межведомственные Всесоюзные и Международные конференции, симпозиумы и семинары, посвященные вопросам геологии, генезиса и использования природных цеолитов. В работе всех совещаний принимали активное участие сотрудники ВНИИ-геолнеруда. Сотрудниками института была разработана отраслевая методика рентгенографического и термического количественного фазового анализа цеолитсодержащих пород и Методические указания «Технологическая оценка качества на разных стадиях ГРП исходных и активированных цеолитсодержащих кремнистых пород для использования в нетрадиционных направлениях».

Усилиями сотрудников института были открыты Бадхызское проявление, месторождения Айдагское (Азербайджан), Дзегви, Хекордзула, Тедзами (Грузия), Ноемберянское (Армения), Сокирница, Водица (Закарпатье), Шивиртуйское (Читинская область), Хонгуруу (Якутия), Чугуевское (Приморский край), Ягоднинское (Камчатка) и Татарско-Шатрашанское, Городищенское, Больше-Аксинское месторождения (Республика Татарстан) и др.

За участие в исследовании природных цеолитов и цеолитсодержащих пород как нового вида минерального сырья сотрудникам института были присуждены Премия Совета Министров СССР и Государственная премия по науке и технике Республики Татарстан.

Повышение роли субъектов Российской Федерации в решении своих социально-экономических и сырьевых проблем в связи с переходом на рыночные отношения обусловили современный запрос науке – полное раскрыть потенциал сырья, его потребительские свойства и технологические возможности. Отвечая на этот запрос, ФГУП ЦНИИГеолнеруд развивает научно-методические подходы к исследованию природных ресурсов, комплексировав методы минералого-аналитической и технологической оценки и внедряя результаты своих исследований в производство, что придает этим исследованиям должную полноту, завершенность, повышает их объективность и результативность.

Методы и подходы

В работе рассмотрены основные виды минерального сырья, используемого в качестве сорбентов: опоки, цеолиты и цеолитсодержащие кремнистые образования (ЦКО), широко распространенные в большинстве регионов России и стран СНГ. Оценочные критерии, определяющие качество минерального сырья и направления его использования, зависят от литологических, фациальных, геохимических, генетических и прочих геологических факторов. Качественные и количественные характеристики критериев выявляют посредством изучения особенностей

тей строения кристаллической структуры минералов, образующих горные породы. Природные минеральные сорбенты представляют собой поликомпонентное, тонкодисперсное образование, поэтому изучение вещественного состава пород, выделение основных породообразующих минералов и направлений их дальнейшего применения представляет сложную аналитико-технологическую задачу. Решение такой задачи видится в комплексном использовании различных способов исследований вещественного состава нерудных полезных ископаемых (НПИ) и структурно-кристаллохимических особенностей минералов с установлением взаимосвязи между кристалломорфологическими, аналитическими, спектроскопическими характеристиками минералов и технологическими параметрами природного, модифицированного и активированного минерального сырья (Рис. 1).

Для определения рационального комплекса методов были выбраны и проанализированы образцы из наиболее перспективных базовых месторождений с учетом технико-экономических показателей добычи сырья, минералогических и технологических требований: представительность, минимальное содержание посторонних примесей, обломочных минералов, карбонатов, максимально развитая удельная поверхность, высокие физико-механические свойства, максимальное содержание цеолита, развитые вторичная пористость и удельная поверхность, высокая адсорбционная емкость. Этим показателям в определенной степени соответствуют изученные авторами опоки месторождений Килачевско-Красногвардейское, Зикеевское, Каменно-Ярское, Дубенское, Сарин-

ское, Безводненское, Курьинское; цеолиты и цеолитсодержащие породы месторождений и проявлений: Водича, Сокирница, Хонгуруу, Ноемберянское, Татарско-Шатрашанское и др.

Морфологические особенности природных и активированных минеральных сорбентов

Методом сканирующей электронной микроскопии изучено состояние поверхности, особенности морфологии (микрогеометрии частиц, слагающих пробу) и влияние на микроструктуру сорбентов активаторов HCl и NaOH. Общим при описании топографии и морфологии образцов сорбентов является хлопьевидно-зернисто-глобулярно-кристаллическая микроструктура, с нюансами отдельных кристалломорфологических особенностей. К примеру, для **опоки** характерна хлопьевидно-глобулярная микроструктура с фрагментами глобулей опал-кристобалит-тридимит (ОКТ)-фазы, отдельные кристаллы цеолита (клиноптилолита), обломочный кварц. Размерность глобулей – от 0,5 до 3 мкм, хлопьевидных (сгустковых) обособлений иллит-сметкита – до 20 мкм (Рис. 2).

Исходный образец ЦКО имеет хлопьевидно-кристаллически-зернисто-глобулярную микроструктуру. На поверхности образца видны неравномерно распределенные хлопьевидные (сгустковые) обособления. Общий фон активированной HCl поверхности образца ЦКО более однороден, четко видны как крупные глобулярные фрагменты размерностью 100-150 мкм, так и мелкие частицы породы

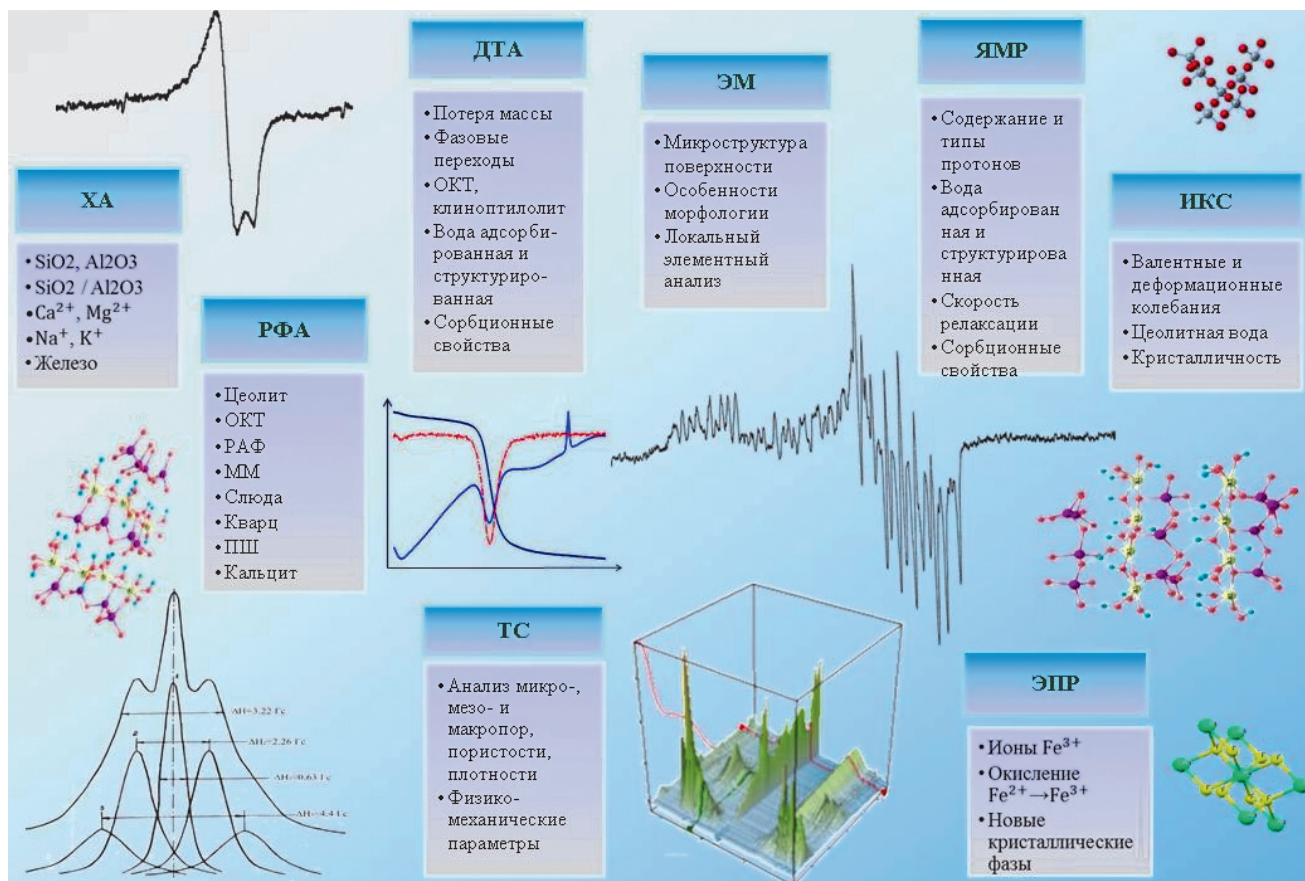


Рис. 1. Виды аналитико-технологических исследований сорбентов, проводимых методами анализа: химический (ХА), рентгенофазовый (РФА) и термический (ДТА), электронная микроскопия (ЭМ), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИКС), технологические способы (ТС) анализа, модифицирования и активации.

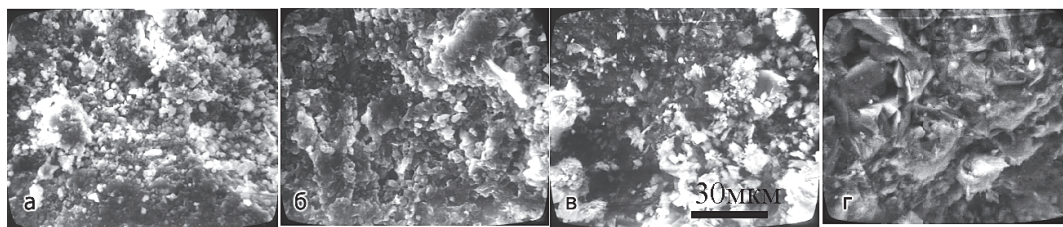


Рис. 2. Микроснимки исходных (а, в) и активированных (б, г) образцов опоки и ЦСП, соответственно.

до 5 мкм. Наблюдается существенно меньше хлопьевидных обособлений размерностью, не превышающей 50 мкм. Встречающиеся углубления (каверны) разнообразной формы имеют размерность от 20 до 100 мкм. Еще большее влияние на состояние поверхности ЦКО оказывает NaOH: отчетливо проявилась извилисто-волоконистая текстура (структура) со множеством хаотично распределенных частиц сферической формы и размерностью 2-3 мкм. Очевидно, что варьируя типом активирующего агента, **возможно формировать пористую структуру** природных сорбентов в широком диапазоне микро-мезо-макропор для последующей избирательной сорбции различных молекул.

Влияние кислотно-щелочной обработки на химический состав сорбентов

Химический состав природных сорбентов является одним из важных показателей их качества. Основными характеристиками алюмосиликатных сорбентов является содержание SiO_2 и Al_2O_3 , а у кремнистых – SiO_2 . Кроме этих окислов большое значение имеет суммарное содержание одно- и двухвалентных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), входящих в состав сорбентов и характеризующих ионообменные свойства (Табл. 1). При кислотной обработке природных сорбентов происходит увеличение SiO_2 (как общего, так и растворимого в 5% KOH) – с 83% до 92%, понижение катионообменной способности; уменьшение Al_2O_3 , вследствие чего показатель мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ увеличивается по сравнению с необработанными образцами: для цеолитов – с 9 до 17, для опок – с 24 до 80.

Опоки относятся к кремнистым природным сорбентам. Изученные пробы характеризуются высоким содер-

Сорбент, активатор	Содержание на воздушно-сухую навеску				
	Ca^{2+} мг-экв	Mg^{2+} мг-экв	Na^+ мг-экв	K^+ мг-экв	Сумма, мг-экв
исходные					
O1	17,47	8,22	1,74	2,05	29,48
O2	12,97	3,29	0,87	2,05	19,18
ЦКО	14,47	4,11	6,53	5,88	30,99
Ц	21,96	2,47	34,80	7,42	66,65
активированные					
O1+NaOH	8,48	3,29	35,67	1,28	48,72
O1+HCl	1,0	0,58	0,007	0,49	2,37
O2+NaOH	4,99	1,64	41,33	1,53	49,49
O2+HCl	0,02	0,58	0,17	0,56	2,31
ЦКО+NaOH	6,49	1,64	54,81	4,35	67,29
ЦКО+HCl	7,60	3,29	1,74	4,35	16,76
Ц+HCl	6,99	1,64	13,49	10,23	32,35

Табл. 1. Катионообменная способность природных сорбентов. Обозначение: O1, O2-опока; Ц-цеолит; ЦКО-цеолитсодержащее кремнистое образование.

жением общего кремнезема (85%) и растворимого в 5% KOH (в среднем – 61%); значение мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьируется от 32 до 24. В то же время для опок характерны низкие значения суммарной катионообменной способности – в пределах от 29 мг-экв до 19 мг-экв.

Цеолиты являются водными каркасными алюмосиликатами щелочных и щелочноземельных металлов и, по сравнению с опоками, для них характерна высокая ионообменная способность, в среднем – 67 мг-экв, а также отмечены низкие содержания аморфного SiO_2 (~10%) и небольшие содержания оксидов железа, не превышающие 1,5%.

Кроме опок и цеолитов, к природным сорбентам можно отнести цеолитсодержащие кремнистые образования (ЦКО), отличающиеся повышенным содержанием CaO до 11%, относительно невысоким содержанием кремнезема порядка 66%, а по показателю мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и катионообменной способности они занимают промежуточное положение между кремнистыми и алюмосиликатными природными сорбентами. Активация всех изученных разновидностей природных сорбентов приводит к изменению их химических составов. При обработке кремнистых образований (опок) растворами щелочей происходит химическое взаимодействие щелочи с минералами, приводящее к понижению содержания SiO_2 и показателя мольного соотношения. В то же время, в составе опок значительно увеличивается содержание Na_2O от <0,3% до 1,5%, отмечается незначительно повышение содержания остальных катионов и возрастает катионная способность – от 18 до 50 мг-экв. Кислотная обработка опок приводит к повышению содержания SiO_2 с 83% до 92%, показателя $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – до 50, и понижению на порядок катионообменной способности.

Изменения в химическом составе ЦКО после активации раствором щелочи, в целом, совпали с аналогичными изменениями после щелочной обработки с кремнистыми природными сорбентами, а после кислотной активации – с алюмосиликатными природными сорбентами. После щелочной обработки ЦКО катионообменная способность повышается более, чем в два раза и достигает значения 67 мг-экв, а после кислотной – уменьшается до 17 мг-экв.

Таким образом, проведенный анализ химического состава природных и активированных сорбентов показал, что применяя различные химические реагенты (HCl, KOH, NaOH), **можно направленно изменять химический состав** природных сорбентов и, следовательно, моделировать их свойства (главным образом, повышать содержание SiO_2 и мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Химическая активация приводит не только к изменению состава природных сорбентов, но и их термических характеристик. При активации кислотами и щелочами происходит повышение адсорбционной способности за счет более высокой отдачи адсорбированной и структурированной воды.

Изменения фазового состава при активации природных сорбентов

Метод рентгенографического фазового анализа, примененный для определения фазового состава поликомпонентных систем и диагностики минералов, позволяет выявить изменения, происходящие в веществе после химической активации, и оценить достоверность полученных экспериментальных данных при комплексном сочетании с другими методами (Сидоренко, 1991; Лыгина и др., 2010; Ильичева и др., 2012).

Основным компонентом кремнистых образований (**опок**) является опал-кристобалит-тридимитовая (ОКТ) фаза, представляющая собой в структурном отношении сочетание различных форм группы разупорядоченного кремнезема – рентгеноаморфного опала и микроблоков α -кристобалита и α -тридимита. Содержание ОКТ-фазы, как основной адсорбирующей фазы, составляет 60-80%. Отмечается наличие глинистых минералов (слоистых алюмосиликатов), в качестве незначительной примеси фиксируются кварц (кремнезем) и полевые шпаты (алюмосиликаты переменного состава).

В составе ЦКО, наряду с доминирующей ОКТ-фазой, установлены **цеолит**, представленный минералом из группы клиноптилолит-гейландит, кальцит, глинистые минералы, кварц, а также незначительная примесь полевого шпата. Особенностью цеолита из цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения является то, что по составу Si-Al каркаса ($Si/Al = 4,92$) он идентифицируется как типичный **гейландит-3 (клиноптилолит)**, по составу обменного комплекса ($\Sigma M^{++}/\Sigma M^+ = 6,22$) как **гейландит-1**, по положению на диаграмме химического состава с координатами $Ca^{2+}/Al-Al$ – промежуточный **гейландит-2**, по комплексному термическому изучению рассматриваемые цеолиты более соответствуют минеральному виду **гейландит-3**.

Щелочная активация опок и ЦКО (например, раствором NaOH) уменьшает содержание SiO_2 по сравнению с исходной за счет разрушения ОКТ-фазы, причем изменение зависит от времени воздействия и концентрации щелочи (Рис. 3а). Кислотная обработка опок приводит к повышению содержания SiO_2 с 82,91% до 91,53%, показателя мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 до 49,15, что связано с удалением карбонатной составляющей и четко фиксируется рентгенографическим анализом.

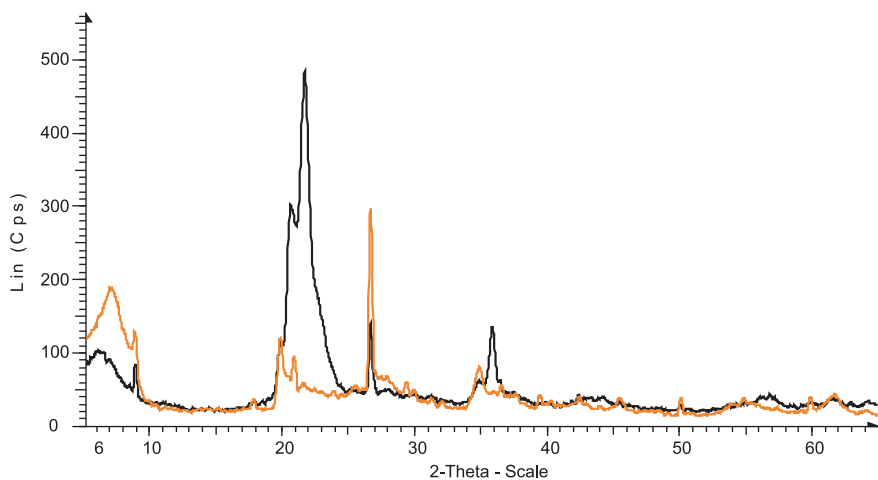


Рис. 3а. Дифрактограммы исходной опоки (месторождение Сенгилеевское, Ульяновская обл.) и после сильной щелочной обработки.

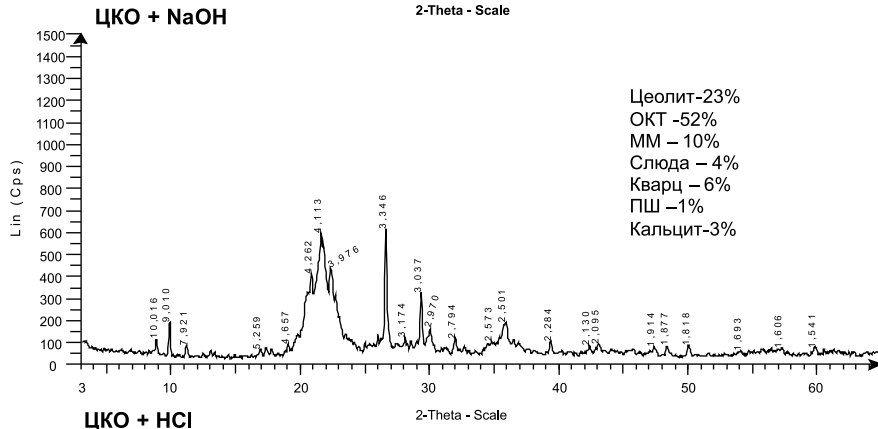
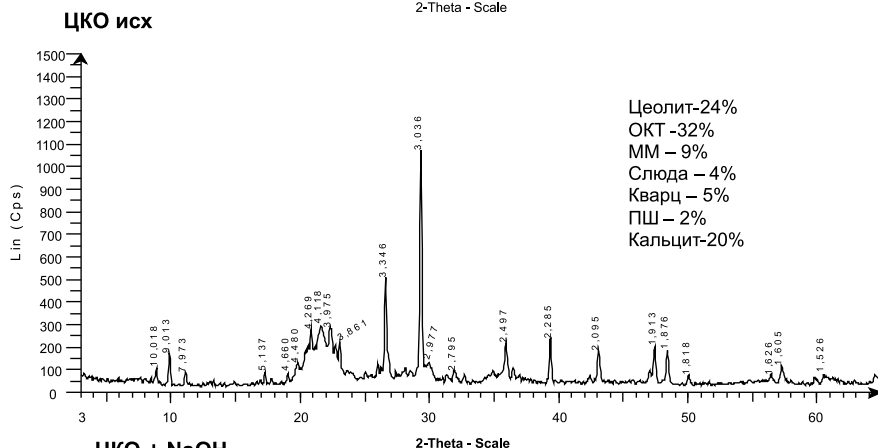
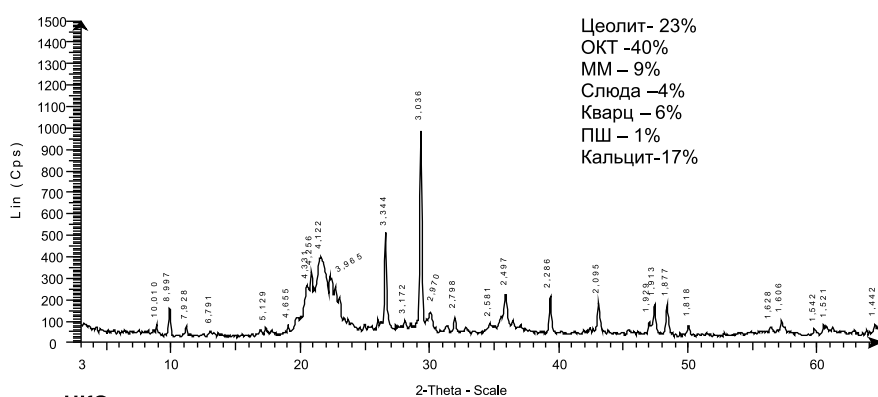


Рис. 3б. Дифрактограммы исходного ЦКО (месторождение Татарско-Шатрашанское, Республика Татарстан) и после кислотно-щелочной обработки.

Кислотная активация опок и ЦКО также влияет на их фазовый состав и количественное соотношение минералов между собой (Рис. 3б). Отмечено, что при кислотной обработке цеолита отмечается понижение содержания кристаллического клиноптилолита: 78% в исходном образце и 69% в активированном образце, с одновременным увеличением содержания рентгеноаморфной составляющей.

Таким образом, для опок и ЦКО характерным является закономерное изменение фазового состава, которое выражается в уменьшении содержания ОКТ-фазы в результате щелочной обработки и повышении в результате кислотной. Если в опоках и ЦКО присутствует карбонатная составляющая, то она уменьшается при кислотной обработке и также влияет на соотношение фаз между собой. Кроме этого, кислотно-щелочная активация влияет на глинистую составляющую опок и ЦКО. Результаты рентгенографического фазового анализа хорошо согласуются с данными химического анализа.

Изучение термического воздействия на сорбенты

Для выбора оптимальных схем модифицирования природных сорбентов и прогноза их поведения в различных технологических процессах необходимо изучение объектов при термическом воздействии.

Термический анализ целесообразно использовать для исследования процессов обезвоживания, поскольку устанавливаются не только интервалы температур водоотдачи, но и выявляется последовательность стадий дегидратации при ступенчатой диссоциации. Помимо этого, на основании этих данных могут быть определены некоторые термодинамические и кинетические характеристики. Систематические исследования разнообразных видов сырья (цеолитов, кремнистых пород и др.) показывают различия процессов удаления воды, а именно существование ряда характерных особенностей видов дегидратации.

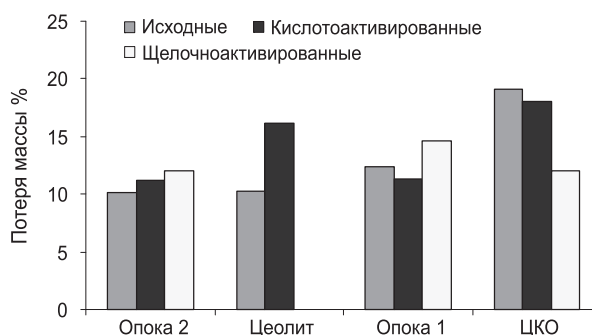


Рис. 4. Гистограмма потери массы природных минеральных сорбентов.

Величина потери массы в интервале температур 200-1000°C является одной из важнейшей характеристик структурной изменчивости цеолита и опок в процессе кислотной обработки. Исследования показали, что химическая активация природных сорбентов приводит не только к изменению их составов, но и термических характеристик. При активации кислотами и щелочами происходит повышение адсорбционной способности за счет более высокой отдачи адсорбированной и структурированной воды (Рис. 4) (Губайдуллина, Лыгина, 2013).

Текстурно-структурные характеристики сорбентов

Текстурные характеристики цеолита, цеолитсодержащих кремнистых образований и опок в исходных и активированных формах изучены посредством анализа изотерм адсорбции-десорбции азота. Объемы макропор у сорбентов рассчитаны из данных, полученных методом ртутной порометрии. Обобщение данных показало, что в формировании микро-, мезо- и макропористого пространства определяющую роль вносит основной породообразующий компонент: у цеолита – клиноптилолит; у опоки – опал-кристобалит; у цеолитсодержащего кремнистого образования – суммарное влияние двух фаз.

Установлено, что варьируя видом активирующего аген-

Адсорбент, активатор	Содержание протонов, усл.ед.	Время релаксации T ₂ , мкс	Время релаксации T ₁ , мкс	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Объем пор суммарный, см ³ /г	Пористость, %	ОКТ, % масс.	Монтмориллонит, % масс.
О1 исх.	295	62	180	154	0,422	49,89	63	17
O1 + HCl	203	20-(15%), 56-(85%)	40-(15%), 160-(85%)	150	0,452	50,59	72	10
O1 + NaOH	272	20-(15%), 63-(85%)	40-(15%), 190-(85%)	125	0,444	50,15	53	20
О2 исх.	175	50	130	122	0,202	32,5	62	10
O2 + HCl	251	60	175	131	0,237	36,25	70	7
O2 + NaOH	284	40	120	71	0,276	39,95	56	12
ЦКО исх.	175	30	90	78	0,279	40,58	40	9
ЦКО + HCl	214	45	135	89	0,355	45,11	52	10
ЦКО + NaOH	291	28	80	56	0,343	46,01	32	9
Ц исх.	771	22	200	15	0,045	9,34	–	–
Ц + HCl	1060	20-(15%), 120-(85%)	200-(15%), 720-(85%)	108	0,103	18,71	–	–

Табл. 2. Параметры ЯМР, текстурные характеристики, содержание полезного компонента исходных и активированных сорбентов. Примечание: O1 – опока, месторождение Килачевское (Свердловская обл.); O2 – опока, месторождение Сенгилеевское (Ульяновская обл.); ЦКО – цеолитсодержащее кремнистое образование, месторождение Ново-Ивановское (Волгоградская обл.); Ц – цеолит, месторождение Сокирница (Западная Украина). Содержание протонов в усл. ед. соответствует интенсивности сигнала ПМР; время релаксации T₂ характеризует спин-спиновое взаимодействие (мкс); время релаксации T₁ характеризует спин-решеточное взаимодействие ядер водорода (мкс); в процентах приведены относительные содержания компонент времени релаксации.

та, возможно проводить формирование пористой структуры, изменяющейся в широком диапазоне микро-мезо-макро пор. Цеолит характеризуется микро и мезо-пористостью, опоки и цеолитсодержащие кремнистые образования в основном мезопористые, что дает возможность предсказывать характер адсорбции веществ, диаметр молекул которых варьируется в широких пределах.

Изменения состояния поверхности и соотношений минеральных фаз в анализируемых пробах в результате активации кислотой и щелочью, безусловно, сказываются на их сорбционных свойствах – об этом свидетельствуют результаты электронно-микроскопических исследований, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (Лыгина, Михайлова, 2009).

Типы воды (структурная и молекулярно-связанная) определены методом ЯМР-спектроскопии на протонах (ПМР), установлены их соотношения и поведение в процессе активации природных и активированных сорбентов. Выделены характерные для разных типов сорбентов относительные содержания протонов, и оценена степень их взаимодействия по скорости релаксации спин-спинового и спин-решеточного взаимодействий ядер водорода. Установлено, что химическая и механическая активации приводят к увеличению как содержания протонов, так и скорости их релаксации; рост длинновременной компоненты скорости релаксации протонов однозначно свидетельствует о повышении сорбционных свойств вещества. В табл. 2 приведены сопоставительные результаты исследований текстурных характеристик некоторых природных сорбентов методами ЯМР (Гревцев, Марвин, 1991) и анализов изотерм адсорбции-десорбции азота. Объемы макропор у сорбентов рассчитаны из данных, полученных методом ртутной порометрии (Лыгина, Михайлова, 2009).

Содержание трехвалентного железа (ионов Fe^{3+}) в структурной и примесной формах, их перераспределение по объему образца в ходе активации сорбентов, контроль процессов окисления железа ($Fe^{2+} > Fe^{3+}$) и образования новых кристаллических фаз при термических обработках сырья целесообразно проводить с помощью оперативного метода ЭПР (Гревцев и др., 1985; Гревцев, Лыгина, 2009; 2010).

По данным ИК-спектроскопии установлено, что при химической активации опок, ЦКО и цеолитов происходит аморфизация вещества. Получена дополнительная информация о структурно-кристаллохимических особенностях сорбентов и показано, каким образом они изменяются в ходе реакции или при различных обработках в ходе модификации. С помощью метода ИК-Фурье спектроскопии выделяется характерный набор полос поглощения цеолитов. Полосы поглощения с максимумами при 1049, 725 и 463 cm^{-1} принадлежат, соответственно, асимметричным, симметричным валентным и деформационным колебаниям внутри тетраэдров Al- и Si-O₄, а полосы поглощения при 1150 (плечо), 787 и 594 cm^{-1} характеризуют асимметричные, симметричные колебания по внешним связям тетраэдра и колебания сдвоенных колец. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне от 3000 до 3800 cm^{-1} ; 1626 cm^{-1} – полоса деформационных колебаний молекул воды (H-O-H). Кристаллическость цеолитов оценивается по полосе 960 cm^{-1} .

Выводы

Анализ и обобщение проведенных исследований вещественного состава пород и свойств выделенных природных, модифицированных и активированных сорбентов позволяют рекомендовать следующий рациональный комплекс аналитико-технологических методов: химический, рентгенофазовый и термический анализы, порометрия, электронная микроскопия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, ИК-спектроскопия. Комплекс рекомендуется при определении способов модифицирования и активации минерального сырья, поскольку является основой выбора инновационных технологий переработки и перспективных направлений использования природных сорбентов.

Литература

- Гревцев В.А., Лыгина Т.З. Оценка и прогноз качества природного и активированного минерального сырья методами радио-спектроскопии. *Разведка и охрана недр*. 2009. №10. С. 52-57.
- Гревцев В.А., Лыгина Т.З. Аспекты применения метода электронного парамагнитного резонанса в исследованиях нерудного сырья. *Разведка и охрана недр*. 2010. №8. С. 34-39.
- Гревцев В.А., Марвин О.Б. Количественный анализ цеолитов в горных породах методом импульсного ЯМР. Инструкция № 26. М: ВИМС, НСОММИ. 1991. 21 с.
- Гревцев В.А., Потиха И.А., Изотов В.Г. Процессы окисления железа и образования новых кристаллических фаз в ходе термической обработки глин. В сб. трудов «Проблемы направленного изменения технологических и технических свойств минералов». Л. 1985. С. 75-78.
- Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З. Практические аспекты использования методов термического анализа при изучении минерального сырья. *Труды XIV Межд. конф. по термическому анализу и калориметрии в России*. СПб. 2013. С. 128-131.
- Ильичева О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Фазовое и структурное разнообразие осадочных кремнистых пород как основа оценки их качества. *Разведка и охрана недр*. 2012. № 5. С. 50-53.
- Лыгина Т.З., Михайлова О.А. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов. Учебное пособие. Изд-во: КГТУ. 2009. 80 с.
- Лыгина Т.З., Наумкина Н.И., Губайдуллина А.М. «Взаимодополняемость аналитических методов – как основа повышения качества определения вещественного состава минерального сырья». *Мат. межд. совещания «Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья»*. Плаксинские чтения. 2010. С. 30-33.
- Сидоренко Г.А. Методические основы фазового анализа минерального сырья. *Минеральное сырье*. М: ВИМС. 1999. № 4. 182 с.

Сведения об авторах

Талия Зинуровна Лыгина – доктор геол.-мин. наук, заместитель директора по науке, руководитель центра, профессор кафедры технологии неорганических веществ и материалов, лауреат Государственной премии РФ в области науки и техники. Заслуженный деятель науки РФ

Ольга Александровна Михайлова – канд. тех. наук, старший научный сотрудник. Отличник разведки недр

Наталья Ивановна Наумкина – канд. геол.-мин. наук, руководитель лаборатории, Отличник разведки недр

Альфия Максумовна Губайдуллина – канд. тех. наук, руководитель отдела, Отличник разведки недр

Валерий Афанасьевич Гревцев – доктор геол.-мин. наук, ведущий научный сотрудник, Отличник разведки недр

Галина Григорьевна Сучкова – канд. хим. наук, старший научный сотрудник

Александр Александрович Михайлов – ведущий инженер-аналитик
Александр Сергеевич Гордеев – младший научный сотрудник

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых» («ЦНИИГеолнеруд»), 420097, г. Казань, ул. Зинина, 4.
 Тел: (843) 236-53-73, 236-35-82

Rational Methods for Studying Composition and Properties of Natural Sorbents as a Basis for the Selection of Innovative Processing and Advanced Use of Minerals

T.Z. Lygina, O.A. Mikhaylova, N.I. Naumkina, A.M. Gubaydullina, V.A. Grevtsev, G.G. Suchkova, A.A. Mikhaylov, A.S. Gordeev

*Central Research Institute of Geology of Non-metallic Mineral Resources (FSUE «TsNIIgeolnerud»), Kazan, Russia
 e-mail: atsic@geolnerud.net*

Abstract. Evaluation criteria that determine quality of minerals depend on lithology, facies, geochemistry, genetic and other geological factors. Crystal structure features of minerals forming rocks have to be identified for determination of such factors. We systematized detailed mineralogical and technological research of non-metallic minerals, allocated rational methods of material composition research and established structural and crystal-chemical parameters of minerals, set the relationship between crystal and morphological, analytical, spectroscopic characteristics and technological parameters of natural, modified and activated mineral materials. Basic methods include chemical, X-ray diffraction and thermal analyses, electron microscopy, electron paramagnetic resonance, nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, laboratory technology testing, process methods for modification and activation of natural sorbents. Methodical study is described of physical-mechanical and technological properties of sorbents (flasks, zeolites, zeolite siliceous rocks) using spectroscopic and thermo-analytical parameters.

Keywords: mineral sorbent, composition, zeolites, flasks, physical and chemical analysis, properties, activation technology.

References

- Grevtsev V.A., Lygina T.Z. Otsenka i prognoz kachestva prirodnogo i aktivirovannogo mineral'nogo syr'ya metodami radiospektroskopii [Estimation and prediction of the quality of natural and activated mineral raw materials by radio spectroscopy methods]. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources]. №10. 2009. Pp. 52-57.
- Grevtsev V.A., Lygina T.Z. Aspekty primeneniya metoda elektronogo paramagnitnogo rezonansa v issledovaniyakh nerudnogo syr'ya [Aspects of application of a method of an electronic paramagnetic resonance in researches of nonmetallic raw materials]. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources]. №8. 2010. Pp. 34-39.
- Grevtsev V.A., Marvin O.B. Kolichestvennyy analiz tseolotov v gornykh porodakh metodom impul'snogo YaMR [Quantitative analysis of zeolites in rocks by pulsed NMR]. Moscow: «VIMS, NSOMMI». 1991. 21 p.
- Grevtsev V.A., Potikha I.A., Izotov V.G. Protsessy okisleniya zheleza i obrazovaniya novykh kristallicheskiykh faz v khode termicheskoy obrabotki glin [Oxidation of iron and formation of new crystalline phases during heat treatment of clays]. *V sb. trudov «Problemy napravlennoy izmeneniya tekhnologicheskikh i tekhnicheskikh svoystv mineralov»* [Proc. «Problems of directional changes of technological and technical properties of minerals»]. Leningrad. 1985. Pp. 75-78.

Gubaydullina A.M., Lygina T.Z. Prakticheskie aspekty ispol'zovaniya metodov termicheskogo analiza pri izuchenii mineral'nogo syr'ya [Practical aspects of the use of thermal analysis methods during the study of minerals]. *Trudy XIV Mezhdunarodnoy konferentsii po termicheskoy analizu i kalorimetrii v Rossii* [Proc. XIV Int. Conf. on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia]. St. Petersburg 2013. Pp. 128-131.

Il'icheva O.M., Naumkina N.I., Lygina T.Z. Fazovoe i strukturnoe raznoobrazie osadochnykh kremnistykh porod kak osnova otsenki ikh kachestva [Phase and structural variability of sedimentary siliceous rocks as the basis for its quality evaluation]. *Razvedka i okhrana nedr* [Prospect and protection of mineral resources]. 2012. № 5. Pp. 50-53.

Lygina T.Z., Mikhaylova O.A. Fiziko-khimicheskie i adsorbtsionnye metody issledovaniya neorganicheskikh prirodnykh mineral'nykh sorbentov [Physical and chemical and adsorption research methods of inorganic natural mineral sorbents]. Uchebnoe posobie [Tutorial]. «KGTU» Publ. 2009. 80 p.

Lygina T.Z., Naumkina N.I., Gubaydullina A.M. Vzaimodopolnyaemost' analiticheskikh metodov – kak osnova povysheniya kachestva opredeleniya veschestvennogo sostava mineral'nogo syr'ya [The complementarity of analytical methods – as the basis for improving the definition quality of the minerals material composition]. *Materialy mezhdunarodnogo soveshaniya «Nauchnye osnovy i sovremennyye protsessy kompleksnoy pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya» (Plaksinskie chteniya)* [Proc. Int. meeting «Scientific fundamentals and modern processes of complex processing of refractory minerals» (Plaksin readings)]. 2010. Pp. 30-33.

Sidorenko G.A. Metodicheskie osnovy fazovogo analiza mineral'nogo syr'ya [Methodical bases of phase analysis of mineral raw materials]. *Mineral'noe syr'e* [Minerals]. VIMS. Moscow. 1999. № 4. 182 p.

Information about authors

Taliya Z. Lygina – Doctor of Science (Geol. and Min.), Professor, Deputy Director

Ol'ga A. Mikhaylova – PhD (Tech.), Senior Researcher

Natal'ya I. Naumkina – PhD (Geol. and Min.)

Al'fiya M. Gubaydullina – PhD (Tech.)

Valeriy A. Grevtsev – Doctor of Science (Geol. and Min.), Leading Researcher

Galina G. Suchkova – PhD (Chem.), Senior Researcher

Aleksandr A. Mikhaylov – Leading Engineer

Aleksandr S. Gordeev – Junior Researcher

Central Research Institute of Geology of Non-metallic Mineral Resources (FSUE «TsNIIgeolnerud») 420097, Russia, Kazan, Zinina str. 4
 Phone: (843) 236-53-73, 236-35-82