

УДК 553.6; 553.5; 691.42; 691.43

DOI: 10.46698/VNC.2025.31.49.012

Оригинальная статья

Адсорбционные свойства цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород Дагестана

А.Р. Юсупов , С.А. Мамаев , З.В. Атаев 

Институт геологии ДФИЦ РАН, Россия, 367010, г. Махачкала, ул. Ярагского, 75,
e-mail: dangeogis@mail.ru

Статья поступила: 12.09.2024, доработана: 31.01.2025, одобрена в печать: 02.02.2025

Резюме: Актуальность работы. По минеральному составу цеолитсодержащие породы Нагорного Дагестана можно с долей условности сопоставить с цеолитовым сырьем Татарско-Шатрашанского месторождения, находящегося в Республике Татарстан, принципиальная возможность использования которого установлена многочисленными испытаниями. Цеолиты же Левашинской площади (свыше 80% гейландита-клиноптилолита) по качеству уникальны и сопоставимы по продуктивности только с высококачественными цеолитовыми рудами Мысовского месторождения в Ханты-Мансийском АО и месторождения Хонгуруу в Республике Саха (Якутия). Они заведомо пригодны для применения в качестве адсорбентов и активных ионообменников, а также в медицинской и др. ответственных направлениях и технологиях. **Цель исследования.** Целью наших исследований является рассмотрение данных пород как сырья для применения в качестве адсорбентов и активных ионообменников, в соответствии с результатами лабораторно-технологического изучения. **Методика.** Токсичность цеолитовых и цеолитсодержащих пород определялась спектральным полуколичественным и ионометрическим количественным анализами. Проводилось определение минерального состава, физико-механических и адсорбционно-структурных параметров. **Результаты исследований.** Установлено, что адсорбционная способность цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород (ЦКП) определяется либо суммарным содержанием в породе опал-кристобалита (ОКТ), цеолита (Ц) и монтмориллонита (ММ) и оценивается по группе порошковых адсорбционных материалов, либо суммарным содержанием только ОКТ и цеолита и оценивается по группе зернистых адсорбентов.

Ключевые слова: цеолиты, цеолитсодержащие породы, кремнистые породы, кальцит, эоцен, опал-кристобалит-тридимит, адсорбент, монтмориллонит, ионообменная активность, Дагестан.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания Института геологии ДФИЦ РАН № НИОКТР 1021060808457-2-1.5.6 и № НИОКТР 1021060808460-6-1.5.6.

Для цитирования: Юсупов А.Р., Мамаев С.А., Атаев З.В. Адсорбционные свойства цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород Дагестана. *Геология и геофизика Юга России*. 2025. 15(1): 141-150. DOI: 10.46698/VNC.2025.31.49.012

DOI: 10.46698/VNC.2025.31.49.012

Original paper

Adsorption properties of zeolite-containing silico-carbonate rocks of Dagestan

A.R. Yusupov^{id}, S.A. Mamaev^{id}, Z.V. Ataev^{id}

Institute of Geology, Dagestan Federal Research Center, Russian Academy of Sciences,
75 M. Yaragского Str., Makhachkala 367010, Russian Federation,
e-mail: dangeogis@mail.ru

Received: 12.09.2024, revised: 31.01.2025, accepted: 02.02.2025

Abstract: Relevance. In terms of mineral composition, zeolite-containing rocks of Nagornyy Dagestan can be roughly compared with zeolite raw materials of the Tatarsko-Shatranskoye deposit, located in the Republic of Tatarstan, the fundamental possibility of using which has been established by numerous tests. Zeolite of the Levashinskaya area (over 80% heulandite-clinoptilolite) is unique in quality and comparable in productivity only with high-quality zeolite ores of the Mysovskoye deposit in the Khanty-Mansi Autonomous Area and the Honguruy deposit in the Republic of Sakha (Yakutia). They are obviously suitable for use as adsorbents and active ion exchangers, as well as in medical and other important areas and technologies. **Aim.** The purpose of our research is to consider these rocks as raw materials for use as adsorbents and active ion exchangers, in accordance with the results of laboratory and technological study. **Methodology.** The toxicity of zeolite and zeolite-containing rocks was determined by spectral semi-quantitative and ionometric quantitative analyses. The mineral composition, physical-mechanical and adsorption-structural parameters were determined. **Research results.** It has been established that the adsorption capacity of zeolite-containing siliceous-carbonate rocks (SCR) is determined either by the total content of opal-cristobalite (OCT), zeolite (Z) and montmorillonite (MM) in the rock and is estimated by the group of powder adsorption materials, or by the total content of only OCT and zeolite and is estimated by the group of granular adsorbents.

Keywords: zeolites, zeolite-containing rocks, siliceous rocks, calcite, Eocene, opal-cristobalite-tridymite, adsorbent, montmorillonite, ion-exchange activity, Dagestan.

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences No. NIOKTR 1021060808457-2-1.5.6 and No. NIOKTR 1021060808460-6-1.5.6.

For citation: Yusupov A.R., Mamaev S.A., Ataev Z.V. Adsorption properties of zeolite-containing siliceous-carbonate rocks of Dagestan. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2025. 15(1): 141-150. DOI: 10.46698/VNC.2025.31.49.012

Введение

Ионообменная (катионообменная) способность является одним из важнейших свойств цеолитовых руд и цеолитсодержащих пород. На способности к ионному обмену основано использование природных цеолитов для очистки питьевых и сточных вод от аммония, цветных, тяжелых и радиоактивных металлов; для разделения и концентрирования ценных элементов (ситовой эффект); в качестве мелиорантов в земледелии и др. [Алехина и др., 2016; Бартенев и др., 2008; Винокуров и др., 2017; Дистанов, Конюхова, 1999; Alekberov et al., 2021; Melnikov et al., 2020; Мельников и др., 2022]. Катионообменная способность природ-

ного цеолитового сырья основных месторождений России изменяется от 21 до 108 мг-экв/100 г породы, при этом ведущая роль в процессе принадлежит иону Ca^{++} [Конюхова, Дистанов, 2000; Винокуров и др., 2017; Первов, 2009; Прокофьев и др., 2020]. Ионообменной способностью обладают не только минералы группы цеолитов, но и ОКТ-фаза (точнее, активный, или аморфный, растворимый в 5%-ой KOH SiO_2) и глинистая составляющая. Способность пород Левашинской и Рубасчайской площадей Дагестана к ионному обмену находится в прямой зависимости от содержания цеолитов [Талпа и др., 1992; Хардилов, 2005; Хардилов и др., 1992].

Изученные представительные пробы цеолитсодержащих пород Левашинской и Рубасчайской площадей Нагорного Дагестана (4 анализа) в основной массе характеризуются суммарной ионообменной способностью в пределах 37–90 мг-экв/100 г, что сопоставимо со средними по качеству цеолитовыми рудами, например, Пегасского месторождения в Кузбассе, 57% клиноптилолита (43 мг/экв), которые находили свое применение в сельском хозяйстве (птицеводство, животноводство), Тайжугенского месторождения в Казахстане, 40% клиноптилолита (21 мг/экв), месторождения Хонгуруу в Якутии, I пласт, 84% клиноптилолита (43 мг/экв), Чугуевского месторождения в Приморье, 60% клиноптилолита, 10% морденита (53 мг/экв), Лютогского месторождения на Сахалине, 50% клиноптилолита (63 мг/экв), Ягоднинского месторождения на Камчатке, 45% клиноптилолита, 20% морденита (62 мг/экв). Отдельные же пробы долины р. Хала-Горк Левашинской площади проявляют аномально высокую суммарную ионообменную емкость – 123–125 мг/экв. К ним по сумме обменных катионов приближаются пробы, взятые поблизости от нее на Левашинской площади. Таким образом, перспективы использования отдельных цеолитсодержащих пород Нагорного Дагестана при решении экологических проблем, в сельском хозяйстве, тонких химических и нефтяных технологиях весьма высокие [Юсупов и др., 2022; 2023].

Цель работы. Вопрос создания минерально-сырьевой базы цеолитов в европейской части России является весьма актуальным. Одной из наиболее перспективных с геологической точки зрения является территория Северного Кавказа и юга Русской платформы.

Кремнистые породы опал-кристобалит-тридимитового (ОКТ) состава с содержанием цеолитов (10–50%) развиты на Левашинском и Рубасчайском участках Республики Дагестан (РД). На других участках региона такие породы проявлены в ограниченном объеме. Впервые эти породы Дагестана нами рассматриваются как сырье для получения адсорбентов и активных ионообменников. Это имеет большое значение для республики и других регионов России при современном растущем объеме промышленности и сельского хозяйства.

Методы исследований

Токсикологические свойства

Токсичность цеолитовых и цеолитсодержащих пород определялась спектральным полуколичественным и ионометрическим количественным анализами.

Спектральный полуколичественный анализ позволил с долей условности определить степень токсичности цеолитовых и цеолитсодержащих пород Левашинской и Рубасчайской площадей по мышьяку, свинцу, ртути и кадмию.

Даже учитывая приблизительный характер результатов спектрального анализа, можно предположить, что в допустимые границы цеолитовое сырье Нагорного Дагестана все же укладывается.

Более точные результаты дает ионометрический количественный анализ по фтору (его количество не должно превышать 0,04–0,15%). Левашинская площадь 0,02–0,084%, что также соответствует допустимым пределам.

Спектральным полуколичественным анализом аномалий в распределении других определяемых химических элементов не обнаружено.

Из физико-механических параметров определялись водостойкость, механическая прочность на раздавливание, истираемость, измельчаемость, виброизнос и условная механическая прочность.

Результаты работ

Цеолитсодержащие кремнисто-карбонатные породы (ЦКП) – представляют собой нетрадиционный вид адсорбционного сырья. Содержание опал-кристобалита в нем находится в пределах 28–66%, цеолита (клиноптилолит-гейландит) – 7–50%, глинистой составляющей 7–30% (в том числе монтмориллонита 3–15%), кальцита до 25%.

В результате работ проведена комплексная аналитико-технологическая оценка качества 13 проб по группе зернистых адсорбционных материалов, включающая определение минерального состава, физико-механических и адсорбционно-структурных параметров: одна проба ЦКП (ЛТ-5) – по группе порошковых адсорбционных материалов; 11 проб цеолитсодержащих кремнистых пород (ОП-2/2, ОП-2/3, ОП-7/3, ОП-17/3, ОП-5/1, ОП-12/2, ОП-12/3, ОП-15/2, ОП-16/2, ОП-17/1 и ОП-17/2) и одна проба цеолитита (ЛТ-3).

Проведены: испытания пробы ЛТ-3 как сорбционно-фильтрующего материала для очистки питьевых вод от вредных примесей; испытания пробы ЛТ-5 для очистки дизельных и растительных масел; изучение возможности использования цеолитов и цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород для получения органоминеральных удобрений пролонгирующего действия.

Установлено, что адсорбционная способность ЦКП определяется либо суммарным содержанием в породе опал-кристобалита (ОКТ), цеолита (Ц) и монтмориллонита (ММ) и оценивается по группе порошковых адсорбционных материалов, либо суммарным содержанием только ОКТ и цеолита и оценивается по группе зернистых адсорбентов.

Подготовка 11 объединенных проб и пробы ЛТ-3 заключалась в выделении рабочей фракции 1,0–4,0 мм (для пробы ЛТ-5 – фр. <1,0 мм) и прокаливании при 350 °С.

Анализ минерального состава показал, что 11 изученных проб ЦКП низкого качества, поскольку суммарное содержание ОКТ+Ц+ММ менее 60%, а именно 45–57%. Для данных проб характерно высокое содержание кальцита: в пробах ОП-2/3, ОП-7/3, ОП-16/2, ОП-12/3 – 34–36%, в остальных шести пробах – 40–54%. Проба ОП-5/1 не может быть отнесена к адсорбционному сырью не только из-за низкого содержания полезных компонентов в породе (ОКТ+ММ – 19%), но и в связи с очень высокими значениями карбонатности (кальцита 70%).

Из физико-механических параметров основными являются водостойкость (по требованиям должна быть не менее 96%), механическая прочность на раздавливание (не менее 100 кг/см² при 105 °С), истираемость (не более 3%), измельчаемость (не более 5%), виброизнос (не более 3%) и условная механическая прочность (не более 5%) [Асламова и др., 2019; Храмцова и др., 2019; Гордина и др., 2019]. Данным требованиям отвечает лишь проба ОП-2/2 – она водостойкая (97,6%), имеет средние значения механической прочности (99 кг/см²), низкие – истираемости (0,35%) и измельчаемости (0,09%); условная механическая прочность в пределах нормы (4,5%). По физико-механическим свойствам к вышеуказанной пробе близки пробы ОП-17/2 и ОП-17/3, которые уступают первой только по механической прочности (89 и 91 кг/см²). Остальные изученные пробы не водостойкие (87–95%), механически не прочные (39–67 кг/см²) и соответственно имеют высокие показатели условной механической прочности (7,20–10,40%). Низкие значения водостойкости и механической прочности исследованных проб можно объяснить низким суммарным содержанием в породах опал-кristобалита и цеолитов – менее 60%. Для всех проб определены массовая доля воды и виброизнос, которые находятся в пределах нормы.

Адсорбционно-структурные свойства ЦКП прямо зависят от минерального состава, а именно от соотношения в породе опал-кristобалита, цеолита и монтмориллонита. Из сравнительного анализа полученных адсорбционно-структурных параметров следует, что все пробы узкопористые: объем пор по парам бензола не высок 0,102–0,124 см³/г – для проб ОП-2/3, ОП-7/3, ОП-16/2 и ОП-12/3; 0,077–0,092 см³/г – для остальных. Наиболее высокие значения удельной поверхности – более 77 м²/г (77–83 м²/г) зафиксированы для проб, у которых суммарное содержание опал-кristобалита и цеолита составляет более 46% (табл. 1).

В целом, изученные 11 проб цеолитсодержащих кремнистых пород по группе адсорбентов отнесены к низкокачественному, узкопористому адсорбционному сырью с высоким содержанием кальция.

Цеолитсодержащая кремнистая порода (проба ЛТ-5) отнесена к среднекачественному порошковому адсорбционному сырью: суммарное содержание ОКТ (38,3%) + Ц (21%) + ММ (1,4%) составило 60,7%. Из физико-механических свойств были определены плотность пикнометрическим методом (2277 кг/м³), объемно-насыпная масса (1012 кг/м³), насыпная плотность (1,2960 г/см³) и массовая доля воды (5,17%). Представленная проба узкопористая – объем пор 0,104 см³/г, удельная поверхность 77 м²/г и пористость 56%.

Проба ЛТ-3 цеолитита отнесена к высококачественным (суммарное содержание ОКТ (8,5%) + Ц (67,5%) составляет 76%), среднепористым (объем пор по парам бензола – 0,190 см³/г, средний диаметр пор по воде – 17,30 нм, предельный сорбционный объем по воде – 0,0694 см³/г) зернистым адсорбентам с высокими значениями удельной поверхности (119 м²/г), пористости (53,60%) и объема суммарного по воде (0,520 см³/г), микропористость составила 34,61%, содержание мезо-, макропор равно 0,1311 см³/г. Изученная проба механически прочная (192 кг/см² при 300 °С), водостойкая (99,60%) и имеет небольшой процент виброизноса (0,01%).

Таблица 1 / Table
Адсорбционно-структурные параметры цеолитов кремнистых пород Левашинской и Рубашайской площадей /
Adsorption-structural parameters of zeolites of zeolite-containing siliceous rocks of the Levashinskaya and Rubaschayskaya areas

Проба / Sample	Удельная поверхно сть по толуолу, м ² /г / Specific surface area for toluene, m ² /g	Объем пор по парам бензола, см ³ /г / Pore volume for benzene vapor, cm ³ /g	Средний диаметр пор, нм / Average pore diameter, nm		Порис тость пикномет рическим методом, % Porosity by pycnometri c method, %	По титрованию водой / By titration with water				Предельный сорбционный объем по парам воды, см ³ /г, Maximum sorption volume for water vapor, cm3/g, at P/Ps=			Микроп ористос ть, % / Micropro rosity, %	Сумма мезо-, макропор, см ³ /г / Sum of meso-, macropores, cm3/g%	
			по воде/ on water	по бензо лу / for benze не		Плотность, г/см ³ / Density, g/cm ³	Суммар ный объем, см ³ /г / Total volume, cm3/g	Пори стост ь, % / Poros ity, %							
									истинная / true	кажущаяся / apparent					
Цеолитсодержащие кремнистые породы / Zeolite-containing siliceous rocks															
Объединенная, ОП-2/2 / United, OP-2/2	54	0,115	32,60	8,50	-	2,1903	1,1153	0,440	48,45	0,0197	0,0328	0,1045	31,39	0,0717	
-/- ОП-2/3 / OP-2/3	71	0,124	29,60	7,00	-	2,3204	1,2033	0,400	48,13	0,0173	0,0366	0,1185	30,89	0,0819	
-/- ОП-7/3 / OP-7/3	83	0,102	18,30	4,90	-	2,2685	1,2183	0,380	46,30	0,0226	0,0381	0,1122	33,96	0,0741	
-/- ОП-5/1 / OP-5/1	36	0,095	60,00	10,60	-	2,3932	1,0438	0,540	56,37	0,0066	0,0116	0,0603	19,24	0,0487	
-/- ОП-12/2 / OP-12/2	65	0,077	23,40	4,70	-	2,1789	1,1918	0,380	45,29	0,0149	0,0307	0,0884	34,73	0,0577	
-/- ОП-12/3 / OP-12/3	77	0,103	21,80	5,40	-	2,1840	1,1389	0,420	47,84	0,0186	0,0344	0,1199	28,69	0,0855	
-/- ОП-15/2 / OP-15/2	83	0,082	17,30	4,00	-	2,1783	1,2209	0,360	43,95	0,0186	0,0398	0,0970	41,03	0,0572	
-/- ОП-16/2 / OP-16/2	83	0,106	15,40	5,10	-	2,4485	1,3729	0,320	43,94	0,0217	0,0405	0,1100	36,82	0,0695	
-/- ОП-17/1 / OP-17/1	42	0,081	40,00	7,70	-	2,5661	1,2351	0,420	51,87	0,0124	0,0203	0,0733	27,69	0,0530	
-/- ОП-17/2 / OP-17/2	71	0,092	22,50	5,20	-	2,1090	1,1439	0,400	45,76	0,0192	0,0357	0,1007	35,45	0,0650	
-/- ОП-17/3 / OP-17/3	83	0,093	19,30	4,50	-	2,3916	1,2223	0,400	48,89	0,0206	0,0336	0,0893	37,63	0,0557	
Лабораторно-технологическая, ЛТ-5 / Laboratory and technological, LT-5	77	0,104	14,55	5,40	56	-	-	0,280	-	-	0,0374	0,1285	29,10	0,0911	
Цеолитит / Zeoliteite															
Лабораторно-технологическая, ЛТ-3 / Laboratory and technological, LT-3	119	0,190	17,30	6,30		2,2209	1,0307	0,520	53,60	0,0510	0,0694	0,2005	34,61	0,1311	

Можно привести следующие технические требования к качеству цеолитов и цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород для предварительной их оценки по группе адсорбционных материалов по следующим направлениям использования в промышленности и сельском хозяйстве в качестве [Trifan et al., 2021; Prokofiev et al., 2020; Raso et al., 2020]:

- сорбционно-фильтрующих материалов для очистки питьевых и сточных вод от вредных примесей – ЛТ-3;
- адсорбентов для осушки нефтяных газов и воздуха – ЛТ-3;
- адсорбентов для сероочистки углеводородного сырья – ЛТ-3;
- адсорбентов для очистки газов ТЭЦ от SO_x – ЛТ-3;
- основы для получения гранулированных органоминеральных удобрений – ЛТ-3, ЛТ-5, ОП-2/3, ОП-12/2, ОП-12/3, ОП-16/2;
- подкормки в животноводстве; мелиорантов, пролонгаторов, инсектицидов и кондиционирующих добавок в земледелии и др. – ЛТ-5, ОП-2/3, ОП-12/2, ОП-12/3, ОП-16/2.

Для каждого направления использования подобраны соответствующие пробы, отвечающие техническим требованиям.

Выводы

Адсорбционная способность ЦКП определяется либо суммарным содержанием в породе опал-кristобалита (ОКТ), цеолита (Ц) и монтмориллонита (ММ) и оценивается по группе порошковых адсорбционных материалов, либо суммарным содержанием только ОКТ и цеолита и оценивается по группе зернистых адсорбентов.

Изученные 11 проб цеолитсодержащих кремнистых пород по группе адсорбентов отнесены к низкокачественному, узкопористому адсорбционному сырью с высоким содержанием кальцита.

Цеолитсодержащая кремнистая порода (проба ЛТ-5) отнесена к среднекачественному порошковому адсорбционному сырью.

Проба ЛТ-3 цеолитита отнесена к высококачественному сырью. Приведены технические требования к качеству цеолитов и цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород для предварительной их оценки по группе адсорбционных материалов.

Литература

1. Алехина М.Б., Конькова Т.В., Ахназарова С.Л. Адсорбция органических красителей из водных растворов на цеолитах типа Y. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. № 3. – С. 281–290.
2. Асламова В.С., Шалунц Л.В., Обуздина М.В., Грабельных В.А. Моделирование процесса адсорбции в системе жидкость – твердое тело: регрессионный анализ извлечения меди из водных растворов цеолитом Холинского месторождения, модифицированным серосодержащим полимером. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2019. Т. 9. № 2. – С. 351–359. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359.
3. Бартенев В.К., Бельчинская Л.И., Жабин А.В., Ходосова Н.А. Опыт исследования сорбционной способности минеральных образований в зависимости от их состава. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. – 2008. – № 2. – С. 133–136.
4. Винокуров Е.Г., Зуев К.В., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П., Мирошников В.С. Адсорбция фталоцианината цинка на углеродных материалах. // Макрогетероциклы. – 2017. – Т. 10. № 4-5. – С. 526–530. DOI: 10.6060/mhc170623v.

5. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакаолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. Вып. 7. – С. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725.
6. Дистанов У.Г., Конюхова Т.П. Минеральное сырье. Сорбенты природные. М.: Геоинформмарк, 1999. – 42 с.
7. Конюхова Т.П., Дистанов У.Г. Технологическая классификация смешанных кремнистых цеолитсодержащих пород. // Разведка и охрана недр. – 2000. – № 9. – С.45–46.
8. Мельников В.Б., Федорова Е.Б., Макарова Н.П., Гафарова Э.Б. Исследование динамической адсорбционной активности силикагелей в осушке газов. // Нефтепромысловое дело. – 2022. – № 5(641). – С. 51-53. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-5(641)-51-53.
9. Первов А.Г. Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технологической воды с применением мембран, обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. М.: АСВ, 2009. – 282 с.
10. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Захаров О.Н., Цветова Е.В., Колобкова А.Е. Гранулированные низкомолекулярные цеолиты для извлечения катионов Со. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. Вып. 6. – С. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
11. Талпа Б.В., Агарков Ю.В., Бардин Ю.Ю. Кремнистые породы – новая сырьевая база стройиндустрии Северного Кавказа. // Разведка и охрана недр. – 1992. – № 11. – С. 12–14.
12. Хардилов А.Э. Цеолиты Северного Кавказа. Ростов-на-Дону: Изд. Ростовского университета, 2005. – 224 с.
13. Хардилов А.Э., Бойко Н.И., Агарков Ю.В. Цеолиты Восточного Предкавказья и перспективы их практического использования. // Известия высших учебных заведений. Серия: Геология и разведка. – 1992. – № 6. – С. 86–91.
14. Храмцова А.П., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Чередникова Д.С., Константинова Е.М. Термическое поведение смеси на основе метакаолина для синтеза цеолита LTA. Влияние ультразвуковой обработки. // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. Вып. 2. – С. 65–71. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5702.
15. Юсупов А.Р., Мамаев С.А., Юсупов З.А., Мамаев А.С. Особенности цеолитсодержащих кремнисто-карбонатных пород Дагестана. // Геология и геофизика Юга России. – 2023. – Т. 13. № 4. – С. 99–107.
16. Юсупов А.Р., Мамаев С.А., Юсупов З.А., Мамаев А.С. Цеолитсодержащие кремнистые породы Дагестана как добавка для получения керамической волластонитсодержащей облицовочной плитки. // Геология и геофизика Юга России. – 2022. – Т. 12. № 4. – С. 142–152.
17. Alekberov Y.Z., Khalilov R.Z., Ismailova X.G. Research and application of natural zeolite in the processes of gas purification and drying. // SOCAR Proceedings Special Issue. – 2021. – No. 2. – pp. 016–021.
18. Melnikov V.B., Fedorova E.B., Gafarova E.B. Comparative evaluation of adsorbents for natural gas dehydration at liquefied natural gas plant. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2020. – Vol. 56. – pp. 31–35. DOI: 10.1007/s10553-020-01107-9.
19. Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E. Granular low-modulus zeolites for extraction of Co cations. // Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology. – 2020. – Vol. 63. Issue 6. – pp. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
20. Raso R., Tovar M., Lasobras J., Herguido J., Kumakiri I., Araki S. Comparison of zeolite membranes towards their use in membrane reactors for CO₂ hydrogenation to methanol. // Catalysis Today. – 2020. – Vol. 364. – pp. 270–275. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.014.
21. Trifan B., Lasobras J., Soler J. Modifications in the composition of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the synthesis of methanol by CO₂ hydrogenation. // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. No. 774. DOI: 10.3390/catal11070774.

References

1. Alekhina M.B., Konkova T.V., Aknazarova S.L. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions on the type Y zeolites. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2016. Vol. 16. No. 3. pp. 281–290. (In Russ.)
2. Aslamova V.S., Shalunc L.V., Obuzdina M.V., Grabelnykh V.A. Modelling the process of adsorption in the liquid-solid system: Regression analysis of copper extraction from aqueous solutions by zeolite from the Kholinskoye deposit modified by a sulphur-containing polymer. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019. Vol. 9. No. 2. pp. 351–359. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-2-351-359. (In Russ.)
3. Bartenev V.K., Belchinskaya L.I., Zhabin A.V., Khodosova N.A. Experience in the study of the sorption capacity of mineral formations depending on their composition. *Proceedings of Voronezh State University. Series Geology*. 2008. No. 2. pp. 133–136. (In Russ.)
4. Vinokurov E.G., Zuev K.V., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P., Miroshnikov V.S. Adsorption of zinc phthalocyanine on carbon materials. *Macroheterocycles*. 2017. Vol. 10. No. 4-5. pp. 526–530. DOI: 10.6060/mhc170623v. (In Russ.)
5. Gordina N.E., Prokofev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M. Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation and ultrasonic treatment. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2019. Vol. 62. Issue. 7. pp. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725. (In Russ.)
6. Distanov U.G., Konyukhova T.P. Mineral raw materials. *Natural Sorbents*. Moscow. Geoinformmark, 1999. 42 p. (In Russ.)
7. Konyukhova T.P., Distanov U.G. Technological classification of mixed siliceous zeolite-containing rocks. *Prospect of mineral resources*. 2000. No. 9. pp. 45–46. (In Russ.)
8. Melnikov V.B., Fedorova E.B., Makarova N.P., Gafarova E.B. Study of the dynamic adsorption activity of silica gels in gas drying. *Oilfield Business*. 2022. No. 5(641). pp. 51–53. DOI: 10.33285/0207-2351-2022-5(641)-51-53. (In Russ.)
9. Pervov A.G. Modern high-efficiency technologies of drinking and process water purification using membranes, reverse osmosis, nanofiltration, ultrafiltration. Moscow. ACU. 2009. 282 p. (In Russ.)
10. Prokofev V.Y., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E. Granulated low-modulus zeolites for extraction of Co cations. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2020. Vol. 63. Issue 6. pp. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144. (In Russ.)
11. Talpa B.V., Agarkov Yu.V., Bardin Yu.Yu. Siliceous rocks - a new raw material base for the construction industry of the North Caucasus. *Exploration and protection of subsoil*. 1992. No. 11. pp. 12–14. (In Russ.)
12. Khardikov A.E. Zeolites of the North Caucasus. Rostov-on-Don. Rostov University Publishing House. 2005. 224 p. (In Russ.)
13. Khardikov A.E., Boiko N.I., Agarkov Yu.V. Zeolites of the Eastern Ciscaucasia and the prospects for their practical use. *Proceedings of higher educational establishments. Geology and Exploration*. No. 6. 1992. pp. 86–91. (In Russ.)
14. Khramtsova A.P., Prokofev V.Yu., Gordina N.E., Cherednikova D.S., Konstantinova E.M. Thermal behavior of mixturer based on metakaolin for LTA zeolite synthesis. Effect of ultrasonic treatment. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Seriya Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. 2019. Vol. 62. No. 2. pp. 65–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20196202.5702. (In Russ.)
15. Yusupov A.R., Mamaev S.A., Yusupov Z.A., Mamaev A.S., Features of zeolite-containing siliceous-carbonate rocks of Dagestan. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2023. Vol. 13. No. 4. pp. 99–107. (In Russ.)
16. Yusupov A. R., Mamaev S. A., Yusupov Z. A., Mamaev A. S. Zeolite-containing siliceous rocks of Dagestan as an additive for the production of ceramic wollastonite-containing facing tiles. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2022. Vol.12. No. 4. pp.142–152. (In Russ.)

17. Alekberov Y.Z., Khalilov R.Z., Ismailova X.G. Research and application of natural zeolite in the processes of gas purification and drying. *SOCAR Proceedings Special Issue*. 2021. No. 2. pp. 016–021. (In Russ.)
18. Melnikov V.B., Fedorova E.B., Gafarova E.B. Comparative evaluation of adsorbents for natural gas dehydration at liquefied natural gas plant. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. Vol. 56. – pp. 31–35. DOI: 10.1007/s10553-020-01107-9.
19. Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E. Granular low-modulus zeolites for extraction of Co cations. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2020. Vol. 63. Issue 6. pp. 44–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
20. Raso R., Tovar M., Lasobras J., Herguido J., Kumakiri I., Araki S. Comparison of zeolite membranes towards their use in membrane reactors for CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*. 2020. Vol. 364. pp. 270–275. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.03.014.
21. Trifan B., Lasobras J., Soler J. Modifications in the composition of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for the synthesis of methanol by CO₂ hydrogenation. *Catalysts*. 2021. Vol. 11. No. 774. DOI: 10.3390/catal11070774.