

УДК 553.612

АККАЛКАНСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН (ЮГО-ВОСТОЧНЫЙ КАЗАХСТАН): УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2019 г. **В. В. Наседкин**¹, **Н. М. Боева**^{1,*}, **А. Л. Васильев**²

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017, Москва, Ж-17, Старомонетный пер., 35

²НИЦ “Курчатовский институт”
Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

*E-mail: boeva@igem.ru

Поступила в редакцию 21.09.2017 г.

После доработки 11.10.2018 г.

Принята к публикации 11.03. 2019 г.

В статье приведены результаты исследования бентонитовых глин Аккалканского месторождения, расположенного в Юго-Восточном Казахстане. На основании проведенного картирования было выделено четыре основных разновидности бентонитов: светло-серые аргиллитоподобные глины; темно-серые глины пластинчатой и щелочной морфологии; восковидные светло-коричневые и палевые глины пластинчатой текстуры; черные пластичные глины. Минералогическое изучение этих разновидностей позволило установить взаимосвязь кристалломорфологических особенностей главного породообразующего минерала в глинах с условиями их образования и с технологическими свойствами бентонитового сырья для использования в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, генезис, коллоидально-осадочный, синхронный термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061584-95>

ВВЕДЕНИЕ

Бентонитовые глины являются стратегически важным сырьем и успешно применяются во многих отраслях промышленности: сельскохозяйственной, медицинской, горнодобывающей, строительной и т. д. Направление использования бентонитов определяется кристаллохимическими особенностями главного породообразующего минерала – монтмориллонита. Его эмпирическая формула имеет следующий вид: $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая структура монтмориллонита описывается элементарной ячейкой, относящейся к моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/m$ ($B2/m$) и параметрами элементарной ячейки, которые могут изменяться в достаточно широких пределах, в зависимости от химического состава – $\alpha = 5.17\text{Å}$, $\beta = 8.94\text{Å}$, $\gamma = 9.95\text{Å}$, $\beta = 99.54^\circ$ (Дриц, Косовская, 1990). Структура представляет собой пакет из трех слоев – двух силикатных, состоящих из тетраэдров (Si_2O_5), соединенных между собой тремя вершинами и формирующими гексагональную сетку, и промежуточного октаэдрического слоя $\text{Al}_2(\text{OH})_4$, который соединяется с тетраэдрами через их четвертые вершины (фиг. 1). Такие пакеты связаны между собой Ван-дер-Ваальсовской или

электростатической связью. Важной особенностью монтмориллонита является изменение ионного состава. Так, катионы Al^{3+} и Fe^{3+} могут замещать Si^{4+} в тетраэдрах, а Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^+ , Ni^{2+} и Cu^{2+} встраиваться вместо Al^{3+} в октаэдрах (Ferrage *et al.*, 2005). Большое значение для промышленного использования монтмориллонита имеет гидрофильность или его способность к набуханию. Гидроксильные группы входят в межпакетное пространство минерала, увеличивая параметр c элементарной ячейки, при этом размер кристалла увеличивается в несколько раз. Эта особенность монтмориллонитовых глин используется для разрыва пластов горных пород без применения взрывной техники (Наседкин, 2006).

Характерной особенностью всех смектитов является весьма четко выраженная зависимость физических и химических свойств от условий их образования. На основании тщательного изучения месторождений различного генезиса были установлены характерные признаки, позволяющие определить принадлежность к определенному генетическому типу (Кирсанов, 1981). Наилучшим качеством для промышленного использования обладают бентониты гидротермально-метасоматических и вулканогенно-осадочных месторожде-

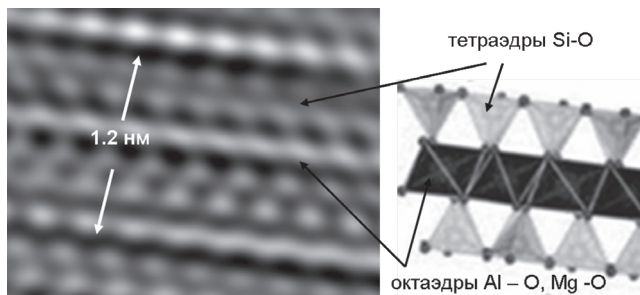
ний (Christidis *et al.*, 1995; Miz *et al.*, 2017). Они наиболее изучены, но добыча бентонитов из этих месторождений не может покрыть потребности мировой промышленности.

Месторождения бентонитов на востоке Казахстанской складчатой области предыдущими исследователями предположительно были отнесены к вулканогенно-осадочному типу (Кирсанов и др., 1981). Детальное изучение минерального состава, кристалломорфологических особенностей монтмориллонита бентонитовых глин Аккалканского месторождения в Казахстане позволило отнести его к типу месторождений терригенно- и коллоидально-осадочного генезиса, образованного в континентальных условиях. Формирование таких бентонитов происходило в неглубоких озерных бассейнах. В отличие от бентонитов вулканогенно-осадочного генезиса осадочные бентониты формируются в результате переотложения и диагенетического изменения продуктов выветривания изверженных, метаморфических и осадочных пород континентов и раскристаллизации их коллоидально-дисперсных продуктов. Поскольку состав материнских пород разнообразен, то и образуемые за счет их размыва глины, как правило, наследуют их разнообразие (Кирсанов и др., 1981; Simik *et al.*, 1997). Формирование переотложенных осадочных месторождений бентонитов имеет сложное происхождение. Все они приурочены к гумидной и аридной зонам литогенеза.

В предлагаемой статье изложены результаты изучения минерального состава бентонитовых глин Аккалканского месторождения с помощью рентгенофлуоресцентного, термоаналитического, электронно-микроскопического, ИК-спектроскопического методов, позволивших восстановить условия образования месторождения, усовершенствовать представления о качестве бентонитов и о перспективах его использования.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА

Аккалканское месторождение бентонитовых глин расположено в Зайсанском районе Восточно-Казахстанской области, в 110 км на юго-восток от города Зайсан и приурочено к западному крылу Кендерлыкской мульды. Кендерлыкская впадина является локальной структурой третьего порядка в межгорной Зайсанской депрессии, расположенной между Джунгарией и Алтаем — двумя крупными горными областями Центральной Азии, заложеной на каледонском фундаменте. Северные и южные борта мульды оборваны крупными нарушениями, отделяющими ее от Сайканского хребта на севере и отрогов хребта Саур на



Фиг. 1. Кристаллическая решетка монтмориллонита. Слева — в ПЭМ, справа — схематическое изображение.

юге. Сначала формировались девонские: туфогенная моласса мощностью 700–3000 м и прибрежно-морская карбонатно-туфогенная формация мощностью 1000–3000 м, затем карбоновая альбитофир-порфировая формация с осадочными пластами мощностью до 1000 м (Калугин и др., 1991). В период орогенеза (Р–Т) большая часть отложений была размыва, одновременно образовались субширотные грабенообразные прогибы, в основании которых сохранились угленосные породы. Район месторождения сложен отложениями карбона, перми и триаса, образующими крыло крупной синклинальной структуры субмеридионального простирания (фиг. 2).

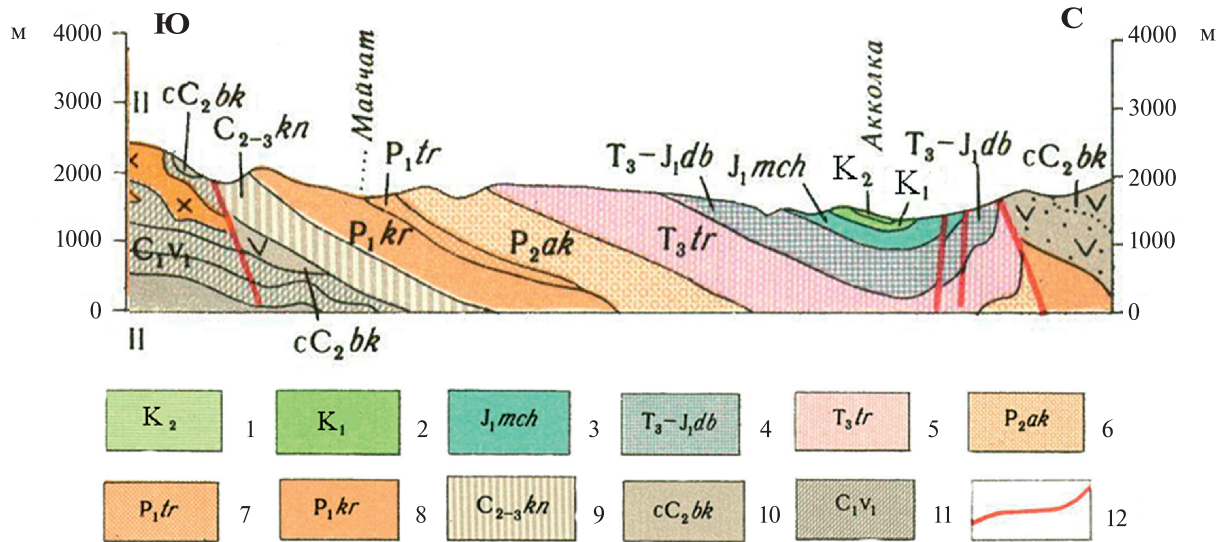
Каменноугольные отложения кендырлыкской свиты ($C_{2-3}knd$) состоят из песчаников, алевролитов, аргиллитов и базальтов с прослоями керогенных пород (нижняя подсвита) и, в верхней части разреза, из конгломератов, песчаников, алевролитов, керогенных пород (верхняя подсвита). Мощность этих образований около 200 м (Цирельсон, 2006).

Пермские отложения подразделены на три свиты. Породы караунгурской свиты (P_1kr) в нижней части сложены чередующимися слоями конгломератов, песчаников, алевролитов, горючих сланцев, известняков и кремнисто-сидеритовых пород мощностью около 799 м. В средней и верхней частях разреза залегают песчаники, чередующиеся с алевролитами и аргиллитами, с редкими пластами и линзами каменного угля. Мощность отложений составляет 330 м.

Бентониты приурочены к таранчинской свите средне-пермского возраста (P_2tr), породы которой представлены песчаниками, алевролитами, аргиллитами, пластами горючих сланцев, среди которых выявлены линзовидные горизонты доломитов, известняков и сидерит-кремнистых пород.

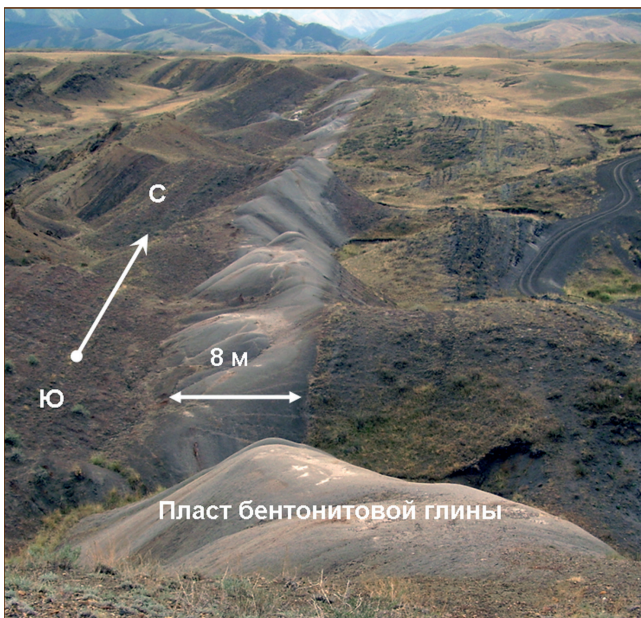
Отложения аккалканской свиты (P_2ak) сложены переслаивающимися алевролитами, аргиллитами и песчаниками мощностью до 230 м.

Триасовые отложения торесорской свиты (T_3tr) состоят из конгломератов с прослоями песчаников, алевролитов мощностью около 900 м.



Фиг. 2. Разрез вертикальный Аккалканского месторождения бентонитов, масштаб 1:200 000.

1 – меловая система, верхний отдел, ярко-красные гипсоносные глины, линзы зеленоватых песков, зеленые глины, “известковистые туфы”; 2 – меловая система, нижний отдел, оранжевые и бурые конгломераты, песчаники; 3 – юрская система, нижний отдел, михайловская свита, алевролиты, глинистые и углистые аргиллиты, песчаники, андезиты, туфы кислого состава; 4 – триасовая + юрская системы, дубовская угленосная свита, алевролиты, аргиллиты, углистые аргиллиты, пласты бурого угля, песчаники, гравелиты; 5 – триасовая система, верхний отдел, торесорская свита, конгломераты, песчаники, подчиненные зеленые и лиловые аргиллиты, пласты угля; 6 – пермская система, верхний отдел, аккалканская свита, глинистые и углистые аргиллиты, угли, алевролиты, песчаники, базальные конгломераты; 7–8 – пермская система, нижний отдел: 7 – таранчинская свита, тонкослоистые аргиллиты, сланцы горючие; 8 – караунгурская свита, песчаники, аргиллиты, сланцы горючие, туфы; 9 – каменноугольная система, средний–верхний отделы, кендерлыкская свита, аргиллиты, лавы, туфы, базальные конгломераты, сланцы горючие, песчаники, туффиты, прослои доломитов и пласт угля; 10 – каменноугольная система, средний отдел, буконьская свита, агломератовые и крупнообломочные туфы андезитовых порфиритов, андезиты, андезито-базальты, туффитовые песчаники, конгломераты, подчиненные альбитофиры; 11 – каменноугольная система, нижний отдел, визейский ярус, нижний подъярус, граувакковые песчаники, алевролиты, аргиллиты, глинистые сланцы, 12 – линия тектонического контакта длительного развития и главные разломы (по материалам сайта <http://webmapget.vsegei.ru>).



Фиг. 3. Выход пласта бентонитовых глин на поверхность. Фото.

ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЯ И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Аккалканское месторождение бентонита было открыто в 70-е годы прошлого века. Горизонт бентонитовых глин мощностью 5–10 м приурочен к верхней части таранчинской свиты и прослеживается непрерывной полосой к югу от р. Акколка на протяжении 3.5 км. Благодаря крутому падению, пласт пересекает все формы рельефа, обнажаясь на вершинах холмов и исчезая в понижениях под наносами четвертичных отложений (фиг. 3). Углы падения горизонта бентонитовых глин изменяются от 40° на севере до 60°–70° на юге участка.

На месторождении можно выделить около 10 разломов субширотного простирания. В современном рельефе эти разломы фиксируются сухими руслами. Судя по характеру аллювиальных отложений, эти русла заполняются водой в периоды сильных дождей и таяния снегов. Обычно границы между участками фиксируются отвесными обрывами. В ряде случаев вдоль поперечных разломов наблюдаются отчетливые признаки на-

рушений первоначального залегания пород. Отмечена приуроченность высококачественных сортов щелочного бентонита к этим зонам.

Основной пласт бентонитовых глин приурочен к осевой части хребта. Его мощность изменяется от 2 до 6–20 м. Внешние контакты фиксируются наличием битуминозных и слюдистых сланцев. Венчают разрез щебенчатые аргиллиты с многочисленными тонкими (от 2–3 до 10 см) прослоями горючих сланцев.

Пласт бентонитов выдержан и разбит на семь участков поперечными субпараллельными разломами.

Участок 1 характеризует северную часть изученной территории. На местности он представлен возвышенностью конической формы с крутыми склонами. Перепад высот между вершиной и основанием возвышенности составляет 20–25 м. Крутизна склонов 30°–50°. С запада на восток породы меняются в следующей последовательности: щебенчато-пластинчатый аргиллит характерного темно-серого цвета мощностью ~10–15 м, щебенчатый аргиллит с многочисленными включениями кремнистых конкреций (мощность >15 м), светло-серый аргиллит продуктивного слоя (мощность 5–7 м), углистый щебенчатый аргиллит с многочисленными тонкими прослоями горючих сланцев (мощность более 30 м) (фиг. 4). В слое светло-серого аргиллита встречаются поперечные трещинки, выполненные игольчатыми кристаллами гипса.

Участок 2 характеризуется следующей последовательностью пород: в основании вскрытой части разреза залегает пласт восковидного пластинчатого бентонита с характерным светлым коричневым оттенком (мощность 0.4–1 м), далее следует серый аргиллит (3–4 м), идентичный породе, залегающей в верхней части участка 1. Выше серого аргиллита расположена довольно мощная (3–6 м) толща серого щебенчатого аргиллита с кремнистыми конкрециями. Далее залегают серые бентонитовые глины мощностью 5–7 м. Эти породы образуют основной продуктивный пласт, приуроченный к осевой части хребта. Венчают разрез, так же как и в предыдущем случае, щебенчатые аргиллиты с многочисленными тонкими (от 2–3 до 10 см) прослоями горючих сланцев. На юге блок заканчивается крутым обрывом. Длина бентонитового пласта на этом участке составляет 170–180 м (фиг. 4). В обнажении, вскрытом горной выработкой, наблюдаются редкие поперечные трещины, выполненные игольчатыми кристаллами гипса.

Участок 3. Имеет сравнительно небольшую протяженность — до 40 м по простиранию. Он состоит из двух небольших куполовидных возвышенностей, сложенных серыми аргиллитовидными глинами, аналогичными главной разновидности

продуктивного слоя. Отличительным признаком глин является примесь органического вещества.

Участок 4. Длина продуктивной зоны на участке 4 достигает 100 м, а ее мощность — 8–10 м. Выделяется две разновидности глин, отличающихся друг от друга, в первую очередь, по цвету. Преобладают аргиллитовые бентониты однородной светло-серой окраски. Вторая разновидность имеет кремовую, иногда бурую окраску. Она образует отдельные мелкие тела размером от 1–2 до 3–4 м. Судя по данным химических анализов, бурая окраска бентонитов определяется повышенным содержанием трехвалентного железа. Пространственное распределение бурых разновидностей относительно хаотичное и, вероятно, зависит от трещиноватости пород.

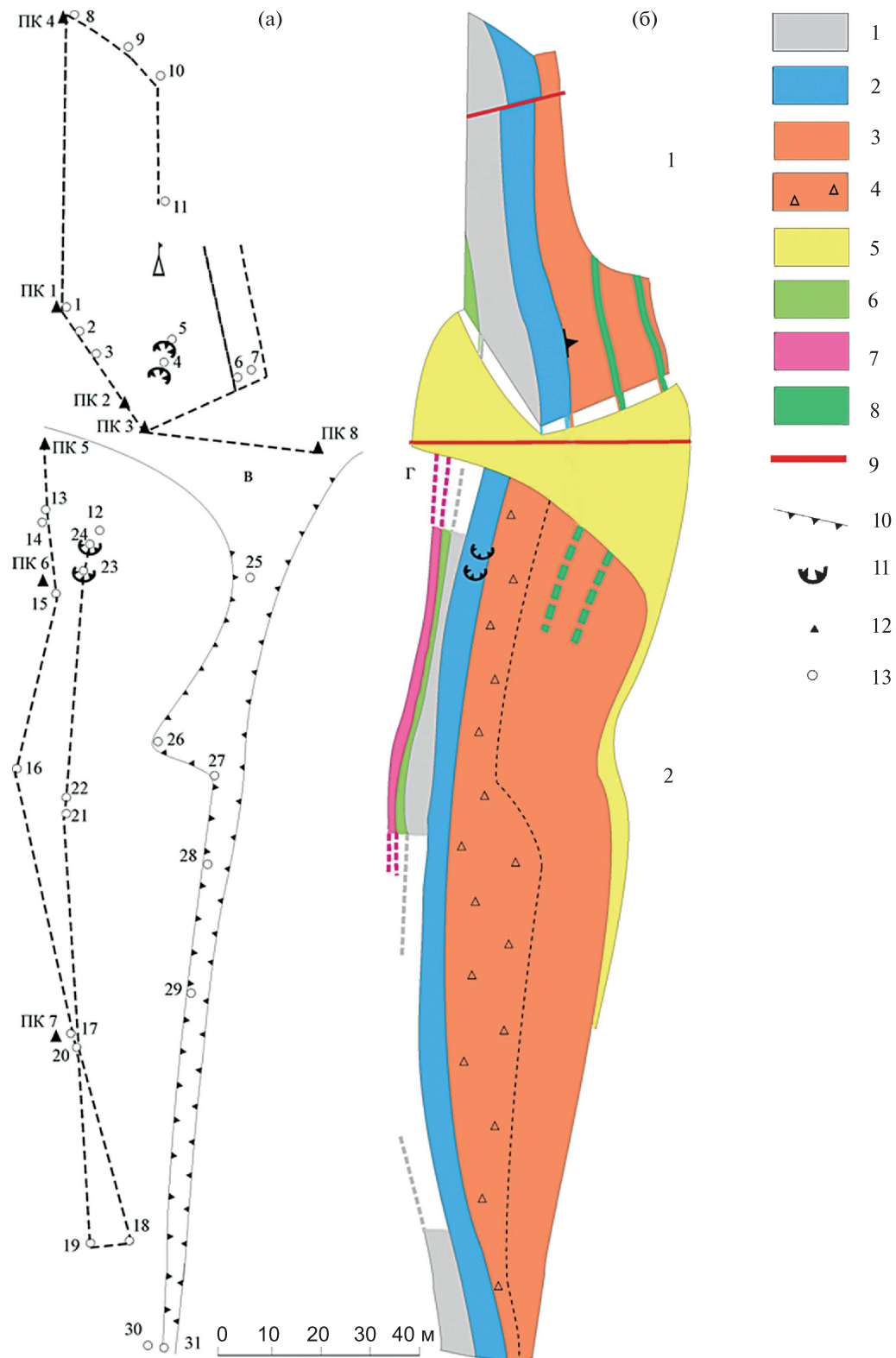
Участок 5. Длина бентонитового пласта 120 м, мощность — 2–2.5 м. В центральной части продуктивного слоя наблюдаются многочисленные прослои карбонатного материала, местами толщиной 1–2 см.

Участок 6 имеет наибольшую протяженность — около 530 м. В северной части на расстоянии 200 м бентонит характеризуется светло-серой окраской с белесоватым оттенком и относительно высокой прочностью. Далее на юг выделяются породы с характерным восковидным блеском и специфической пластинчатой отдельностью, которые затем сменяются серым восковидным бентонитом с пластинчатой отдельностью. В южной части участка локализованы аргиллитовидные глины светло-серой разновидности с характерной тонкопластинчатой отдельностью, приуроченные к разлому северо-западного простирания. Мощность этой зоны около 10 м, протяженность — 50–60 м. В центральной части участка встречены глины черного цвета общей площадью 15 × 7 м. Глины пластичные и сильно обводнены. Наличие воды, вероятно, связано с просачиванием минерализованных вод подземного источника.

Участок 7 расположен в южной части Аккалканского месторождения. Пласт бентонита сложен светло-серой разновидностью, имеет протяженность около 50 метров и мощность около 7 м.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Минеральный состав глин был изучен рентгенофлуоресцентным, термоаналитическим, электронно-микроскопическим, ИК-спектроскопическими методами. Для исследований методом ПЭМ образцы глин были размолоты в ступке и нанесены на стандартные электронно-микроскопические сетки с углеродной микродырчатой пленкой. Изучение приготовленных образцов производилось в просвечивающем/растровом электронном микроскопе (ПЭМ/ПРЭМ) Titan 80-300 (FEI, США) с корректором пробы при ускоряющем напряже-



Фиг. 4. Маршрутная (а, в) и схематическая (б, г) геологическая карта 1-го (а, б) и 2-го (в, г) участков Аккалканского месторождения:

1 – аргиллит с кремнистыми желваками, 2 – бентонит центральной зоны, 3 – углистый щебенчатый аргиллит и сланец, 4 – элювиально-делювиальные отложения углистого щебенчатого сланца, 5 – аллювиальные отложения, 6 – щебенчато-пластинчатый бентонит, 7 – пластинчатый бентонит, 8 – буроуглистый сланец, 9 – разлом, 10 – овраг, 11 – добычные горные выработки, 12 – пикеты, 13 – точки наблюдения.

нии в 300 кВ в режимах светлого и темного поля. Прибор снабжен энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМА) (EDAX, США) с разрешением 128 эВ.

Для термоаналитического исследования бентонита использовался метод синхронного термического анализа (СТА). Одновременно записывались кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на приборе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter®. Перед измерением все образцы выдерживались в эксикаторе в течение 3 суток для достижения постоянной влажности. Съемка производилась со скоростью 10°/мин в атмосфере воздуха в тигельках с закрытыми крышками до температуры 1050°С. Масса навески составляла ~40 мг.

ИК-спектры были сняты на высокочувствительном спектрометре Fourier в лаборатории микроанализа ИНЭОС РАН. Использовались 2 способа приготовления препаратов: а) таблетки с запрессовкой бентонита в KBr, б) суспензия бентонита в вазелиновом масле. Диапазон волновых чисел в интервале 400–4000 см⁻¹ наиболее важен для изучения структурных превращений, происходящих в монтмориллоните при нагревании. Диапазон волновых чисел от 3000 до 3600 см⁻¹ позволяет исследовать и идентифицировать группы OH, присутствующие в минералах бентонита на различных стадиях их превращений. Спектры были сняты для исходных образцов и образцов, прогретых при следующих температурах: 300, 400, 500 и 600 °С.

Химический состав глин определен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios "RANalytical".

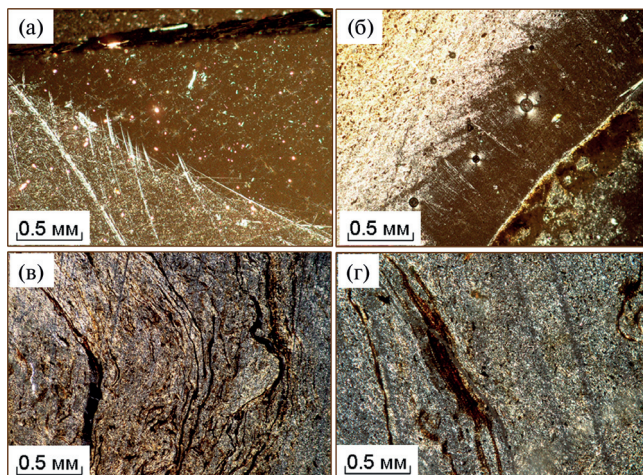
ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

На основании петрографических исследований и изучения минерального и химического составов глинистых пород было выделено четыре основных разновидности глин: Ак-1 – светло-серые аргиллитоподобные; Ак-2 – темно-серые пластинчатой и щепенчатой отдельностью; Ак-3 – восковидные светло-коричневые и палевые пластинчатой текстурой; Ак-4 – черные пластичные (фиг. 5).

Светло-серые аргиллитоподобные глины (Ак-1)

Основной разновидностью глин данного месторождения являются полосчатые светло-серые бентониты (Ак-1) в которых встречаются игольчатые кристаллы гипса (фиг. 5а). Из 60 проб, отобранных на месторождении, к этой категории могут быть отнесены порядка 50% проб.

Минеральный состав бентонита (об.%): монтмориллонит – 45–67, кварц – 8–20; каолинит –

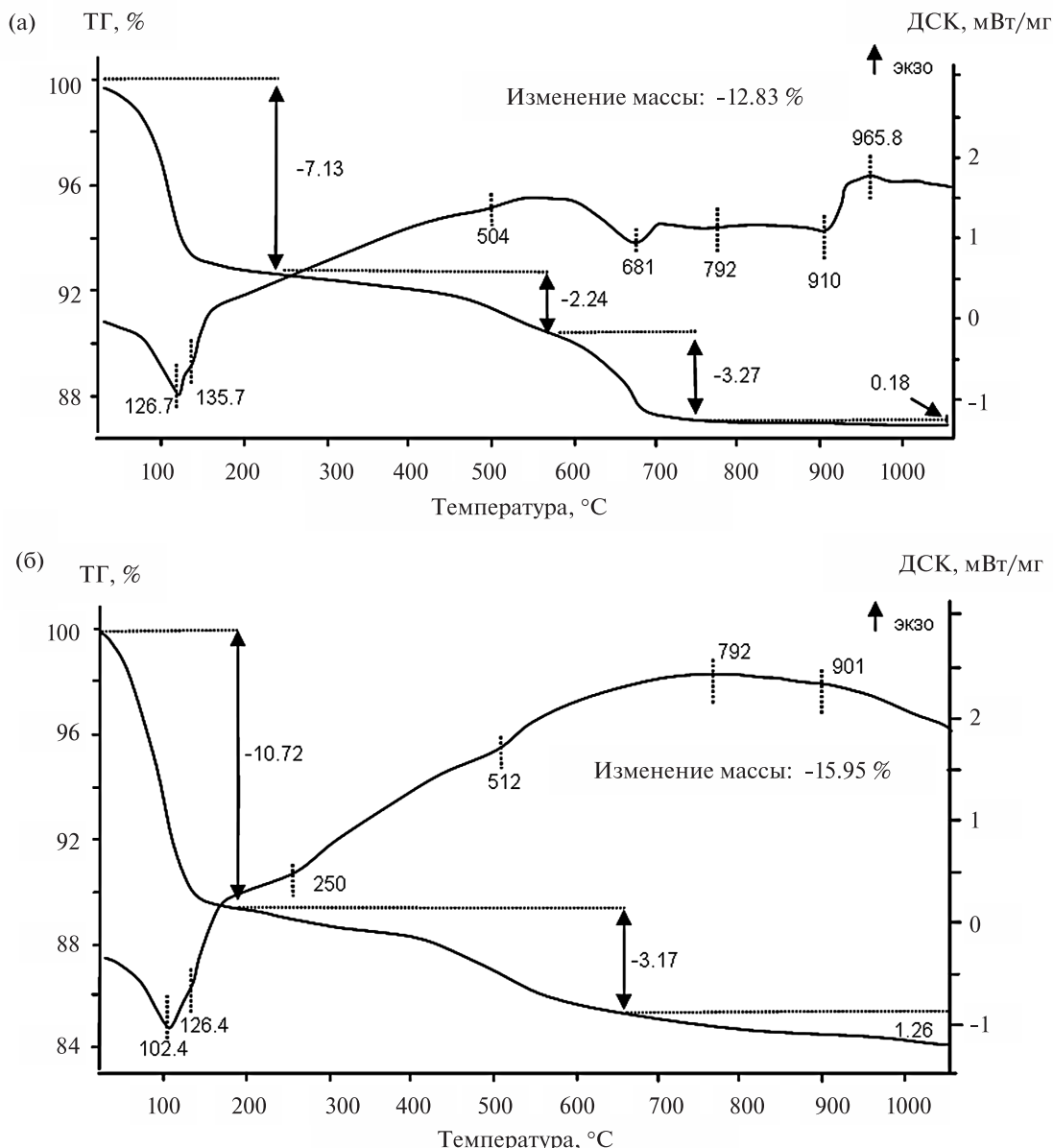


Фиг. 5. Микрофотографии разновидностей смектитов Аккалканского месторождения: а – Ак-1; б – Ак-2; в – Ак-3; г – Ак-4.

3–5, полевого шпата – 5–6; гипс – 0.5–1.5; химический (%): SiO₂ – 67–70, TiO₂ – 0.1; Al₂O₃ – 12–14, Fe₂O₃ – 2–6. Катионообменная емкость (КОЕ) монтмориллонита – 84.21 мг-экв. на 100 г.

На термических кривых выделяется четыре эндотермических эффекта (фиг. 6а). Первый связан с выделением адсорбционной и межпакетной воды, его максимум составляет 126.7 °С, при этом монтмориллонит теряет 7.13% веса. Этот эффект позволяет установить состав и характер гидратированных обменных катионов, так как они влияют на интенсивность и форму термических эффектов. Осложнение правого плеча первого эндоэффекта свидетельствует о смешанном, натриево-магнезиальном составе обменных катионов. Второй эндоэффект, имеющий небольшую интенсивность, связан с дегидроксилизацией каолинита. Третий эндотермический эффект в 686.1 °С отвечает за выделение так называемой конституционной воды или гидроксила в монтмориллоните. Этот эффект характеризует термическую устойчивость минерала, так как при этом происходит частичная аморфизация вещества. В интервале второго эндотермического эффекта наблюдается второй максимум с температурой 792 °С, связанный с положением отдельного октаэдра или группы октаэдров по отношению к их преобладающей позиции. По этому признаку выделяют транс- и цис-октаэдры. Четвертый эндоэффект с максимумом при температуре 910.3 °С характеризует полное разрушение слоистого силиката. Экзоэффект с максимумом при 965.8 °С подтверждает присутствие каолинита в пробе (Боева и др., 2013).

О влиянии температуры на поведение воды и гидроксила, присутствующих в монтмориллоните, можно судить по характеру ИК-спектров в интервале 3000–4000 см⁻¹. Полоса 3622–3637 характери-



Фиг. 6. Термические кривые монтмориллонита: а – Ак-1, б – Ак-2.

зует гидроксил октаэдрического слоя, 3400 – молекулярную воду (валентные колебания О-Н в молекулах воды из гидратной оболочки) и 3200 см^{-1} – слабо связанную воду, прилегающую к каркасу в частицах монтмориллонита. Последовательное нагревание образца до 400 °С вызывает выделение молекулярной воды, интенсивность полосы гидроксила остается неизменной. При 500 °С наблюдается интенсивное выделение гидроксила из октаэдрического слоя. Данные ИК-спектроскопии дают возможность проследить изменение в группах Me-OH, входящих в октаэдрический слой монтмориллонита. На ИК-спектрах поглощения этот эффект находит отражение в позиции полосы при 910 см^{-1} . После прокаливании образца при 550 °С данный эффект сохраняется, что подтверждает вы-

сокую термоустойчивость бентонитов первой разновидности (Боева, Наседкин, 2009).

В ПЭМ частицы монтмориллонита имеют чешуйчатые формы с округленными (фиг. 7а) и острыми разорванными краями (фиг. 7б) размером до 1–1.5 мкм. В образцах также обнаружены поликристаллические частицы аморфного кремнезема размером 1–2 мкм, состоящие из зерен 0.2–0.5 мкм.

Темно-серые глины пластинчатой и щебенчатой морфологии (Ак-2)

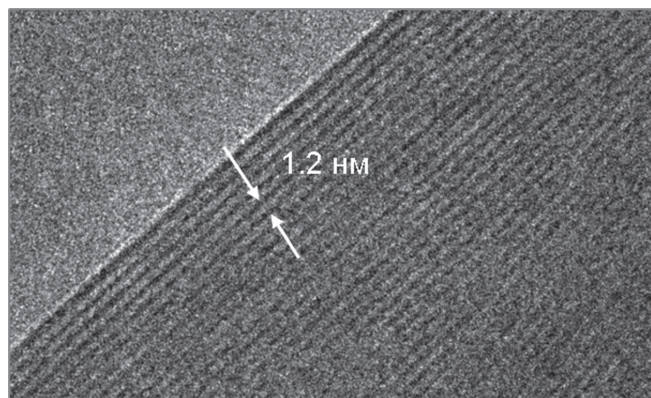
Полосчатый бентонит, состоящий из монтмориллонита и мелких зерен обломочного кварца (разновидность Ак-2) (фиг. 5б) локализован в западной части месторождения. Для него характер-

на микропористая текстура. Поры в основном заполнены смектитом. Присутствует органическое вещество.

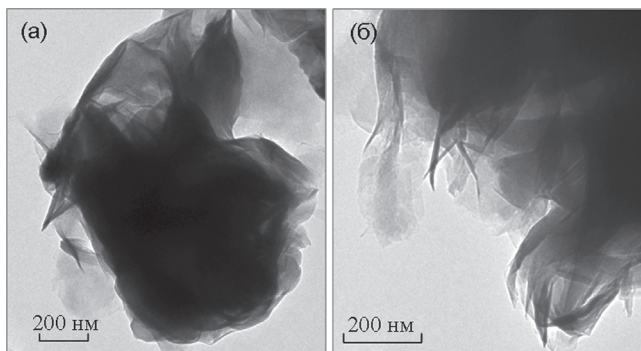
Минеральный состав (об.%): монтмориллонит – 47–65, кварц – 10–18; каолинит – 4–8, полевой шпат – 3–6; гидрослюда – 0–3; гипс – 0.5–5; химический (%): SiO_2 – 59–62, TiO_2 – 0.3–0.5; Al_2O_3 – 13–20, Fe_2O_3 – 2–5. Если судить по данным химического анализа, то основными катионами обменного комплекса следует считать ионы натрия и магния. КОЕ монтмориллонита – 101.75 мг-экв. на 100 г.

На кривой ДСК выделяется 3 эндоэффекта (фиг. 66). В диапазоне температур 50–220 °С происходит дегидратация монтмориллонита. Потеря массы при этом составляет 10.72%. Усложнение правого плеча эндоэффекта свидетельствует о присутствии в межслоевом пространстве минерала двухвалентных катионов Ca^{+2} и Mg^{+2} . Третий эндоэффект с максимумом при температуре 512 °С связан с дегидроксидацией монтмориллонита и каолинита. Небольшая его интенсивность объясняется тем, что он перекрывается выположенным экзоэффектом с максимумом при 760 °С, отвечающим за диссоциацию органического вещества (Бортников и др., 2012). Температура указанного максимума свидетельствует о высокой термостойкости бентонита. Небольшой эндоэффект с максимумом при 1020 °С соответствует дегидроксидации гидрослюды.

На ИК-спектрах четко регистрируются полосы: 3622–3637 см^{-1} , характеризующие гидроксил октаэдрического слоя; 3400 – молекулярную воду и 3200 см^{-1} – слабо связанную воду, прилегающую к каркасу в частицах монтмориллонита. Данные ИК-спектроскопии дают возможность проследить изменение в группах Me-OH, входящих в октаэдрический слой в данном случае монтмориллонита. На ИК-спектрах поглощения также обнаруживается изменение в группах Me-OH октаэдрического слоя, находящее отражение в позиции полосы при 910 см^{-1} . Рефлексы 1382 и 1385 см^{-1} отвечают



Фиг. 8. Изображение образца Ак-2 с высоким разрешением. Монтмориллонит. ПЭМ.



Фиг. 7. Частицы монтмориллонита: а – с ровными; б – с разорванными краями. ПЭМ.

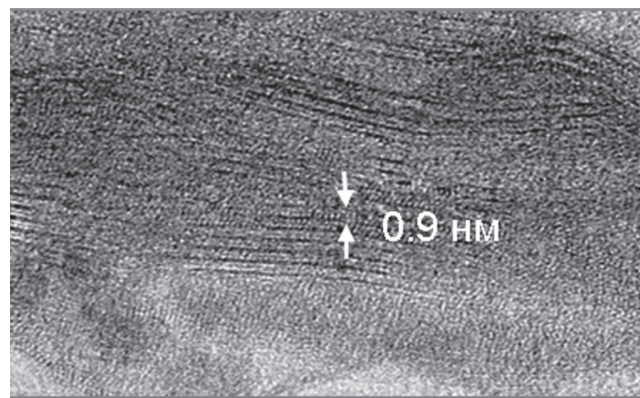
за присутствие в породе органического вещества. Это могут быть молекулы NO_3^- натриевой или аммониевой селитры (Плюснина, 1976).

В ПЭМ наблюдаются чешуйчатые частицы монтмориллонита размером около 0.2 мкм в плоскости и толщиной 10–15 нм. Толщина отдельных частиц – 1.2 нм, что отвечает щелочной разности минерала. Изучение частиц с высоким разрешением показало совершенную структуру монтмориллонита без структурных дефектов (фиг. 8). В отдельных пробах отчетливо прослеживается примесь гидрослюды с межпакетным расстоянием 0.9 нм (фиг. 9).

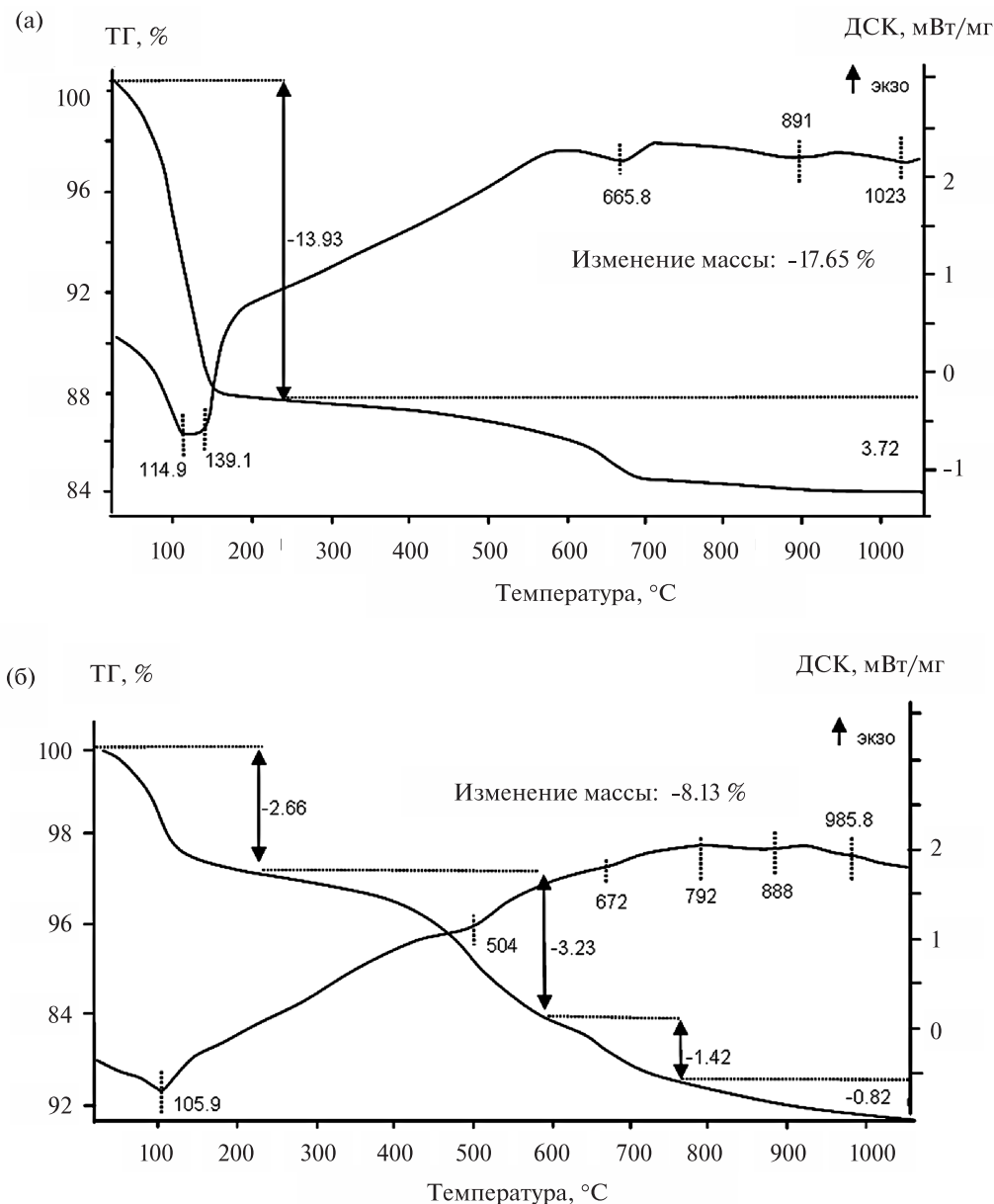
Восковидные светло-коричневые и палевые глины пластинчатой текстуры (Ак-3)

На микрофото бентонита с характерной сланцеватой текстурой разновидности Ак-3 видны извилистые трещинки, выполненные гетитом и иллитом (фиг. 5в). Эти породы локализованы в западной части “аргиллитового хребта”.

Минеральный состав (об.%): монтмориллонит – 75–77, кварц – 6–12; каолинит – 4–15, полевой шпат – 1–6; химический (%): SiO_2 – 58–60, TiO_2 – 0.2–0.3; Al_2O_3 – 18–19, Fe_2O_3 – 2–2.6. Содержание Na_2O – варьирует от 2.14 до 2.3%,



Фиг. 9. Изображение образца Ак-2 с высоким разрешением. Иллит. ПЭМ.



Фиг. 10. Термические кривые монтмориллонита: а – Ак-3, б – Ак-4.

MgO – 1.98–2.3%, K₂O – 0.2–0.3%, CaO – 0.68–1.91%. Повышенное количество глинозема объясняется значительной примесью минералов группы каолинита. КОЕ монтмориллонита – 66.42 мг-экв. на 100 г.

Кривые термического анализа данной разновидности аналогичны кривым разновидности Ак-1. Разница заключается в составе обменных катионов в межслоевом пространстве монтмориллонита (фиг. 10а). Низкотемпературный эндоэффект четко раздваивается, что свидетельствует о преимущественном присутствии двухвалентных катионов в межпакетном пространстве смектита. Температуры максимумов эндоэффектов составляют 114 и 139 °С. Температура максимума эн-

доэффекта, отвечающего за дегидроксилизацию монтмориллонита – 668 °С, за полное разрушение минерала – 889 °С.

Черные пластичные глины (Ак-4)

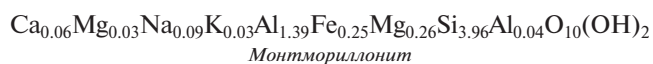
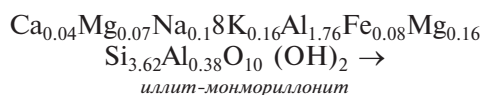
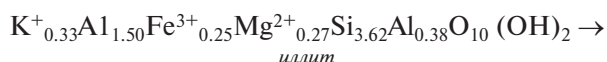
В южной части месторождения расположены пластичные глины черной окраски, содержащие сульфаты натрия и железа. Размеры участка, занятого этими глинами, составляют 15 × 7 м.

Минеральный состав (об.%): монтмориллонит – 25–30, кварц – 25–35; каолинит – 20–30, полевой шпат – 10–16; химический (%): SiO₂ – 58–60, TiO₂ – 0.2–0.3; Al₂O₃ – 12–15, Fe₂O₃ – 2–2.6. Содержание Na₂O – варьирует от 1.14 до 1.8%, MgO – 1.98–2.3%, K₂O – 0.2–0.3%, CaO – 0.68–1.91%.

На термической кривой бентонита выделяется четыре эндоэффекта (фиг. 106). Первый имеет максимум 105.9 °С. По его форме можно сделать вывод о том, что в межслоевом пространстве монтмориллонита преобладают катионы натрия. Небольшая энтальпия дегидратации смектита (100 кДж/г) связана с уплотнением слоев кристаллической решетки смектита в результате аргиллитизации. Второй эндоэффект с максимумом при 504 °С отвечает за дегидроксилизацию каолинита, третий (651.3 °С) – монтмориллонита. Эндоэффект в интервале температур 800–900 °С характеризует полное разрушение минерала. Выположенный экзоэффект, имеющий начало при температуре около 300 °С и максимум при 792.5 °С, отвечает за выгорание органического вещества. Он перекрывает эндоэффекты каолинита и монтмориллонита, за счет чего они имеют небольшую интенсивность на кривых ДСК. Экзоэффект с максимумом при 985 °С подтверждает присутствие каолинита в пробе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты изучения минерального состава бентонита и кристалломорфологических особенностей главного породообразующего минерала Аккалканского месторождения позволили установить взаимосвязь между условиями образования и технологическими свойствами бентонитового сырья. В пермское время, в условиях слабо расчлененного рельефа, высокого уровня грунтовых вод и глинистого состава пород образовались солончаковые равнины с пересыхающими солеными озерами, в которые пролювиальными и аллювиальными потоками привносились осадки. В процессе седиментации вначале накапливались более грубодисперсные, затем мелкозернистые осадки. В стадию катагенеза в результате их переработки образовались аргиллиты. В процессе гипергенного преобразования пород, которое происходило одновременно с тектоно-денудационными перерывами, происходило вторичное корообразование. В результате седиментационно-гипогенных процессов, при выведении пород таранчинской свиты на дневную поверхность в посттриасовое время, при взаимодействии аргиллита с поверхностными водами образовался основной породообразующий минерал бентонита по схеме: иллит → иллит + монтмориллонит → монтмориллонит (Garrels, 1984):



Трансформация иллита с образованием монтмориллонита происходит благодаря совокупности гидрохимических и биологических факторов и включает два взаимосвязанных механизма. Сначала происходит разрыв частиц на отдельные блоки. В результате механических напряжений, вызываемых внедрением монослоев воды в межслоевое пространство, происходит разрыв кристаллов. Затем их наименее упорядоченная часть и фазы иллит–смектита переходят в смектит (Кричари, 2011).

Бентониты и бентонитоподобные глины Аккалканского месторождения образуют “рудную зону” протяженностью свыше 1.5 км. Светло-серые глины мощностью 5–7 м (Ак-1), которые рассматриваются как основной источник бентонитового сырья, обнажаются на поверхности в осевой части хребта. Установлена четкая зональность, связанная с тем, что в процессе седиментации вначале накапливались более грубодисперсные, затем мелкозернистые осадки. Зональность выражена в особенностях минерального состава бентонита и кристалломорфологических особенностях монтмориллонита (сверху вниз): светло-серые аргиллитоподобные глины (Ак-1), темно-серые глины пластинчатой и щепенчатой морфологии (Ак-2), восковидные светло-коричневые и палевые глины пластинчатой текстуры (Ак-3), черные пластичные глины (Ак-4). По химическому составу сверху вниз по разрезу увеличивается содержание SiO₂, уменьшается содержание Al₂O₃. Это объясняется увеличением содержания каолинита в бентоните. Практически во всех разновидностях глин содержание Na₂O варьирует от 1.3 до 2.6%, MgO – 2–2.8%, K₂O – 0.4–0.8%, CaO – не превышает 0.5–1%. Флуктуации в химическом составе проб вызваны колебаниями в содержании оксидов калия, кальция, магния и натрия. Повышенные содержания оксидов калия в некоторых пробах связаны с присутствием значительного количества гидрослюд. Содержание железа наиболее низкое для глинистых пород Аккалканского месторождения, порядка 2.2–2.4% и не превышает 2.6%. Гипс идентифицирован только в верхних частях разреза в разновидностях Ак-1 и Ак-2. В глинах разновидности Ак-1 с помощью ПЭМ обнаружены частицы аморфного кремнезема. В составе КОЕ монтмориллонита сверху вниз по разрезу увеличивается количество двухвалентных катионов. В южном направлении, на участках, контролируемых разломами, мощность пластов глин уменьшается.

Наши исследования показали, что подстилающие породы и породы кровли также содержат мощные разновидности глин. Эти глины по своим петрографическим особенностям несколько отличаются от светло-серых аргиллитов, но обладают способностью к набуханию и по своим реологическим свойствам близки к глинам главного

продуктивного слоя. Мощность глин, обладающих способностью к набуханию, весьма значительна и составляет, в общей сложности, не менее 40 м.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Бентонитовое сырье Аккалканского месторождения было рекомендовано для использования в относительно небольших количествах в качестве сорбента, в основном в медицинских целях. Возможность использования бентонитов Аккалканского месторождения для других видов работ: для бурения, в подземном строительстве, в формовочном деле и в металлургии ранее практически не рассматривалась.

В результате проведенных исследований минерального состава бентонитов дана промышленная оценка качества изучаемого сырья. Выяснилось, что в исходном состоянии аргиллитоподобные глины использовать в промышленности нельзя. На основании кристаллохимических особенностей породообразующего минерала отмеченных выше разновидностей глин были проведены специальные работы для определения наиболее благоприятного режима активации бентонита данного месторождения. Реологические свойства глинопошковых определялись до и после активации. Параметры активации были подобраны экспериментальным путем (табл. 1). Оптимальным вариантом оказался следующий режим: сода в количестве 4,5; 5% от веса образца добавлялась непосредственно в бентонитовую суспензию. Показатели вязкости измерялись на Fann-35 при ϕ_{600} и ϕ_{300} . Наилучшие результаты были получены, когда раствор соды для активации имел температуру до 60–70 °С. Далее, по мере “старения”, кристаллы медленно растворялись и происходила реакция катионного обмена по следующей схеме: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}$.

Разновидность Ак-1 – бентониты, пригодные для бурения вертикальных скважин. Ак-2 – бен-

тониты, пригодные для проходки горизонтальных и наклонных скважин. Состав обменных катионов и содержание главного породообразующего минерала позволяют отнести сырье этой разновидности к высококачественным сортам (табл. 1). Ак-3 – бентониты, пригодные для проведения некоторых видов подземных работ. Ак-4 – сырье не пригодно для промышленного использования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного изучения бентонитов Аккалканского месторождения установлена взаимосвязь минерального состава глин и кристаллохимических особенностей монтмориллонита с условиями образования и технологическими свойствами бентонитового сырья для использования в различных отраслях промышленности. Формирование щелочноземельного бентонита проходило в озерных пресноводных водоемах, в восстановительной слабощелочной или нейтральной среде с pH 7–8. Генезис бентонита нельзя считать вулканогенно-осадочным, так как при его изучении не было обнаружено следов вулканических продуктов. Минеральный состав глин, умеренно упорядочная структура монтмориллонита, указывают на коллоидально-осадочный генетический тип месторождения. Зональность выделенных разновидностей бентонитов связана с условиями переотложения и диагенетического изменения продуктов выветривания материнских пород. Поскольку состав материнских пород разнообразен, то и образуемые за счет их размыва глины, как правило, наследуют их разнообразие. Сначала откладывался более грубозернистый материал, трансформация которого происходила менее эффективно, в отличие от более дисперсного материала, характерного для следующих этапов осадконакопления. Далее происходила раскристаллизация коллоидально-дисперсных продуктов с образованием монтмориллонита.

Таблица 1. Технологические параметры бентонитовых растворов (30 г/л)

Разновидность	Сода, %	Полимер, %	Реологические характеристики по вискозиметру “FANN”									
			Показания вискозиметра						Кажущаяся вязкость AV, мПа*с	Пластическая вязкость PV, мПа*с PV	Точка текущей (точка Йелда) Yp, Па	Плотность, ρ, г/см ³
			φ600, об/мин	φ300, об/мин	φ200, об/мин	φ100, об/мин	φб, об/мин	φз, об/мин				
Ак-1	5	2	28	22	24.5	17.5	7	6	18	6	18	1.02
Ак-1	5	2	28	17	18	13	6.5	6	15	11	6	1.02
Ак-2	5,0	2	29	24	20.5	16	12	11	20.7	5	24	1.01
Ак-2	5	2	29	18	15	12	3	2	19.5	9	9	1.02
Ак-3	5	2	24	18	-	-	-	-	12.5	7	5.5	-
Ак-3	5	2	25	20	33	26	17	16	17.5	5	15,0	1.01
Ак-4	5	3	15	11	13	20.5	14.5	12.5	9	9	4	1.02
Ак-4	4,5	1	16	12	-	-	-	-	8	4	8	-

Бентонитовое сырье месторождения неоднородно по качеству. С глубиной залегания содержание монтмориллонита уменьшается, каолинита, иллита, кварца, полевого шпата — увеличивается. На основании проведенного картирования были выделены четыре основные разновидности бентонитов (качество сырья ухудшается по зонам сверху вниз): светло-серые аргиллитоподобные глины; темно-серые глины пластинчатой и щебенчатой морфологии; восковидные светло-коричневые и палевые глины пластинчатой текстуры; черные пластичные глины.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИГЕМ РАН № 0136-2018-00525; аналитические исследования проведены в ЦКП “ИГЕМ АНАЛИТИКА”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., Белоусов П.Е. Термический анализ — экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 33–36.

Боева Н.М., Наседкин В.В. Сравнительная характеристика двух генетических типов месторождений бентонитового сырья. М.: Изв. вузов. Геология и разведка. 2009. № 6. С. 27–31.

Бортников Н.С., Новиков В.М., Соболева С.В., Савко А.Д., Боева Н.М., Жегалло Е.А., Бушуева Е.Б. Роль органического вещества в формировании огнеупорных глин Латненского месторождения // ДАН. 2012. Т. 444. № 3. С. 296–300.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные, образования. М.: Наука, 1990. 214 с.

Калугин И.А., Третьяков Г.А., Бобров В.А. Железорудные базальты в горелых породах Восточного Казахстана. Новосибирск: Наука. Сиб. отд.-е, 1991. 80 с.

Кирсанов Н.В., Ратеев М.А., Сабитов А.А. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР. М.: Недра, 1981. 214 с.

Кринари Г.А., Храмченков М.Г. Обратная трансформация вторичных слюд осадочных пород: механизмы и приложения // ДАН. 2011. Т. 436. № 5. С. 674–679.

Наседкин В.В. Бентонит как природный наноматериал в строительстве // Строительные материалы. 2006. № 8. С. 2–4.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1976. 125 с.

Цирельсон Б.С. Отчет о результатах геологоразведочных работ на Аккалканском участке бентонитовых глин за 2002–2005 гг. (с подсчетом запасов бентонитовых глин по состоянию на 01.08.06). 2006 г. 175 с.

Christidis G.E., Huff W.D. Geological Aspects and Genesis of Bentonites // Elements. 1995. Vol. 5. P. 93–98.

Ferrage E., Lanson B., B.A. Sakharov, Drits V.A. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part 1. Montmorillonite hydration properties // Amer. Miner. 2005. Vol. 90. P. 1358–1374.

Garrels R.M. Montmorillonite/illite stability diagrams // Minerals. 1984. Vol. 32. № 3. P. 161–166.

Miz M.T., Akichoh H., Berraouan D., Salhi S., Tahani A. Chemical and Physical Characterization of Moroccan Bentonite Taken from Nador (North of Morocco) // American Journal of Chemistry. 2017. Vol. 7. № 4. P. 105–112.

Simic V., Djuric S., Zivotic D. Bentonitic clays of the Drmno deposit (Kostolac coal basin) // Bulletin – Geology, Hydrogeology and Engineering Geology. 1997. № 47. P. 107–126.

Akkalkan Deposit of Bentonite Clays (Southeast Kazakhstan): Formation Conditions and Prospects for Technological Use

V. V. Nasedkin¹, N. M. Boeva^{1,*}, A. L. Vasiliev²

¹Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

35, Staromonetny, Moscow, 119017

²National Research Center “Kurchatov Institute”

Moscow, 123182, Russia

*E-mail: boeva@igem.ru

The article presents the results of the bentonite clays study of Akkolkanskoye deposit, located in South-Eastern Kazakhstan. Based on the mapping, four main types of bentonites were identified: light gray argillite-like clay; dark gray clay lamellar and crushed stone morphology; waxy light brown and pale yellow clay lamellar texture; black plastic clay. Mineralogical study of these varieties allowed to establish the relationship of crystal-morphological features of the main rock-forming mineral in clays with the conditions of their formation and with the technological properties of bentonite raw materials for use in various industries.

Keywords: bentonite, monmorillonite, Genesis, colloidal-sedimentary, synchronous thermal analysis, transmission electron microscopy

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0016-777061584-95>