

УДК 553.31+553.25

НОВАЯ КАОЛИНОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ РОССИИ В ЮЖНОЙ ЧАСТИ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

А. Д. Савко¹, В. М. Новиков², Н. М. Боева², А. В. Крайнов¹, А. В. Милаш¹,
Е. А. Жегалло³, М. Ю. Овчинникова¹, академик РАН Н. С. Бортников²

Поступило 14.05.2019 г.

Литолого-фациальный анализ мамонской толщи верхнего девона показал, что залежи вторичного каолина, образующие новую каолиноносную провинцию в южной части Воронежской антеклизы, связаны с комплексом делювиально-пролювиальных, озёрно-болотных и пойменно-старичных отложений. Главными минералами руд являются каолинит, кварц, второстепенными — оксиды железа и гиббсит. Выявлено присутствие как терригенного, так и аутигенного каолинита. Важную роль в образовании последнего, а также гиббсита играло органическое вещество.

Ключевые слова: мамонская песчано-каолиновая толща, терригенный, аутигенный, каолинит, биоплёнки.

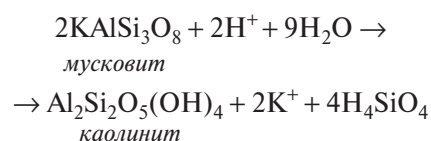
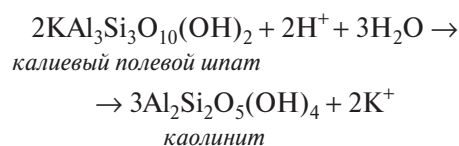
DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524896621-625>

Каолин является важнейшим неметаллическим сырьём, так как широко применяется в бумажной, керамической, резиновой промышленности, строительной, производстве полимеров, красок и других материалов и изделий. Основной объём получаемого каолина используется при изготовлении керамики и в бумажной промышленности. Запасы керамического сырья в стране сокращаются, особенно дефицитными являются огнеупорные и тугоплавкие каолиновые глины [1].

В России известно 25 месторождений каолинов, причём большинство из них находятся за Уралом. Их запасы не удовлетворяют промышленным потребностям страны. Предприятия, расположенные в европейской части России, на 90% используют каолин, импортируемый из Украины. На этой территории нашей страны проживает большая часть населения и имеются развитые инфраструктура и производства, нуждающиеся в каолине. Поэтому создание здесь собственной конкурентоспособной отечественной сырьевой базы каолина — важная государственная проблема, согласующаяся с политикой импортозамещения. Это поставило задачу обнаружения в этой части страны нетрадиционных источников каолина. В сообщении изложены первые сведения о свойствах каолина и каолиноносной про-

винции в Воронежской области. Исследования проводились с помощью сканирующих (СЭМ) Cam-Scan 4 (“Cambridge”) и TESCAN VEGA ПХМУ (“Tescan”) микроскопов. Химический состав глины изучен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра (Axios “RANalytical”). Синхронный термический анализ (СТА) выполнялся на приборе (STA 449 F1 Jupiter “Netzsch”), рентгенофазовый на “ARL X’TRA”. Инфракрасные спектры (ИКС) были получены на фурье-спектрометре (Nicolet Magna 750 FTIR), оборудованном KBr- и CaF₂-разделителем, с разрешением 4 см⁻¹.

Месторождения каолина подразделяются на первичные и вторичные в зависимости от их происхождения [2]. Первичные элювиальные и гидротермальные залежи каолина возникают *in situ* при выветривании или гидротермальном замещении гранитов, риолитов и других богатых полевыми шпатами и слюдами пород согласно реакциям:



Вторичные, или осадочные, слои каолина образуются при эрозии, транспортировке и переотложении элювиальных толщ каолина. Последние сильно изменены, перемешаны, разубожены и переслаива-

¹ Воронежский государственный университет

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

³ Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка Российской Академии наук, Москва

*E-mail: boeva@igem.ru

ются с другими осадочными породами. Вторичный каолин также сформирован в результате преобразования осадочных полевошпатовых пород в озёрах, болотах, лагунах [3–5].

Литолого-фациальный анализ мамонской песчано-каолиновой толщи (ПКТ) на юге Воронежской антеклизы показал, что в ней сосредоточены залежи вторичного каолина, представляющие собой интерес для последующего промышленного использования. В девонское время на этой территории образовались озёрно-болотные глины благодаря появлению растительности на суше.

Мамонская ПКТ развита на юге Воронежской антеклизы (рис. 1) [6, 7]. Она образовалась при размыве кор выветривания (КВ) на кристаллических породах фундамента. ПКТ сложена делювиально-пролювиально-аллювиальными и лагунно-озёрными образованиями, которые восточнее сменяются лагунными, а далее морскими. Отложения лагунных фаций близки по составу к озёрным, но отличаются от них мелкозернистостью, лучшей сортировкой, наличием тонкоотмученных глин и горизонтальной слоистостью. В морских разрезах появляются известняки, а в терригенных толщах преобладают глины. Породы различных фаций проявляют невыдержанность и частую их смену по вертикали и по простиранию, что обычно для континентальных образований. В толще выделено 3 литотипа (ЛТ) отложений, образовавшихся в разных континентальных обстановках. Внизу разреза расположены ЛТ-1 — делювиальные образования: глины светло-серые по КВ гранитоидов и пестроцветные пятнистой текстуры — результат размыва КВ базальтов. Первые отличаются от вторых наличием гётита, гематита и отдельных кристаллов гиббсита. Над

ними залегает ЛТ-2 — пролювиальный каолин двух типов: каолин, возникший в верховьях “сухих” русел, и каолин, отложившийся в устьях “сухих” долин, образующие прослои в ритмах с градиционной слоистостью. Завершает разрез ЛТ-3 — глины гумусированные, озёрно-болотного происхождения. Минеральный состав пород следующий (об.%): каолинит 48–52; кварц 10–15; иллит 5–7; гётит 5–8; гематит 3–5; гиббсит 3–5; лепидокрокит 3–5. Иногда в породе отмечаются включения каолинизированных зёрен полевошпатов. Таким образом, во всех перечисленных литотипах отложений каолинит является преобладающим породообразующим минералом.

Химический состав пород ПКТ (мас.%): SiO_2 48–57; Al_2O_3 21–25; TiO_2 1,5; Fe_2O_3 6–18 указывает на высокие содержания в ней глинозёма.

На кривых ДСК каолинита проявлены два основных эффекта — эндотермический (400–700 °С), связанный с дегидроксилизацией, и экзотермический (800–900 °С). Присутствие основного эндоэффекта и раздвоенного экзоэффекта указывает на присутствие двух генетических разновидностей каолинита [8] во всех литотипах: терригенного, переотложенного при размыве КВ, и аутигенного, образовавшегося *in situ*. Индекс асимметрии основного эндоэффекта свидетельствует о разупорядоченной структуре терригенного каолинита [9]. Чем больше расстояние от источника сноса, тем больше индекс асимметрии на кривых ДСК. Раздвоенный экзоэффект свидетельствует о наличии в породах аутигенного каолинита с упорядоченной структурой [10].

ИК-спектроскопия в каолинитах зафиксировала незначительную интенсивность компонент при 3650, 3670 cm^{-1} , вплоть до их слияния в одну полосу. Это свидетельствует о существенном ослаблении водородных связей в октаэдрическом слое минерала и, следовательно, о разупорядочении его кристаллической структуры. На спектрах каолина из ЛТ-3 присутствуют полосы поглощения 2920–2850, 1470 cm^{-1} , связанные с валентными и деформационными колебаниями С–Н-связей. Это свидетельствует о наличии органического вещества в породе [11]. Следовательно, аутигенный каолинит образовался *in situ* при участии органического вещества.

Рентгенофазовый анализ подтверждает, что чем дальше от источника сноса находится каолинит, тем менее упорядоченной становится его структура. На дифрактограммах всё менее и менее отчётливо проявляются отражения 4,18 и 4,13 Å, а также другие

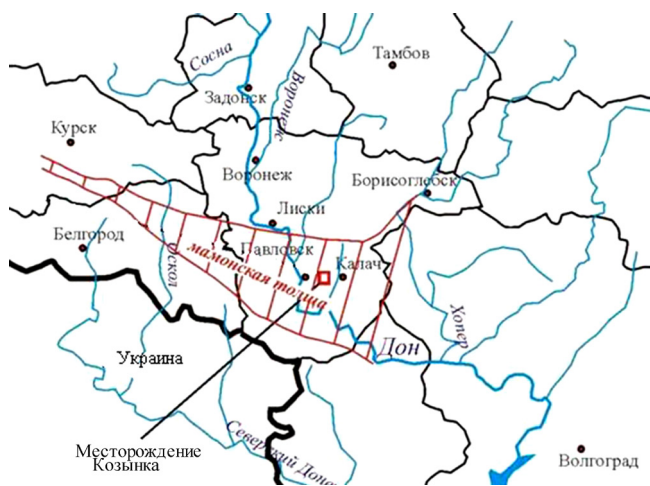


Рис. 1. Схема расположения каолиноносной провинции.

рефлексы серии *hk*, а минерал диагностируется только по рефлексам 001 и 002. Это свидетельствует о дроблении и измельчении кристаллов каолинита при транспортировке и седиментации [12].

Изучение пород в СЭМ подтвердило, что во всех фациальных типах глин мамонской ПКТ присутствуют как терригенный, так и аутигенный каолинит. Терригенный каолинит сложен отдельными деформированными вермикулярными кристаллами и их обломками. Аутигенный каолинит представлен различными морфологическими модификациями. Очевидна роль органического вещества на разных ступенях образования аутигенного каолинита. Картины СЭМ показывают, что первоначально часть переотложенного вещества КВ наряду с обломочным материалом (кварц, каолинит) была представлена “комковатой” аморфной органо-минеральной мас-

сой алюминиевого и кремниевого состава (рис. 2а). Далее в процессе диагенеза по ней развивались многослойные органо-минеральные плёнки, состоящие из сплошных волнистых покровов. Затем происходило расчленение плёнок на мелкие (2–5 мкм) ксеноморфные частицы алюмокремниевого состава (рис. 2б). Последние, в свою очередь, замещались кристаллами пластинчатого каолинита (рис. 2в). При разломе многослойных пластинчатых плёнок в местах разрыва накапливались свалы из ксеноморфных вермикулярных обломков и “оформленных вермикул” каолинита. Последние образовались в пустотах при разрушении плёнок. Вермикулам свойственна несовершенная спайность. На рис. 2г отчетливо видно, что их слои, в свою очередь, сложены сростками пластинчатых гексагональных кристаллов размером в доли мкм и более.

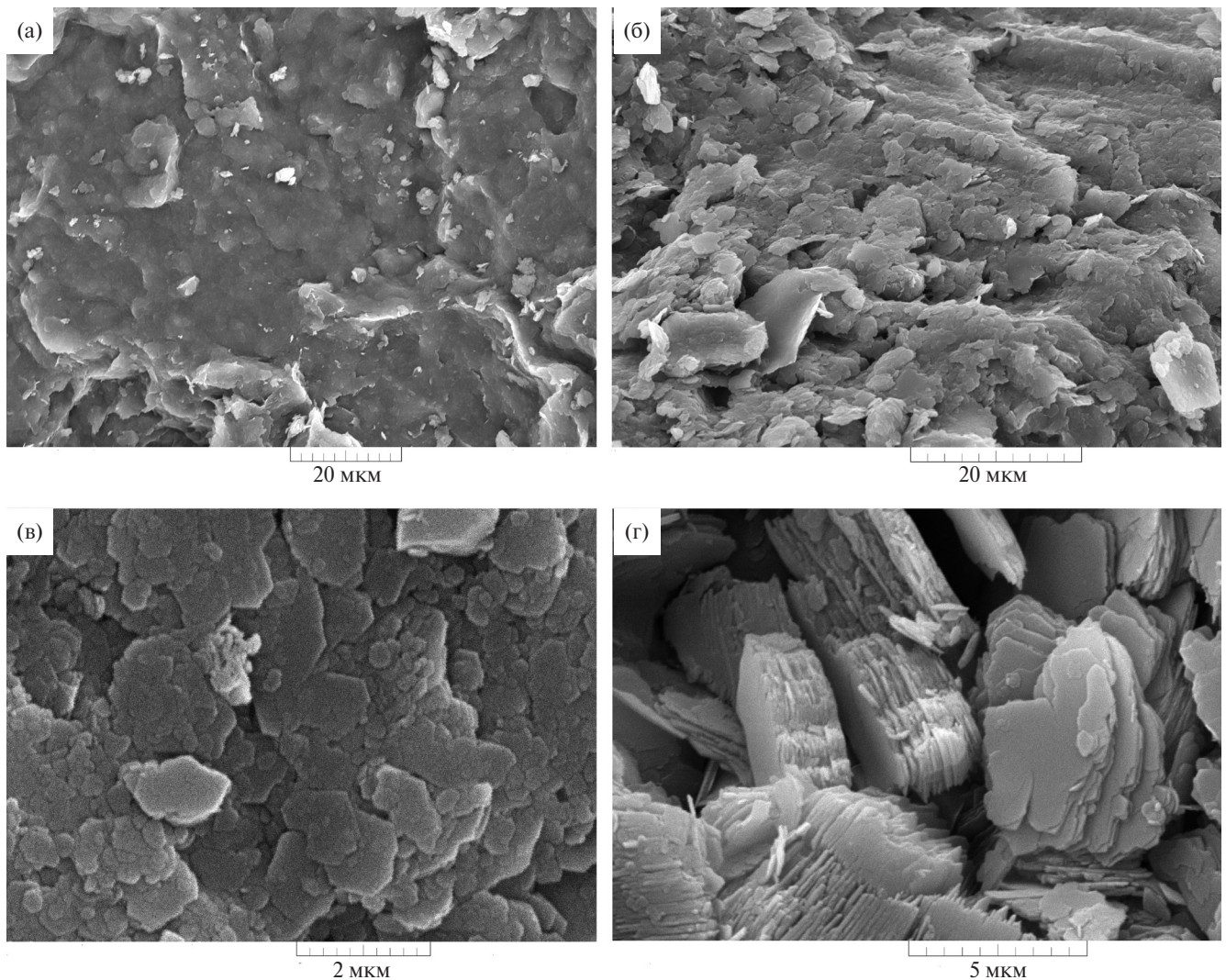


Рис. 2. а — органо-минеральная масса алюмокремниевого состава; б — ксеноморфные частицы алюмокремниевого состава; в — кристаллы пластинчатого каолинита; г — сростки пластинчатых гексагональных кристаллов. Электронные фото в СЭМ.

Экспериментальные исследования показали, что органические фрагменты могут связываться и химически взаимодействовать с алюминатными группами $(\text{AlOH})^{2-}$, в результате чего происходит объединение пластинок каолинита [13].

Замещение каолинитом биоплёнок было обнаружено ранее в меловых отложениях Воронежской антеклизы, включая Латненское месторождение огнеупорных глин [14]. При отложении девонских глин образование каолинита происходило благодаря тому же механизму.

Впервые в девонских каолинах с помощью СЭМ установлены биогенный и абиогенный гиббсит. Первый замещает органо-минеральные плёнки. Второй встречается в виде единичных друз оформленных кристаллов.

Таким образом, перспективы мамоновской ПКТ как источника каолинового сырья вполне благоприятны. Разведочными работами в пределах ПКТ в Калачёвском районе Воронежской области уже открыто крупное месторождение “Козынка” вторичного каолина и кварцевых песков, из руд которого возможно получение обогащённого каолина. Технологические испытания показали пригодность использования каолина из этих залежей в качестве огнеупорного и тугоплавкого минерального сырья для керамических изделий различного назначения. Запасы каолина составили по категориям $C_1 + C_2$ — 10 155, по P_1 — 8634 тыс. т, песков по $C_1 + C_2$ — 20 755, по P_1 — 37 012 тыс. т.

Учитывая широкое развитие ПКТ на большой территории, её значительные мощности, возможности раздельного получения путём гидроклассификации и гидроциклонирования ценных керамического, стекольного, формовочного и строительного, отбеливающего для бумажной промышленности сырья, территория является перспективной для открытия новых месторождений. Таким образом, есть основания сделать вывод об открытии новой каолиноносной провинции в Центральной России, в которой в мамонской толще залежи вторичного каолина связаны с фациальным комплексом нерасчленённых делювиально-пролювиальных, озёрно-болотных и пойменно-старичных отложений. В образовании залежей важную роль играло органическое вещество, накапливающееся в озёрно-болотных и пойменно-старичных обстановках, широко распространённых в девонское время на юге Воронежской антеклизы.

Источники финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного зада-

ния № 0136–2018–0025, аналитические исследования проведены в ЦКП «ИГЕМ АНАЛИТИКА»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев Б.Ф., Красникова Е.В. // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 6–17.
2. Murray H.H. Kaolin Minerals: Their Genesis and Occurrences // In: Bailey S.W. (Ed.) Hydrous Phyllosilicates (exclusive of Micas). Reviews in Mineralogy, 19. 1998. Mineralogical Society of America. Washington D.C. P. 67–89.
3. Ekosse G.E. // Applied Clay Science. 2010. № 50. P. 212–236.
4. Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Какорин В.И., Лузин В.П. // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 2. С. 187–200.
5. Савко А.Д., Мануковский С.В., Шевырев Л.Т. // Тр. науч.-исслед. ин-та геологии Воронеж. ун-та. 2008. Вып. 53. 112 с.
6. Савко А.Д., Мануковский С.В., Крайнов А.В., Коробельников Н.А., Милаш А.В. // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. 2018. № 2. С. 20–28.
7. Bortnikov N.S., Novikov V.M., Soboleva S.V., Savko A.D., Boeva N.M., Zhegallo E.A., Bushueva E.B. // Doklady Earth Sciences. 2012. V. 444. № 1. P. 634–638.
8. Naimark E.B., Boeva N.M., Kalinina M.A., Zaytseva L.V. // Paleontological Journal. 2018. V. 52. № 2. P. 109–122.
9. Kompantseva E.I., Naimark E.B., Boeva N.M., Zhukhlistov A.P., Novikov V.M., Nikitina N.S. Interaction of Anoxygenic Phototrophic Bacteria *Rhodospseudomonas sp.* with Kaolinite // Microbiology. 2013. V. 82. № 3. P. 316–326.
10. Bortnikov N.S., Novikov V.M., Savko A.D., Boeva N.M., Zhegallo E.A., Bushueva E.B., Krainov A.V., Dmitriev D.A. // Lithology and Mineral Resources. 2013. V. 48. № 5. P. 384–397.
11. Saikia B.J., Parthasarathy G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India // J. Mod. Phys. 2010. № 1. P. 206–210.
12. Aparicio P., Gala E., Ferrell R.E. A New Kaolinite Order Index Based on XRD Profile Fitting // Clay Minerals. 2006. № 41. P. 811–817.
13. Mansa R., Ngassa Piegang G.B., Detellier C. Kaolinite Aggregation in Book-like Structures from Non-aqueous Media // Clays and Clay Minerals. 2017. V. 65. № 3. P. 193–205.
14. Bortnikov N.S., Savko A.D., Novikov V.M., Boeva N.M., Soboleva S.V., Zhegallo E.A., Dmitriev D.I., Krainov A.V., Zhukhlistov A.P., Bushueva E.B. The Latnenskoe Refractory Clay Deposit (Central Russia) // Lithology and Mineral Resources. 2016. V. 51. № 6. P. 425–438.

MAMON STRATUM OF THE UPPER DEVONIAN OF THE VORONEZH ANTECLISE — NEW KAOLIN-BEARING PROVINCE

A. D. Savko¹, V. M. Novikov², N. M. Boeva², A. V. Krainov¹,
A. V. Milash¹, E. A. Zhegallo³, M. Yu. Ovchinnikova³,
Academician of the RAS N. S. Bortnikov²

¹*Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation*

²*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

³*Borissiak Paleontological Institute, Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russian Federation*

Received October 14, 2019

The lithofacies analysis of the Mamon showed that secondary kaolin deposits, forming a new kaolin-bearing province in the southern part of the Voronezh anteklise, are associated with a complex of deluvial-proluvial, lacustrine-boggy, and floodplain-oxbow deposits. The main ore minerals are kaolinite, quartz and secondary iron oxides and gibbsite. The presence of both terrigenous and autistic kaolinite was revealed. An important role in the formation of the latter, as well as gibbsite, played an organic substance.

Keywords: Mamon sand-kaolin stratum, terrigenous, authigenic, kaolinite, biofilms.