



УДК 553.611.6

DOI 10.22363/2312-8143-2017-18-1-135-143

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР (РЕСПУБЛИКА ХАКАСИЯ): ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА, СОСТАВА И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ*

П. Е. Белоусов¹, В.В. Крупская^{1,2}, С.В. Закусин^{1,2}, В.В. Жигарев³

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

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, д. 1, Москва, Россия, 119991

³ Сибирский федеральный университет
Свободный пр., 79, Красноярск, Россия, 660041

Данная статья посвящена изучению особенностей минерального состава и генезиса бентонитовых глин месторождения Десятый Хутор (10-й Хутор) расположенного в Республике Хакасия. Комплексом методов охарактеризованы состав, строение и свойства бентонитовых глин месторождения. На основании геологического строения, данных по тектоническому и минерагеническому районированию месторождение отнесено к особому формационно-генетическому типу месторождений, залегающих среди угленосных пород. В пределах данной бентонитоносной провинции выделены перспективные участки на поиски бентонитов.

Ключевые слова: бентонитовые глины, минеральный состав, монтмориллонит

Введение

Месторождение 10-й Хутор находится на юге Красноярского края в 8 км юго-западнее города Черногорска Усть-Абаканского района Республики Хакасия и является основной сырьевой базой бентонитовых глин России.

Благодаря своим качественным характеристикам бентониты данного месторождения широко используются в литейной и металлургической промышленности. Однако в большинстве российских ГОСТов [1] и ТУ используются устаревшие методы определения содержания монтмориллонита, основанные на адсорбции органических красителей. В результате проведенных исследований минерального состава современными методами рентгеновской дифракции удалось определить реальное содержание монтмориллонита в валовой пробе и фракции < 0,5 мкм.

Бентониты данного месторождения имеют вулканогенно-осадочный генезис и связаны с разложением вулканических стекол, главным образом вулканических туфов. В структурном плане район месторождения входит в состав Минусинско-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №16-17-10270).

го каменноугольного бассейна. Для данного месторождения характерна парагенетическая связь между угленосными толщами, туфогенным материалом и бентонитовыми глинами, на основании чего оно может быть отнесено к особому формационно-генетическому типу месторождений, залегающих среди угленосных пород.

Материалы и методы

Материалом для исследования послужили образцы бентонитовых глин месторождения Десятый Хутор, предоставленные компанией ООО «Бентонит» (www.bentonit.ru). В ходе исследования изучались образцы природных глин, а также их тонкодисперсные фракции ($< 0,5$ мкм). Фракция $< 0,5$ мкм получалась из образцов комовых бентонитовых глин путем многократного диспергирования, отстаивания в водном столбе и центрифугирования при 5000 об/мин. в течение 15—45 мин. Содержание монтмориллонита (не менее 92—95%) и кварца в отобранной фракции определялось методом рентгеновской дифракции.

Рентгенодифракционный анализ образцов проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ULTIMA-IV компании Rigaku, Япония. Рабочий режим — 40 кВ — 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений — $3—65^{\circ}2\theta$, шаг по углу сканирования $0,02^{\circ}2\theta$, полупроводниковый детектор нового поколения — DTex/Ultra, скорость сканирования — $5^{\circ}2\theta/\text{мин}$.

Определение концентрации порообразующих элементов в пробах выполнялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре последовательного действия Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh анодом. Максимальное напряжение на трубке 60 кВ, максимальный анодный ток — 160 мА.

Определение емкости катионного обмена (ЕКО) проводилось методом адсорбции красителя метиленового голубого в соответствии с ГОСТ 21283-93 [1].

Для определения удельной поверхности образцов использовался прибор СОРБИ-М, разработанный институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Прибор СОРБИ-М предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. В качестве газа-носителя использовался газообразный гелий ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 6.0, объемная доля не менее 99,9999%).

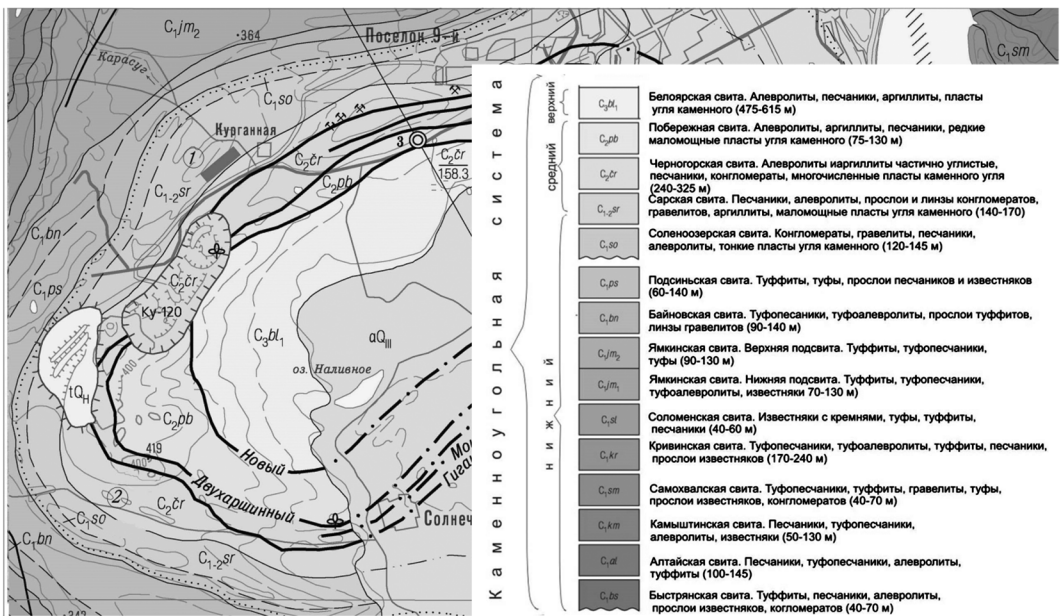
Интерпретация геологической информации была проведена на основании геологических маршрутов, а также изучения фондовых материалов (геологические карты, карты тектонического и минерагенетического районирования).

Результаты и их обсуждение

Геологическое строение. Площадь района располагается в центральной части Южно-Минусинской впадины и имеет весьма простое тектоническое строение. Месторождение располагается в пределах развития образований сарской свиты, которая входит в состав континентальной туфо-песчано-глинистой угленосной

формации каменноугольного возраста, выполняющей Черногорскую мульду Южно-Минусинской впадины.

Черногорская мульда представляет собой плоскодонную синклинали, занимающую площадь около 850 км² (рис. 1). Угольная формация, выполняющая мульду, является бентонитоносной. Формация сложена туфами, туффитами, конгломератами, песчаниками, алевролитами, аргиллитами, известняками, углистыми породами с пластами и прослоями углей и бентонитов. Породообразующим минералом бентонитов является монтмориллонит, который образован по пирокластическому материалу. Залегание пород в пределах месторождения моноклиналиное с северо-восточным простиранием и падением на юго-восток под углом 6–8 град. По падению пласты прослежены на 100–125 м глубиной 25 м. Тектонических нарушений в пределах месторождения не обнаружено. Четвертичные отложения имеют незначительную (до 1 м) мощность и представлены суглинками, супесями и песками.



Фрагмент государственной геологической карты листа N-46-XX, изданной в 2001 г.

Рис. 1. Обзорная геологическая карта Черногорской мульды. Масштаб 1:200000 [2]
[Survey geological map of Chernogorskiy basin. Scale 1:200000]

В составе бентонитоносных отложений по литологическому составу выделяется пять пачек: подстилающая, нижняя продуктивная, межпродуктивная, верхняя продуктивная и перекрывающая. Суммарные запасы месторождения 10-й Хутор по состоянию на 2014 г. составляют 4 млн т бентонитовой глины [2].

Генезис бентонитовых глин месторождения 10-й Хутор. Бентониты данного месторождения имеют вулканогенно-осадочный генезис и связаны с разложением вулканических стекол, главным образом вулканических туфов. Вулканогенно-осадочные месторождения бентонитов формируются путем гальмиролиза — под-

водного преобразования вулканических пеплов и другого пирокластического материала.

В химическом отношении процесс подводного преобразования — гальмиролиза начинается одновременно с накоплением осадка и завершается в основном уже в стадию катагенеза — раннего диагенеза, когда происходит девитрификация стекла пеплов и разрушение последнего путем трансформации и вхождения в его состав большого количества воды.

В щелочных условиях вулканические стекла являются неустойчивыми и в конечном счете превращаются в монтмориллонит. По аналогии с современными гидротермальными системами, которые могут существовать несколько сотен лет, можно предположить, что гидратация стекла и его последующее замещение монтмориллонитом могут происходить в течение 100—300 лет и более. При этом температура варьирует от 50—60 до 100—150 °С.

Для месторождения 10-й Хутор характерна парагенетическая связь между угленосными толщами, бентонитовыми глинами и туфогенным материалом. Связь между бентонитовыми глинами и угленосными отложениями объясняется тем, что одной из отличительных черт ископаемых углей является их фациальное разнообразие, определяющиеся набором генетических типов осадков, включая вулканогенные и вулканогенно-осадочные. Условия осадконакопления ископаемых углей являются благоприятными для образования бентонитов из вулканического пепла: прибрежные мелководные бассейны, заливы, озера или болота со стоячей пресной или опресненной водой. Как правило, месторождения бентонитов, относящиеся к вышеуказанному типу, образуют бентонитовые провинции, что связано с широким распространением угольных бассейнов и способностью к дальнему переносу вулканического пепла.

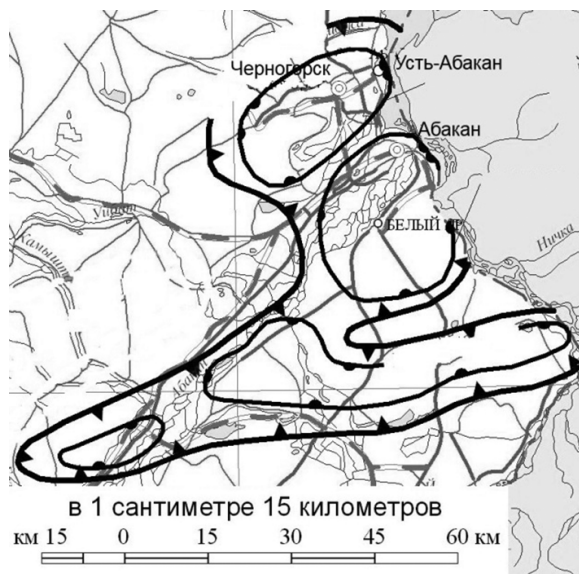


Рис. 2. Минусинский каменноугольный бассейн (Струнин, Кавицкая) [3].
Черным цветом помечены каменноугольные бассейны
[Minusinskiy coal-bearing basin (Strunin, Kovickaya) [3].
Coal basins are marked with black color]

Кроме месторождения 10-й Хутор, на данный момент в Республике Хакасия в пределах Черногорского и Изыхского каменноугольных районов Минусинского каменноугольного бассейна известны Каракукское, Изыхское и Подсиненьское месторождения бентонитовых глин, которые также имеют вулканогенно-осадочный генезис и локализованы в пределах развития континентальной туфо-песчано-глинистой угленосной формации каменноугольного возраста (рис. 2). Таким образом, вся угленосная формация, выполняющая мульду, является бентонитоносной.

В результате структурного анализа установлено, что, помимо Черногорского и Изыхского каменноугольных районов, потенциально бентонитоносными можно считать отложения нижнего карбона ($C_{1so} - C_{2sr}$) Бейского и Аскизского каменноугольных районов.

Стоит отметить, что помимо Южно-Минусинской впадины, в России также выделяются и другие бентонитоносные провинции, приуроченные к угольным бассейнам, а именно: бентонитовые провинции, расположенные на о. Сахалин, в Кемеровской и Ростовской областях [3].

Минеральный состав. Минеральный состав бентонитов месторождения 10-й Хутор был рассчитан при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции, который на настоящий момент признан самым действенным для решения подобных задач. Содержание монтмориллонита в бентонитовой глине, предоставленной для исследования, составляет 77,1%, среди других глинистых минералов идентифицирован только каолинит 0,7%. Наряду с глинистыми минералами, в породе присутствуют кварц, микроклин, альбит, кальцит и обломки угля. В зависимости от пласта в незначительном количестве (менее 1 %) могут присутствовать гипс и пирит. Рентгеновская дифракционная картина неориентированного препарата представлена на рис. 3. Минеральный состав приведен в табл. 1.

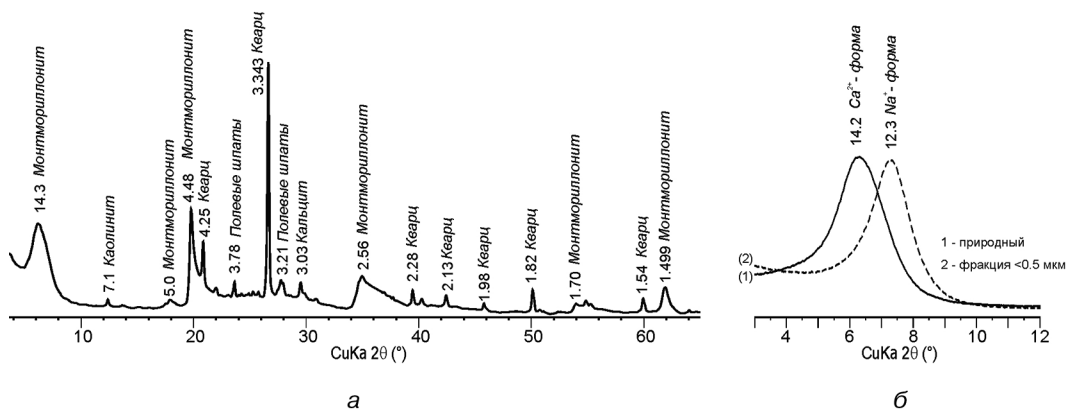


Рис. 3. Рентгеновские дифракционные картины:

- а) неориентированного препарата образца бентонитовой глины месторождения 10-й Хутор;
 б) фрагменты ориентированных образцов природного образца (1) и фракции < 0,5 мкм (2).

Межплоскостные расстояния даны в ангстремах

- [X-ray diffraction pictures: a) unoriented sample of bentonite clay from 10th Khutor deposit;
 b) fragment of oriented sample of natural clay (1) and < 0,5 mkm fraction (2).

Interlayer space is written in angstroms]

Таблица 1

Минеральный состав образцов, % [Mineral composition of the samples, %]

	Монтмориллонит [montmorillonite]	Каолинит [kaolinite]	Кварц [quartz]	Микроклин [microcline]	Альбит [albite]	Кальцит [calcite]
Валовый образец [Natural sample]	77,1	0,7	13,3	3,3	4,9	0,7
Фракция < 0,5 мкм [< 0,5 mkm fraction]	93,5	0	4,6	0	0	1,8

Монтмориллонит определен по нескольким дифракционным рефлексам, основные из которых — 14,3 и 12,6 Å (001), 4,9 Å (003), 4,49 Å (02; 11), 2,56 Å (20; 13), 1,498 Å (060). Кварц диагностируется по нескольким рефлексам — 3,34 Å, 4,25 Å, 2,46 Å, 2,28 Å, 1,82 Å, 1,54 Å. Полевые шпаты ряда альбит-анортит дают нескольких рефлексов, но из-за низких содержаний на дифрактограмме отмечается только серия в области 3,21-3,19 Å, 4,03 Å, 3,78 Å. Каолинит диагностируется только по одному рефлексу — 7,14 Å (001).

Выделенная фракция < 0,5 мкм в значительной степени обогащена монтмориллонитом, содержание кварца, полевых шпатов, каолинита резко снижено. При этом меняется не только минеральный состав в целом, но и состав монтмориллонита. Изменение межплоскостного расстояния базального рефлекса (001) с 14,2 до 12,4 Å (см. рис. 3) свидетельствует о преобладании катионов Са и Mg в составе поглощенного комплекса монтмориллонита валовой пробы и о преобладании Na-формы монтмориллонита во фракции < 0,5 мкм. На дифракционных картинах неориентированного препарата и ориентированного препарата в воздушно-сухом состоянии отмечается сложная форма рефлекса (001) с отражениями 14,2 и 12,6 Å.

Таким образом, можно утверждать, что в составе природной бентонитовой глины присутствуют монтмориллониты с разным составом поглощенного комплекса, в то время как в составе тонкой фракции значительно преобладает Na-форма монтмориллонита. Na-монтмориллониты отличаются меньшими размерами кристаллитов, поэтому преобладание этой формы в тонкой фракции по сравнению с валовым образцом глины вполне естественно и характерно для многих бентонитовых глин.

Химический состав валового образца и глинистой фракции < 0,5 мкм приведен в табл. 2. Измеренное содержание $C_{\text{общ}}$ составляет 0,63%, $C_{\text{орг}}$ — 0,04%.

Таблица 2

**Химический состав природных бентонитовых глин и фракции < 0,5 мкм (%)
[Chemical composition of natural samples and < 0,5 mkm fraction (%)]**

	ППП*	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Валовый образец [Natural sample]	7,64	1,04	2,96	18,10	61,71	1,01	2,24	0,74	0,09	4,23	0,14
Фракция < 0,5 мкм [< 0,5 mkm fraction]	7,21	2,04	3,48	21,19	58,87	0,64	1,38	0,77	0,021	4,17	0,08

* ППП — потери при прокаливании [losses on ignition]

В составе тонкодисперсной глинистой фракции бентонита увеличивается содержание алюминия и магния, которые занимают октаэдрические позиции, а также содержание натрия, располагающегося в межслоевых позициях. В тонкой фракции уменьшается содержание кальция, также занимающего межслоевые позиции, что согласуется с данными рентгенодифракционного анализа. Увеличение в валовой пробе кремния и калия связано с более высоким содержанием кварца, полевых шпатов и иллита.

Величина емкости катионного обмена (ЕКО) природных бентонитовых глин составляет 35—45 мг·экв/100 г и увеличивается до 80—90 мг·экв/100 г в образцах фракции < 0,5 мкм. Значение площади удельной поверхности ($S_{уд}$) природных бентонитовых глин составляет 22 м²/г. Такие низкие значения по сравнению с другими бентонитовыми глинами (например, для бентонитовых глин месторождения Таганское ЕКО = 85 мг·экв/100 г, $S_{уд} = 110$ м²/г) объясняется, вероятно, относительно низким слоевым зарядом и небольшой толщиной двойного электрического слоя, что приводит к сильному взаимодействию частиц между собой с образованием крупных и крепких агрегатов.

Заключение

В результате проведенных исследований удалось рассчитать корректное содержание монтмориллонита в бентонитовых глинах месторождения Десятый Хутор. Полученные данные свидетельствуют о кальциево-магнезиальном составе поглощенного комплекса валовой пробы, что и является причиной низких показателей ЕКО (35—45 мг·экв/100 г). Однако в составе тонкодисперсной глинистой фракции (< 0,5 мкм) преобладает натровая форма монтмориллонита, за счет чего показатели ЕКО в тонкодисперсной фракции достигают 80—90 мг·экв/100 г. Таким образом, определение содержания монтмориллонита методами адсорбции органических красителей является некорректным и зачастую может ввести в заблуждение. Специфические свойства монтмориллонита данного месторождения, по-видимому, связаны с особенностями его образования. Изученные бентониты относятся к особому формационно-генетическому типу месторождений, приуроченных к угольным бассейнам. На основании геологических карт и структурного районирования была выделена бентонитоносная провинция и даны рекомендации по дальнейшим поискам бентонитовых глин с целью расширения минерально-сырьевой базы Сибирского федерального округа.

© Белоусов П.Е., Крупская В.В., Закусин С.В., Жигарев В.В., 2017

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- [1] ГОСТ 21283-93. Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена.
- [2] *Борисюк Г.А.* Отчет по работам за 2008—2009 гг. по объекту «Поисковые и оценочные работы в пределах участка “Дальняя поляна” (западное крыло Черногорской мульды, Южно-Минусинская впадина) с целью выявления месторождения бентонитовых глин (Республика Хакасия)» с подсчетом запасов по состоянию на 01.01.2010. ООО «Хакастеология». Абакан, 2010.
- [3] *Струнин Б.М., Кавицкая Ю.С.* ГИС-Атлас ВСЕГЕИ. 2009.

- [4] *Сабитов А.А., Руселик Е.С., Трофимова Ф.А., Тетерин А.Н.* Bentonиты России: состояние освоения и перспективы развития сырьевой базы. Минеральные ресурсы России // Экономика и управление. 2010. № 5. С. 8–17.

История статьи:

Дата поступления в редакцию: 30 декабря 2016

Дата принятия к печати: 20 января 2017

Для цитирования:

Белоусов П.Е., Крупская В.В., Закусин С.В., Жигарев В.В. Bentonитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств // *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования*. 2017. Т. 18. № 1. С. 135–143.

Сведения об авторах:

Белоусов Петр Евгеньевич, кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук. *Сфера научных интересов:* геология, минералогия, неметаллические полезные ископаемые, бентонит. *Контактная информация:* e-mail: pitbl@mail.ru.

Крупская Виктория Валерьевна, кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук. Старший научный сотрудник, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. *Сфера научных интересов:* минералогия, рентгенофазовый анализ, глинистые минералы. *Контактная информация:* e-mail: krupskaya@ruclay.com.

Закусин Сергей Вячеславович, младший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук. Ведущий инженер, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. *Сфера научных интересов:* минералогия, рентгенофазовый анализ, глинистые минералы. *Контактная информация:* e-mail: zakusinsergey@gmail.com.

Жигарев Василий Валерьевич, аспирант, Сибирский федеральный университет. *Сфера научных интересов:* геология, бентонит. *Контактная информация:* e-mail: ghigarevv@yandex.ru.

BENTONITE CLAYS FROM 10TH KHUTOR DEPOSIT: FEATURES OF GENESIS, COMPOSITION AND ADSORPTION PROPERTIES

P.E. Belousov¹, V.V. Krupskaya^{1,2}, S.V. Zakusin^{1,2}, V.V. Zhigarev³

¹ Institute of Ore Geology, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS
Staromonetnyj per., 35, Moscow, Russia, 119017

² Lomonosov Moscow State University
Leninskie gory, 1, Moscow, Russia, 119991

³ Siberian Federal University
Svobodnyj prospekt, 79, Krasnoyarsk, Russia, 660041

The article is dedicated to the study of mineral composition and genesis of Desiaty Khutor deposit of bentonite clays located in the Republic of Khakasia. The mineral composition of natural samples and fraction < 0.5 mm was studied in details by X-ray diffraction. On the basis of the geological structure,

tectonic and mineragenous zoning data, the deposit was designated to a particular genetic type of deposits, lying among coal-bearing rocks. Promising areas for bentonite exploration were highlighted within this bentonite-bearing province.

Key words: bentonite clay, mineral composition, montomorillonite, 10th Khutor deposit, x-ray diffraction, cation exchange capacity, specific surface area

REFERENCES

- [1] GOST 21283-93. Bentonite clay for fine and building ceramics. Methods of determination of adsorption index and cation exchange capacity.
- [2] Borisyyuk G.A. Otchet po rabotam za 2008—2009 gg. po ob"ektu «Poiskovye i otsnochnye raboty v predelakh uchastka “Dal’nyaya polyana” (zapadnoe krylo Chernogorskoj mul’dy, Juzhno — Minusinskaya vpadina) s tsel’yu vyyavleniya mestorozhdeniya bentonitovykh glin (Respublika Khakasiya)» s podschetom zapasov po sostoyaniyu na 01.01.2010. OOO «Khakasgeologiya». Abakan, 2010.
- [3] Strunin B.M., Kavitskaya Yu.S. GIS-Atlas A.P. Karpinsky Russian Geological Research Institute. 2009.
- [4] Sabitov A.A., Ruselik E.S., Trofimova F.A., Teterin A.N. Russian Bentonite: The Current State And Prospects For The Development Of The Resource Base. Mineral Resources of Russia. Economics and Management, 2010. Vol. 5. Pp. 8—17.

Article history:

Received: 30 December 2016

Accepted: 20 January 2017

For citation:

Belousov P.E., Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Zhigarev V.V. (2017) Bentonite clays from 10th Khutor deposit: features of genesis, composition and adsorption properties. *RUDN Journal of Engineering Researches*, 18(1), 135—143.

Bio Note:

Belousov Petr Evgenievich, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Lomonosov Moscow State University. *Research Interests:* geology, mineralogy, nonmetallic minerals, bentonite. *Contact information:* e-mail: pitbl@mail.ru.

Krupskaya Viktoria Valerievna, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS). *Research Interests:* mineralogy, x-ray diffraction, clay minerals. *Contact information:* e-mail: krupskaya@ruclay.com.

Zakusin Sergey Viacheslavovich, Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS (IGEM RAS), Lomonosov Moscow State University. *Field of scientific interests:* mineralogy, x-ray diffraction, clay minerals. *Contact information:* e-mail: zakusinsergey@gmail.com.

Zhigarev Vasilii Valerievich, Siberian Federal University, Krasnoyarsk. *Research Interests:* Geology, bentonite. *Contact information:* e-mail: ghigarevv@yandex.ru.