

## Исследование минерального состава и основных характеристик сапонита Варваровского месторождения

**Косоруков П.А.**

*Институт биокolloидной химии НАН Украины, Киев*

Исследован минеральный состав сапонитовой породы Варваровского месторождения (Хмельницкая обл.) методами рентгенофазового, дифференциально-термического, рентгенофлюоресцентного анализов. Установлено, что основным породообразующим минералом является триоктаэдрический смектит-сапонит, сопутствующий минерал представлен диоктаэдрическим смектитом. Сапонитовая толща является двухслойной: интервал 20,3–35,8 м – сапонитовый горизонт (50–70 % (мас.) сапонита); 35,8–68,9 м – анальцим-сапонитовый горизонт (40–60 % (мас.) сапонита; 20–35 % (мас.) анальцима). Определены химический, микроэлементный составы усредненной породы и катионная обменная емкость сапонита.

**Ключевые слова:** сапонит, анальцим, смектит, минеральный состав, обменная емкость катионов.

Досліджено мінеральний, фазовий склад сапонітової породи Варварівського родовища (Хмельницька обл.) методами рентгенофазового, диференційно-термічного, рентгенофлюоресцентного аналізів. Встановлено, що головним породообразуючим мінералом є триоктаэдричний смектит-сапоніт, асоційований мінерал представлено діоктаэдричним смектитом. Сапонітова товща Варварівського родовища є двошаровою: інтервал 20,3–35,8 м – сапонітовий горизонт (50–70 % (мас.) сапоніту); 35,8–68,9 м – анальцим-сапонітовий горизонт (40–60 % (мас.) сапоніту; 20–35 % (мас.) анальциму). Визначено хімічний, мікроелементний склад усередненої породи та катіонну обмінну ємність сапоніту.

**Ключові слова:** сапоніт, анальцим, смектит, мінеральний склад, обмінна ємність катіонів.

Создание качественных сорбционных материалов требует детального исследования минерального, химического, микроэлементного состава и физико-химических свойств природных высокодисперсных минералов. Исследования сапонитовых глин месторождений Украины позволят использовать этот эффективный сорбционный материал в пищевой промышленности (очистка соков, вин, рафинация растительных масел), как наполнитель полимерных сред, клеев, огнетушительных смесей, а также в керамической (пластификаторы черепичных и фаянсовых масс), металлургической (окомкование железорудных концентратов, смазка при прокате металлов), нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей (очистка нефтяных масел, осушитель нефти и газов, преобразователь нефтеотходов в органоминеральные удобрения) отраслях промышленности.

Сапониты как комплексное высокодисперсное минеральное сырье, в составе которых присутствуют такие питательные микро- и макроэлементы, как калий, кальций, магний, железо и др., являются минеральными природными сорбентами и могут быть широко использованы в сельском хозяйстве для грануляции удобрений, семян, как структурообразователь почвы,

адсорбент тяжелых металлов из почвы, стабилизатор жидких комплексных удобрений, ингредиент порошковых ядохимикатов, а также в животноводстве в качестве биостимулятора роста и минеральной подкормки скота и птицы (производство комбикормов и карбомидных концентратов) и для ухода за животными (подстилки, дезодорирование ферм). Благодаря высоким адсорбционным свойствам высокодисперсный сапонит используется в медицине и фармакологии как антиоксидант и стабилизатор суспензий, в лечебных ваннах как адсорбент алколоидов, ядов, лечебных трав и в составе противовоспалительных средств.

Сапониты (магниево-смектиты) представляют группу триоктаэдрических тонкодисперсных слоистых силикатов и алюмосиликатов структурного типа 2 : 1, относятся к монтмориллонитовой группе, в которой  $Al^{3+}$  практически полностью замещен магнием в октаэдрической сетке минерала, а  $Si^{4+}$  в тетраэдрической сетке частично замещен  $Al^{3+}$ , и характеризуются разбухающей структурой и высокими сорбционными свойствами.

В соответствии с литологическим разрезом Варваровское месторождение (Хмельницкая обл., Славутский р-н) представлено такими

слоями: покрывающий — известняки, известковые песчаники (до 0,6 м); бентонитовой породы (4,5–6 м); кремнистых пород (до 1–1,5 м); сапонитовый (до 70–80 м) [1].

Цель настоящей работы — исследование минерального, химического и микроэлементного состава и физико-химических свойств сапонитовой породы Варваровского месторождения.

Объектами исследования являются разновидности сапонитовой и сапонитосодержащей породы Варваровского месторождения, а также усредненные пробы глинопорошка, отобранные в соответствии с ГОСТ 14180–69, согласно литологическому разрезу скважин с глубин 20,3–35,8 и 35,8–68,9 м.

Рентгенофазовый анализ (РФА) сапонитовых пород, их отмученных природных и катион-замещенных форм осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным  $\text{CoK}\alpha$ -излучением при скорости съемки  $1^\circ/\text{мин}$ . Идентификация фазового состава осуществлялась в соответствии с картотекой ASTM [2] и работами [3–5]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе Q-1500 фирмы MOM (Венгрия) в диапазоне температур 20–1000 °С. Скорость нагрева печи  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве эталона использован синтетический сапфир. Обменную емкость катионов глинистых минералов определяли методом пламенной фотометрии на анализаторе жидкостей ПАЖ-1. Метод основан на вытеснении катионов калия, натрия и кальция катионами аммония при обработке глинистого минерала раствором хлорида аммония. Химический анализ образцов проводился на спектрометрах СРМ 20 и S-115.

Сапонитовая и сапонитосодержащая породы Варваровского месторождения в основной массе представлены высокодисперсным глинистым минералом. Минеральный состав и физико-химические свойства покрывающего и бентонитового слоев Варваровского месторождения изучены в [6, 7]. По разрезу скважины в пределах верхнего горизонта (20–40,9 м) наблюдается сапонитовая порода от бурого до темно-бурого цвета, разрыхленная иногда до сыпучего в сухом состоянии, с тонкими уплотненными горизонтально слоистыми прослойками зеленоватых и светло-серых тонов. В нижнем горизонте (40–70 м) порода представляет собой плотные монолитные, крепкие в сухом состоянии и монотонные по окраске и слоению темно-бурые глинистые отложения с несовершенной спайностью и раковистым изломом. Удельный вес породы верхнего горизонта 2,32–2,34 и нижнего 2,48–2,53 г/см<sup>3</sup>, объемный вес сапонитовых пород составляет 1,89 и 2,15 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Сапонитовые и сапонитосодержащие породы, отобранные с разных глубин Варваровского месторождения, сложены преимущественно слоистыми алюмосиликатами (интенсивное дифракционное отражение 1,58 нм, несколько меньшее свое положение в зависимости от влажности воздуха, и дифракционные рефлексы 0,451; 0,258; 0,153 нм и т.д.). Характерное дифракционное отражение 0,153 нм указывает на триоктаэдрический характер смектита. Слабо интенсивный дифракционный рефлекс 060, равный 1,49 нм, свидетельствует о присутствии в сапонитовой породе в небольшом количестве диоктаэдрического смектита (до 7–10 %) [2], на первый интенсивный характерный рефлекс (1,48 нм) которого накладывается интенсивное отражение сапонита. Наряду с три- и диоктаэдрическим смектитами на дифрактограммах сапонитовых пород фиксируются кальцит (рефлексы 0,385; 0,303 нм и др.), анальцим (0,560; 0,484 нм и др.), гематит (0,367; 0,269; 0,252 нм и др.), кварц (0,334 нм), анатаз (0,352 нм и др.). В незначительных количествах присутствуют хлорит (0,705; 0,356; 0,244 нм) и, возможно, слюдоподобный минерал глауконит [2–5]. Минеральный состав усредненных проб сапонитовой породы и количественное содержание основных породообразующих, ассоциирующих и примесных минералов, по данным РФА, представлены на рис.1 и в табл.1.

Содержание анальцима в нижнем слое сапонитовой толщи составляет 20–35 %, в верхнем горизонте — 3–8 %. Значительно меньшее содержание анальцима в верхних слоях месторождения и почти полное его отсутствие в нижних горизонтах связано, вероятно, с его разрушением под действием поступающих сверху фильтрующих вод. Судя по интенсивности реф-

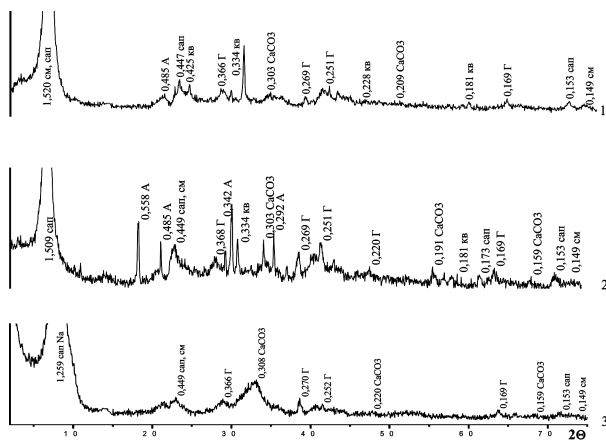


Рис.1. Дифрактограммы смектитовых минералов Варваровского месторождения: 1 — сапонит; 2 — анальцим-сапонитовый слой; 3 — Na-форма сапонита. Обозначения: см — смектит; сап — сапонит; кв — кварц; к — каолинит; Г — гематит; А — анатаз; Ан — анальцим;  $\text{CaCO}_3$  — кальцит.

**Таблица 1. Минеральный состав сапонитовой породы Варваровского месторождения (усредненная проба) и характерные дифракционные отражения, по данным РФА**

Фазовый состав	Содержание фаз, % (мас.)		Содержание фаз, % (мас.)	
	Сапонитовый слой 20,3–35,8 м	Межплоскостные расстояния $d_{\alpha}$ , нм	Анальцим-сапонитовый слой 35,8–68,9 м	Межплоскостные расстояния $d_{\alpha}$ , нм
Сапонит	50–60	1,58; 0,451; 0,258; 0,153	40–50	1,58; 0,451; 0,258; 0,153
Кальцит		0,385; 0,303; 0,281; 0,187; 0,160		0,385; 0,303; 0,281; 0,187; 0,160
Кварц	3–5	0,425; 0,334; 0,181	3–5	0,426; 0,334
Гематит		0,367; 0,269; 0,251; 0,221; 0,184; 0,169		0,367; 0,269; 0,251; 0,221; 0,184; 0,169;
Анальцим	3–8	0,560; 0,484; 0,347; 0,292; 0,269; 0,223;	20–35	0,560; 0,484; 0,347; 0,292; 0,269; 0,223;
Хлорит		7,05; 3,56; 2,54; 2,44		0,705; 0,356; 0,254; 0,244
Смектит	7–10	1,48; 0,637; 0,149	7	1,48; 0,637; 0,149
Анатаз		0,351		0,351; 0,242; 0,238; 0,189; 0,169

лексов хлорита на дифрактограммах, его содержание в сапонитовой породе увеличивается с увеличением глубины разреза. Для исследования основных компонентов, составляющих сапонитовую породу Варваровского месторождения, седиментационным разделением были отобраны монодисперсные < 0,001 мм глинистые фракции и получены ориентированные препараты. На рентгенограммах ориентированных воздушно-сухих форм наблюдаются дифракционные отражения, характерные для хлоритоподобных минералов (0,727–0,707 нм и т.д.), примесей гематита (0,269–0,270 нм), анальцима (0,560 нм и т.д.) и слюдоподобных минералов (0,997–1,027 нм) глауконитов.

Наблюдаемый на ДТА-кривых усредненных проб сапонитовой и сапонитосодержащей пород Варваровского месторождения глубокий эндотермический эффект с максимумом в области 150 °С связан с удалением адсорбированной и межслоевой воды из сапонитовых пакетов (рис.2). Перегиб на ДТА-кривой в области 180–230 °С обусловлен дегидратацией воды, сопровождающей поглощенные основания (в случае межслоевых катионов Са и Mg) [9]. Таким образом, дуплетная форма наблюдаемых термических эффектов позволяет утверждать, что в качестве межслоевых катионов исследуемых пород выступают преимущественно катионы кальция и магния. Регистрируемый на ДТА-кривых эндотермический эффект при 500–800 °С с максимумом при 570–575 °С связан с протекающими химическими превращениями: удалением структурной воды вследствие разрушения алюмосиликатных слоев и частичной их аморфизации; окислением двухвалентного железа. Реакция окисления двухвалентного железа, протекающая параллельно, сопровождается выделением тепла, и температура эффекта сильно зависит от содержания железа в октаэдрических слоях сапонита. Эндоэффект при 570–575 °С сопровождается размытым слабым термическим

эффектом в области температур 600–700 °С (максимум 680 °С) и обусловлен, по-видимому, дальнейшим относительно интенсивным разрушением сапонитовых слоев и образованием аморфных продуктов.

Наблюдаемый эндотермический эффект в области 790–900 °С связан с потерей оставшейся конституционной воды и структурной перестройкой, приводящей к возникновению зародышей новых фаз с оливниновой структурой. У хлоритовых минералов на ДТА-кривых наблюдаются эндотермические реакции при 550–700 °С, сопровождающиеся удалением конституционной воды из брусито- и талькоподобных слоев, однако эти термические превращения в изучаемых нами образцах накладываются на термические эффекты сапонита. Согласно [9], экзотермические превращения в области 770–830 и 860–920 °С характерны для хлоритовых минералов, что связано с образованием форстеритоподобных структур из аморфных оксидов магния и крем-

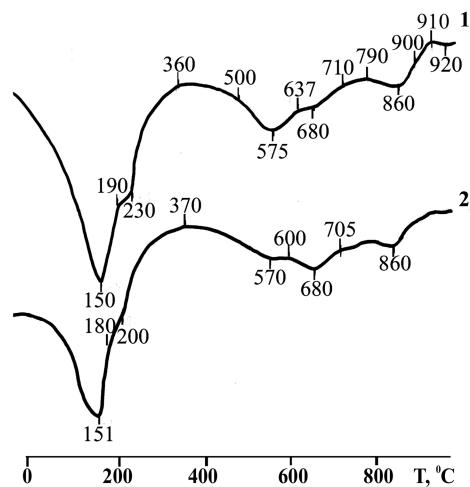


Рис.2. Дифференциальные кривые нагревания сапонитовой породы Варваровского месторождения: 1 – нижний слой; 2 – верхний слой.

**Таблица 2. Катионные и суммарные обменные емкости образцов Варваровского месторождения**

Образец	Катионы, мг-экв/100 г минерала				S, мг-экв/100 г минерала
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	
Сапонитовая порода	42,71	23,87	0,65	1,32	68,55
Отмученный сапонит	38,6	38,1	0,80	0,83	78,33

ния. Интенсивность эндоэффектов при 575 и 860 °С уменьшается при переходе к верхнему безанальцимовому сапониту. Полученные данные ДТА совпадают с термическими эффектами сапонитовых минералов [9, 10] и данными РФА минерального состава исследуемых глинистых минералов.

Таким образом, сапонитовая порода по разрезу Варваровского месторождения является двухслойной: верхний горизонт представлен преимущественно сапонитом (50–60 % (мас.), анальцима 3–8 % (мас.)), а в нижнем слое сапонитовой породы присутствует значительное количество анальцима (20–35 % (мас.)). В качестве примесей в сапонитовой породе присутствуют диоктаэдрический смектит (7–10 % (мас.)), кальцит, кварц, гематит, хлорит, анатаз и, возможно, в незначительном количестве глауконит.

Содержание обменных катионов и суммарные обменные емкости S усредненной сапонитовой породы и отмученного сапонита представлены в табл.2.

В табл.3. представлены результаты флюоресцентного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии изученной сапонитовой породы и отмученной методом седиментационного разделения фракции сапонита Варваровского месторождения.

По данным химического анализа, в зависимости от глубины разреза содержание MgO в усредненных пробах сапонита составляет 7,8–9,7 % (мас.), суммарное содержание оксидов щелочей – 9,41–11,35 % (мас.) (MgO + CaO). Присутствие диоксида калия (0,95–1 % (мас.)) связано, по-видимому, с глауконитовой фазой, и частично K<sub>2</sub>O входит в межслоевые позиции сапонита в ассоциации с другими обменными

катионами или в состав диоктаэдрического смектита. Количество оксидов железа несколько превышает содержание оксида магния, что обусловлено присутствием в породе гематит-магнетитовой фазы.

Микроэлементный состав усредненной сапонитовой породы Варваровского месторождения и кларковые значения микроэлементов для осадочных пород и сланцев по данным работ [11, 12] представлены в табл.4.

**Таблица 4. Содержание микроэлементов в сапонитовой породе Варваровского месторождения и кларки элементов в осадочных породах**

Микроэлемент	Варваровский сапонит, % (мас.)	Кларк элементов (в глинах и сланцах), % (мас.)	
		[11]	[12]
Ti	0,63	0,45	0,46
V	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,3·10 <sup>-2</sup>	1,3·10 <sup>-2</sup>
Cr	7,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	9·10 <sup>-3</sup>
Mn	7,0·10 <sup>-2</sup>	6,7·10 <sup>-2</sup>	8,5·10 <sup>-2</sup>
Ni	5,0·10 <sup>-3</sup>	9,5·10 <sup>-3</sup>	6,8·10 <sup>-3</sup>
Cu	2·10 <sup>-3</sup>	5,7·10 <sup>-3</sup>	4,5·10 <sup>-3</sup>
Zn	5,0·10 <sup>-3</sup>	8·10 <sup>-3</sup>	9,5·10 <sup>-3</sup>
Pb	7,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>
Th	7,0·10 <sup>-2</sup>	1,1·10 <sup>-3</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>
Zr	3,0·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	1,6·10 <sup>-2</sup>
P	6,3·10 <sup>-2</sup>	–	–

С позиций экологической оценки сапонита Варваровского месторождения следует отметить, что микроэлементы Hg, Sb, Tl, Cs, Sn, Cd, Mo, Au, As, Th, U, Hf, Rb, Sr, Ba, La, Ce, W и Se не обнаружены. Марганец, фосфор и титан присутствуют в сапоните на уровне сотых (Mn, P) и десятых (Ti) долей процента.

Как видно, содержание токсичных и радиоактивных элементов в изученной сапонитовой породе не превышает кларковых значений для осадочных пород и сланцев, что указывает на высокую степень экологической чистоты высокодисперсного сапонита, который может быть широко использован в качестве адсорбентов и микроэлементных добавок как биостимулятор роста для минеральной подкормки скота и птицы (производство комбикормов и карбонидных концентратов) в сельском хозяйстве, а также для ухода за животными (подстилки, дезодорирование ферм).

**Таблица 3. Химический состав образцов Варваровского месторождения, % (мас.)**

Образец	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	п.п.п.	H <sub>2</sub> O
Сапонитовый слой	43,60	1,64	13,60	12,72	1,87	0,12	9,70	1,65	0,32	0,95	0,127	0,02	13,46	13,31
Отмученный	45,80	1,61	13,70	12,18	1,80	0,13	9,50	1,70	0,35	1,00	0,11	0,03	13,64	12,51
Анальцим-сапонитовый слой	45,20	1,34	12,80	12,30	1,38	0,18	10,4	1,70	0,18	0,80	0,13	0,04	9,98	10,58

### Выводы

Комплексными методами исследования (РФА, ДТА, атомноабсорбционной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа) изучен качественный и количественный минеральный состав сапонитовой породы Варваровского месторождения.

Установлено, что сапонитовый слой Варваровского месторождения представлен триоктаэдрическим смектитом (сапонитом) и диоктаэдрическим смектитом (монтмориллонитом), содержание которых в породе соответственно 50–60 и до 10 % (мас.). В ассоциации со смектитами присутствуют кальцит, гематит, анальцит, анатаз, кварц, хлорит. Сапонитовая толща на Варваровском месторождении является двухслойной: сапонитовый слой — интервал 20,3–35,8 м; анальцит-сапонитовый слой — 35,8–68,9 м.

Определены химический, микроэлементный составы и обменная емкость катионов сапонита. Установлено, что в сапонитовой породе Варваровского месторождения не наблюдается примесей токсичных и радиоактивных металлов, что указывает на высокую степень экологической чистоты глинистого минерала и определяет широкие перспективы использования сапонита как минерального сырья, обладающего высокими сорбционными свойствами и уникальным положительным воздействием на биологические объекты и окружающую среду.

### Список литературы

1. Грицьк В.Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве УССР : Тез. докл. респ. науч.-техн. совещ.

- (г. Берегово, Закарпатская обл., 20–21 сент. 1987 г.). — Киев, 1987. — С. 38–41.
2. Powder Diffraction File // International Centre for Diffraction Data. — Swartmore, Penselvania, USA, 1977.
  3. Brindlay G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification // London : Miner. soc., 1980. — 495 p.
  4. Васильев Е.К., Васильева Н.П. Рентгенографический определитель карбонатов. — Новосибирск : Наука, 1980. — 143 с.
  5. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. — М. : Наука, 1990. — 214 с.
  6. Косоруков П.А. Влияние бентонитов на структурообразование алюмосиликатных и карбонатно-железистых дисперсных систем : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Киев, 2007. — 20 с.
  7. Марцин И.И., Косоруков П.А., Надел Л.Г. и др. Минеральный состав и свойства бентонита Варваровского месторождения // Укр. хім. журн. — 2006. — Т. 72, № 5. — С. 36–41.
  8. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / Под ред. В.А.Франк-Каменецкого. — Л. : Недра, 1983. — 359 с.
  9. Blazek A. Thermal analysis. — London; New York, 1973. — 286 p.
  10. Иванова В.П., Касатор Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. — Л. : Недра, 1974. — 399 с.
  11. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. — 1956. — № 1. — С. 3–24.
  12. Turekiana K.K., Wedepohl K.H. Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust // Geol. Soc. Amer. — 1961. — Vol. 72. — P. 175–193.

Поступила в редакцию 03.06.09

## The Investigation of Mineral Composition and Main Properties of Saponite from Varvarovsky Deposit

*Kosorukov P.A.*

*The Institute of Biocolloid Chemistry of NASU, Kiev*

The mineral composition of Varvarovskiy deposit (Khmelnitsky region) saponite rock samples by powder X-ray diffraction, differential-thermal and roentgen fluorescent analysis is investigated. It is established that the main rock-forming mineral is trioctahedral smektite-saponite. The associated mineral is dioctahedral smectite. Saponite depth is two-layered: saponite horizon of 20,3–35,8 m (50–70 wt. % saponite), analtsim-saponite horizon of 35,8–68,9 m (40–60 wt. % saponite and 20–35 wt. % analtsim). The chemical and microelemental composition of average rock and saponite cation exchange capacity are determined.

**Key words:** saponite rock, analtsim, smektite, mineral composition, cation exchange capacity.

Received June 3, 2009