

*На правах рукописи*

*Белоусов*

**Белоусов Петр Евгеньевич**

**ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ, МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И  
ГЕНЕЗИС ТИХМЕНЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕНТОНИТА  
(О-В САХАЛИН).**

**Специальность 25.00.11 – Геология, поиски и разведка твердых  
полезных ископаемых; минерагения**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

31 ОКТ 2013



**005536307**

**Москва - 2013**

Работа выполнена в лаборатории геологии рудных месторождений (группа неметаллических полезных ископаемых) института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), а также на кафедре месторождений полезных ископаемых и их разведки им. В.М. Крейтера инженерного факультета РУДН.

Научный  
руководитель: Доктор геолого-минералогических наук,  
ведущий научный сотрудник ИГЕМ РАН  
**Наседкин Василий Викторович**

Официальные  
оппоненты: Доктор геолого-минералогических наук, ведущий  
научный сотрудник ГИН РАН  
**Петрова Вера Валерьевна**


Кандидат геолого-минералогических наук,  
геологический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,  
доцент кафедры геологии, геохимии и экономики  
полезных ископаемых  
**Бурмистров Алексей Алексеевич**

Ведущая  
организация: **ООО «Компания бетонит», г. Москва**

Защита диссертации состоится «21» ноября 2013г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д.212.203.25 при РУДН по адресу: г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3, ауд. 440 (5 этаж).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РУДН по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6.

Автореферат разослан «    » октября 2013г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  Е.В. Карелина

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность**

В настоящее время бентонит пользуется большим спросом и используется при производстве эффективных адсорбентов, литейных форм в машиностроении, железорудных окатышей в черной металлургии, при производстве буровых растворов различного назначения, создании экологических барьеров для охраны окружающей среды и др. Рост потребления бентонитовой глины отчетливо набирает темп в производстве органоглин для пластмасс, различного рода упаковочных материалов, строительных конструкций и т.д.

В мировой практике к бентонитам принято относить тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70% из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонtronита, сапонита и гекторита), которые обладают высокой связующей способностью, термической устойчивостью, а также адсорбционной и каталитической активностью.

Однако в России неизвестно ни одного месторождения высококачественных натриевых бентонитовых глин, по своим свойствам и качеству отвечающих требованиям большинства видов современного производства. В связи с этим, данное сырье импортируется из-за границы. Таким образом, расширение минерально-сырьевой базы бентонитовых глин России является актуальной проблемой.

Первые образцы бентонитов Тихменевского месторождения были изучены еще в 50-х годах прошлого века В.П. Петровым (ИГЕМ РАН), но, несмотря на это, добыча в промышленных масштабах до сих пор не велась. Тихменевское месторождение является уникальным не только с промышленной точки зрения, но и с научной. Образовавшись в результате гидратации кислых вулканических туфов, оно представляет собой перспективный источник высококачественного сырья, с высоким содержанием монтмориллонита и специфическими кристаллохимическими свойствами. Отличительной чертой Тихменевского месторождения является развитие так называемых бентонитовых «гелей» по типу Асканского (Грузия) и Вайомингского (США) месторождений. В природе они встречается крайне редко.

Помимо этого Тихменевское месторождение является наглядным примером влияния органического и биокостного мира на формирование рудных месторождений. В данной работе впервые рассматривается влияние органического вещества, источником которого служат угленосные толщи, на формирование бентонитовых залежей Тихменевского месторождения.

### **Цель и задачи работы.**

Целью данной работы являлось изучение геологического строения, минерального состава и генетических особенностей Тихменевского месторождения бентонитов.

Основными задачами являлось изучение условий образования бентонитов, выявление причин неоднородности бентонитов по катионному составу и выделение перспективных участков пластов.

В связи с проектом Министерства образования и науки РФ (ГК №16.523.11.3006) также стояла задача в разработке технологии получения органомодифицированных глин для производства нанокomпозитов.

#### **Личный вклад автора, методы исследования и фактический материал.**

Материал, на основе которого была написана данная диссертация, получен автором в результате полевых работ в 2012 году на о-ве Сахалин. Автором было изучено геологическое строение месторождения и проведено опробование пластов бентонита. Для всех образцов были проведены минералогические, петрографические, петрохимические и технологические исследования. Были получены результаты рентгенофлуоресцентного (30 обр.) и термического (110 шт.) анализов (ИГЕМ РАН), рентгенофазового анализа (190 шт.) (ГИН РАН), инфракрасной спектроскопии (27 шт.) (ИНЭОСТ РАН). Автором были получены микрофотографии шлифов и порошковых препаратов (более 100 шт.), изучены электронно-микроскопические снимки (107 шт.), сделанные в НИЦ «Курчатовский институт», определена катионообменная емкость образцов (8 шт.). Были собраны и обобщены имеющиеся фондовые и опубликованные материалы по Тихменевскому месторождению и его району.

Автор принимал непосредственное участие в разработке технологии органомодификации бентонита (более 200 опытов) и исследовании реологических свойства бентонитов (158 опытов).

#### **Научная новизна.**

На основании структурно-вещественных признаков выделена новая формация бентонитовых глин, залегающих в угленосных отложениях. Обоснована парагенетическая связь между угленосными толщами, бентонитами, туфоженным материалом и органическим веществом.

Выявлены генетические особенности образования бентонитов Тихменевского месторождения, восстановлены условия и стадии их образования.

В процессе изучения глин была обнаружена частичная природная органомодификация бентонита. Впервые для Тихменевского месторождения было изучено влияние органической компоненты на качество глин, выявлен ее состав и источник.

#### **Практическое значение.**

Основным практическим вкладом является разработка технологии искусственной органомодификации бентонитовых глин для производства нанокomпозитов. Разработанная технология прошла испытания в НИЦ «Курчатовский институт» и применена на практике в ЗАО «Метаклэй».

Даны рекомендации на возможность использования бентонитов Тихменевского месторождения для производства буровых растворов и литейных форм.

Разработаны критерии выделения 3-х разновидностей бентонитов, которые необходимо учитывать при освоении месторождения.

#### **Апробация работы.**

Полученные результаты исследований были представлены и докладывались: на 7-м Российском семинаре «Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии» в ВИМСе (Москва, 2012), на 2-й научной молодежной школе с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования» в ИГЕМе (Москва, 2012), на 2-м Российском рабочем совещании «Глины и глинистые минералы» (Пушино, 2012), на 4-м Российском совещании по органической минералогии с международным участием (Черноголовка, 2013), а также на заседаниях лаборатории рудных полезных ископаемых в ИГЕМ РАН.

Материалы диссертации отражены в шести статьях, две из которых опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Общий объем работы составляет 153 страницы текста, содержит 82 рисунков и 18 таблиц. Список литературы включает 105 источников.

#### **Благодарности.**

Автор работы выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, д.г.-м.н. В.В. Наседкину за чуткое руководство и помощь в подготовке диссертации, руководству ООО «САХАЛИНУГОЛЬ» в лице А.М. Меренкова за помощь в организации полевых работ, к.г.-м.н. Н.М. Боевой за помощь в термических методах исследования, а также заведующему кафедрой МПИ твердых полезных ископаемых РУДН д.г.-м.н., В.В. Дьяконову, к.г.н. Г.Н. Колосовой, заведующему лабораторией рудных месторождений ИГЕМ РАН член-корр. РАН Ю.Г. Сафонову, д.г.-м.н. И.В. Викентьеву за ценные замечания и всестороннюю поддержку.

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. ГК №16.523.11.3006 (руководитель проекта В.В. Наседкин).*

#### **Основные защищаемые положения.**

*Положение 1. Тихменевское месторождение бентонитов относится к особому формационно-генетическому типу месторождений, залегающих среди угленосных и вулканогенных пород. Оно образовалось в результате постседиментационной гидратации вулканического стекла риолитового и дацитового составов. Гидратация первичного стекла происходила в слабощелочных условиях в опресненных лагунах, либо приморских зонах.*

Тихменевское месторождение бентонитовых глин находится в 1,5 км к западу от пос. Тихменево (Поронайский район) и приурочено к угленосным отложениям верхнедуйской свиты.

В структурном отношении месторождение приурочено к юго-западной части Тихменевской брахисинклинали, протягивающейся более чем на 9 км в субмеридиональном направлении от р.Малая Тихменевка на юге, до р.Леонидовка на севере. Ширина складки от 3 до 5 км. Глубина погружения шарнира складки по подошве верхнедуйской свиты 1600-1700 м. (Лапшин, 2001). Брахисинклиналь осложнена мелкими складками более высоких порядков и серией разрывных нарушений.

На территории месторождения на поверхность выходят только нормально-осадочные, вулканогенно-осадочные и вулканогенные образования мелового, палеогенового и неогенового возрастов, перекрытые чехлом рыхлых четвертичных отложений. Непосредственно в районе месторождения распространены продуктивные неогеновые отложения верхнедуйской свиты (рис. 1а), залегающие на подстилающих палеоген-неогеновых образованиях (гастелловская, холмская и чеховская свиты) и перекрытые морскими осадками сертунайской, курасийской и маруямской свит неогенового возраста (Борячок, 2011).

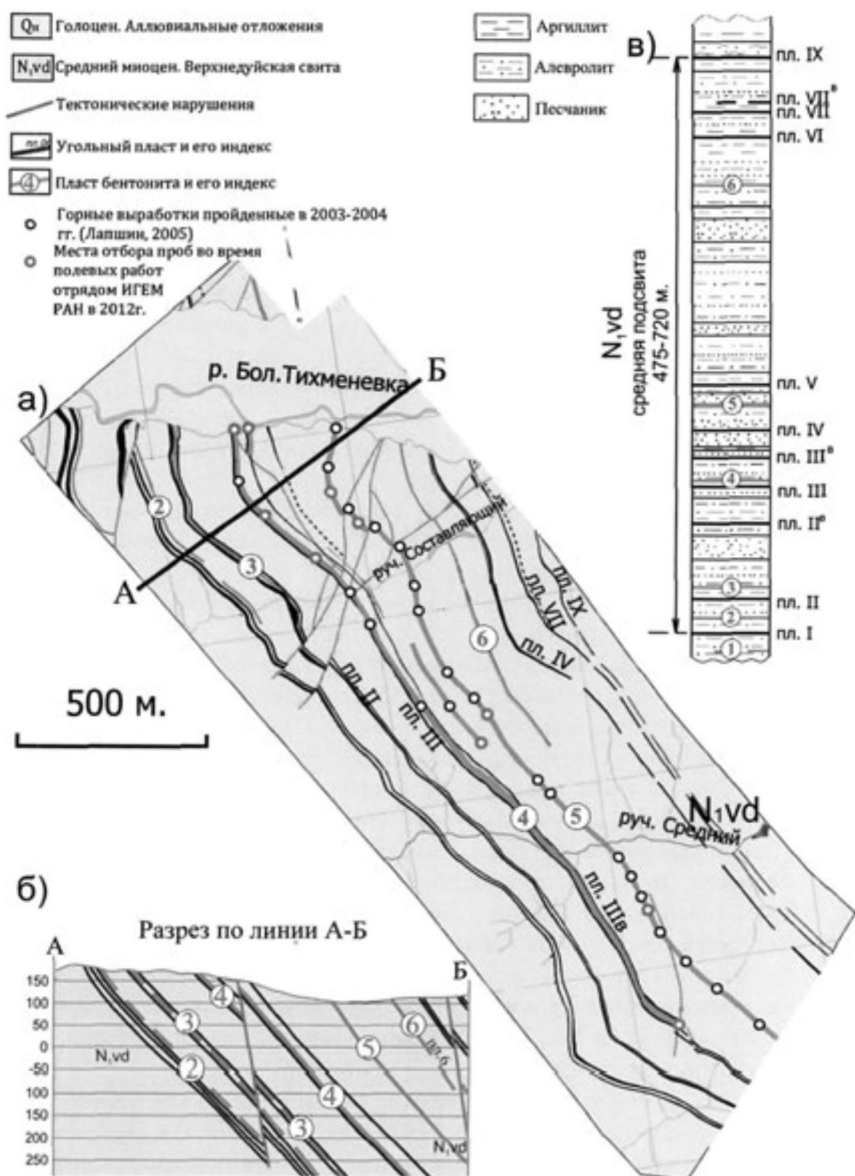
В пределах месторождения отложения верхнедуйской свиты ( $N_{1vd}$ ) разделяются на 3 подсвиты – нижнюю, среднюю и верхнюю (на рис. 1а,б свита показана нерасчлененной).

*Отложения нижней подсвиты* на контакте с холмской свитой состоят из гравелитов, конгломератов, сменяющихся в верхней части мелко- и среднезернистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами с тонкими прослойками угля и углистого аргиллита, туфов, туфогенных аргиллитов. Мощность подсвиты 150 м.

*Средняя подсвита* является существенно углистой и содержит 11 угольных пластов. Вмещающие породы представлены преимущественно аргиллитами, алевролитами, мелко- и среднезернистыми песчаниками. В нижней половине подсвиты встречаются пласты туфов, монтмориллонитизированных до бентонитовых глин. Мощность верхней подсвиты возрастает в северо-западном направлении от 475 до 720 м, при среднем ее значении 575 м (рис. 1в).

*Разрез верхней подсвиты* верхнедуйской свиты представлен преимущественно темно-серыми алевролитами с прослойками аргиллитов и песчаников. Мощность подсвиты около 240 м (Лапшин, 2011).

Таким образом, среди туфо-терригенных отложений верхнедуйской свиты выявлено и изучено 6 бентонитовых пластов различной протяженности,



**Рис. 1** Схема геологического строения Тихменевского месторождения, (Лапшин, 2005ф; Борячок, 2011ф, с добавлениями Белоусова П.Е.): а) – геологическая карта; б) – геологический разрез; в) – стратиграфическая колонка верхнедудуйской свиты, средняя подсвита (западное крыло Тихменевского месторождения).

переслаивающихся с пластами угля. Пласты бентонита имеют мощность от 0,5 до 13 м. Залегание крутое (от 30 до 80°), протяженность пластов достигает 3 км (рис. 1а) (Меренков, 2002; Сабитов, 2007). Наиболее мощные пласты бентонитовых глин отмечаются в подошве и кровле угольных пластов III, III<sup>в</sup> (пласт бентонита 4), а также в центральной части разреза между угольными пластами V и VI (пласт бентонита 5). Поскольку пласты бентонита 4 и 5 представляют основной промышленный интерес, они были изучены и опробованы автором диссертации во время полевых работ в 2012 г.

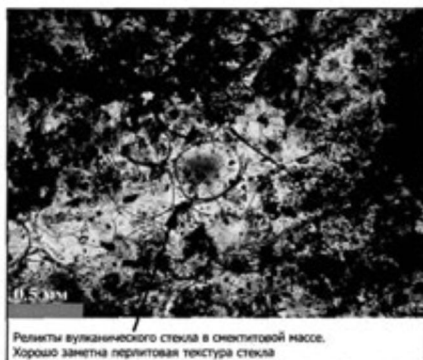
Проведенные исследования шлифов и минерального состава образцов глин указывают на вулканогенно-осадочный генезис бентонитов Тихменевского месторождения, о чем свидетельствуют реликты вулканических стекол с перлитовой структурой, по которым развивается смектит (рис. 2), а также присутствие во всех пробах кристобалита, который является продуктом разложения вулканического стекла (рис. 3) (вулканическое стекло → смектит + кристобалит).

В шлифах Тихменевских бентонитов наблюдаются все стадии замещения вулканического стекла, начиная от редких чешуек стекла до полностью монтмориллонитизированной породы.

В результате вхождения в структуру стекла большого количества воды, происходила гидратация и девитрификация, по трещинам начинал образовываться смектит. Процессы гидратации и разложения происходили в слабощелочных условиях. Температуры не превышали 30-60°C. На рисунке 11 можно заметить, что изменение качества бентонита в основном связано с тектоническими нарушениями, реками и ручьями, которые протекают по разломам, в связи с чем можно предположить, что причиной неоднородности бентонитов по катионообменному составу являлись гипергенные процессы и пострудная тектоника. Накопление пирокластического материала и образование залежей бентонита происходило в опресненных прибрежных лагунах, либо мелководных приморских зонах в миоцен-плиоцене. Пирокластика была представлена в основном пористым стеклом риолитового и дацитового состава, о чем свидетельствуют геологические данные о миоценовом вулканизме, анализ реликтов стекла в бентонитах и диаграмма Винчестера и Флойда, на которой по соотношению Zr/Ti и Nb/Y был восстановлен состав материнского вещества – риолиты и риолит-дациты.

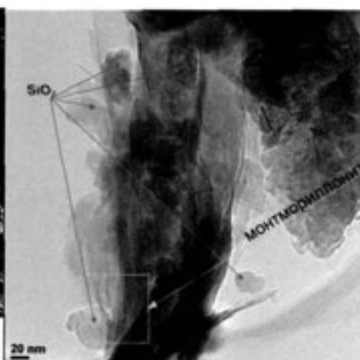
Изучив закономерности образования бентонитовых глин среди угленосных отложений, а также их структурно-вещественные признаки, удалось выделить отдельную формацию бентонитов – бентонитовые глины, залегающие в угленосных отложениях. Наблюдается парагенетическая связь между угленосными толщами, бентонитами, туфогенным материалом и органическим веществом.





Реликты вулканического стекла в смектитовой массе. Хорошо заметна перлитовая текстура стекла

**Рис. 2** Фотография шлифа в проходящем свете (обр. 201/4).



**Рис. 3** Ассоциация монтмориллонита и кристобаллита (обр. 202/1 в ПЭМ).

Главными признаками служат их пространственная ритмичность залегания, а также высокое содержание и качество монтмориллонита. Необходимо сказать, что Тихменевское месторождение бентонитов в угленосных толщах является не единственным месторождением подобного типа. Нами также исследовалось Аккалканское месторождение натриевых смектитов в Южном Казахстане, залегающее в угленосных толщах. По литературным данным были оценены месторождения бентонитов в нижнепермских угленосных отложениях балахонской серии Кузбасса, комовые глины Великобритании эоценового и олигоценевого возраста, залегающие совместно с угольными пластами, бентониты Жероно-Зелиндинской угленосной площади (Тунгусская синеклиза) катской свиты среднего карбона и др.

Связь между бентонитовыми глинами и угленосными отложениями можно объяснить тем, что одной из отличительных черт ископаемых углей является их разнообразная фациальность, определяющаяся набором генетических типов осадков, включая вулканогенные и вулканогенно-осадочные. Помимо этого бентонитовые глины, как и ископаемые угли, имеют схожие условия осадконакопления: континентальные (речные, болотно-озерные) и морские (прибрежные мелководные зоны, лагуны, заливы).

*Положение 2. В стадию диагенеза на свойства бентонитов оказало влияние органическое вещество, источником которого являются угольные пласты. В структуре бентонита методами инфракрасной спектроскопии и термического анализа были зафиксированы группы  $\text{C-H}$ , карбоновые кислоты и аминокислоты.*

На конечной стадии образования на бентониты оказали влияние процессы разложения органического вещества в бурогольных пластах и других растительных остатков, которые были погребены вулканокластическим материалом. Насыщенный разнообразными соединениями органический коллоид, по многочисленным крупным и мелким тектоническим нарушениям,

проникал в уже сформировавшиеся пласти бентонитов и частично замещал межплоскостные катионы в монтмориллоните. Происходила природная органомодификация монтмориллонитовой глины.

Основными методами определения органической составляющей в межплоскостном расстоянии были инфракрасная спектроскопия и термический анализ.

На инфракрасной спектроскопии органическая составляющая выражена полосами в области  $2820-2975\text{ см}^{-1}$ , обусловленными валентными колебаниями  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{CHO}$  групп. Полосы в области  $1750-1700\text{ см}^{-1}$ , характерны карбоновым кислотам ( $\text{C}=\text{O}$ ) и аминокислотам ( $\text{COOH}$ ) соответственно. Пики в районе  $1260-1180\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о присутствии фенолов (рис. 4).

Термические исследования проводились двумя способами – на приборе ДСК в атмосфере аргона и на дериватографе в атмосфере воздуха. Органическое вещество, находящееся в межслоевом пространстве глины, выгорает постепенно, в несколько этапов. Полное удаление органики происходит при достаточно высоких температурах, которые могут достигать  $600-700^\circ\text{C}$ . Это связано с тем, что органическая молекула может входить в структуру глины более глубоко, образуя связи с  $\text{OH}$  группировками в октаэдрическом слое.

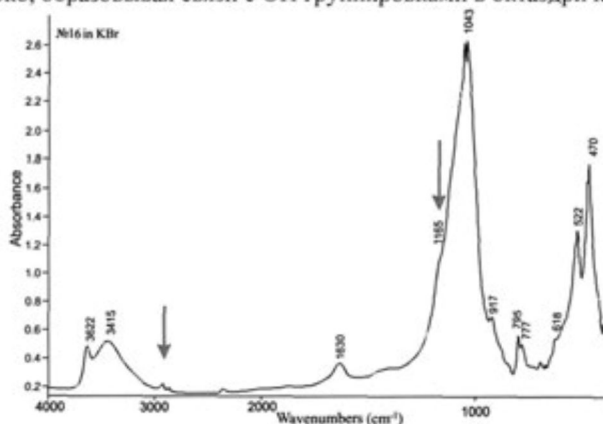
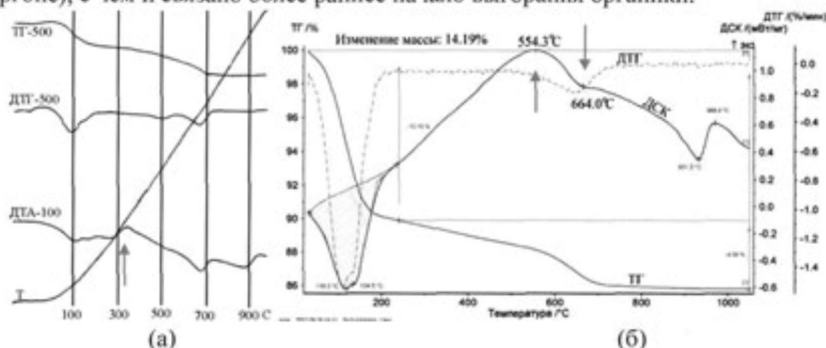


Рис. 4 Инфракрасные спектры монтмориллонита (обр. 201/3). Запрессовка в  $\text{KBr}$ .

Таким образом на кривых ДСК (атмосфера аргона) второй эндотермический эффект в области  $650-700^\circ\text{C}$  выражен не столь отчетливо, несмотря на высокое содержание монтмориллонита и его высокое качество. Напротив, предшествующий ему эндотермический эффект в районе  $550^\circ\text{C}$  проявляется сильнее (рис. 5 б). Это явление связано с наложением эндотермического пика органики на второй экзотермический эффект глины.

Однако на дериватографе (атмосфера воздуха) можно наблюдать и более ранние экзотермические пики в области  $300-350^\circ\text{C}$  (рис. 5 а). Их отсутствие на приборе ДСК связано с разной атмосферой съемки образцов. Кривые,

полученные на дериватографе, снимались в атмосфере воздуха (на ДСК – в аргоне), с чем и связано более раннее начало выгорания органики.



**Рис. 5** Термические кривые монтмориллонитов Тихменевского месторождения (красным выделены пики, отвечающие за выгорание органики):  
(а) – дериватограф (образец 201/3); (б) – ДСК (образец 1/1).

Влияние органической компоненты на бентонитовые глины выражено в повышенной гидрофобности образцов. Обладая повышенным содержанием монтмориллонита, некоторые образцы практически не разбухают в воде, обладая низкими реологическими свойствами.

Таким образом были выделены следующие стадии формирования месторождения.

*Первая стадия.* Накопление пирокластического материала в сильно опресненных лагунах, либо мелководных приморских зонах и образование залежей в миоцен-плиocene. Пирокласты были представлены в основном пористым стеклом риолитового и дацитового состава.

*Вторая стадия.* Гидратация и разложение вулканического стекла. Структура стекла разрушается за счет вхождения в его состав большого количества воды. Происходит девитрификация и по трещинам начинает образовываться смектит. Об этом свидетельствуют обнаруженные в шлифах реликты с перлитовой структурой, по которым развивается монтмориллонит, и присутствие кристобалита, образованного из избытка кремнезема. Процессы гидратации и разложения происходили в слабощелочных условиях указанных водоемов. Температуры не превышали 30-60°C. В ходе изменения вулканического стекла распределение щелочей в глинистых минералах монтмориллонитового типа происходило сравнительно равномерно. Причиной неоднородности бентонитов по катионообменному составу являются экзогенные процессы и пострудная тектоника.

*Третья стадия.* На процессы формирования и последующего изменения глинистых минералов оказали влияние процессы разложения органического вещества в бурогольных пластах и других растительных остатков, которые были погребены вулканокластическим материалом. Органический коллоид,

насыщенный разнообразными соединениями по многочисленным крупным и мелким тектоническим нарушениям, проникал в уже сформировавшиеся пласты бентонитов и частично замещал межплоскостные катионы в монтмориллоните. Происходила природная органомодификация монтмориллонитовой глины.

*Положение 3. Бентонитовые глины Тихменевского месторождения делятся на бентонитовые гели, бентониты с переменным катионообменным составом и бентонитоподобные глины. Бентонитовые гели содержат более 90% смектита, состоят из частиц менее 1 мкм и обладают высокими реологическими свойствами без дополнительной активации. Бентониты с переменным катионообменным составом содержат 70-90% смектита, состоят из частиц крупнее 1 мкм и проявляют свои реологические свойства только после активации. Бентонитоподобные глины содержат менее 70% смектита и слабо проявляют реологические свойства даже после активации.*

Основываясь на результатах исследований образцов, полученных во время полевых работ (30 обр.) и анализа фондового материала (20 обр.), на основании минерального состава, дисперсности и реологических свойств были разработаны критерии разделения бентонитов Тихменевского месторождения на группы (Табл. 1). Выделяются бентонитовые гели, бентониты с переменным катионообменным составом и бентонитоподобные глины.

Отличительной чертой Тихменевского месторождения являются бентонитовые гели. В природе это явление встречается крайне редко и представляет собой особый интерес, как с научной, так и с практической точки зрения. Они представляют собой глины серовато-белого цвета с однородной, восковидной структурой.

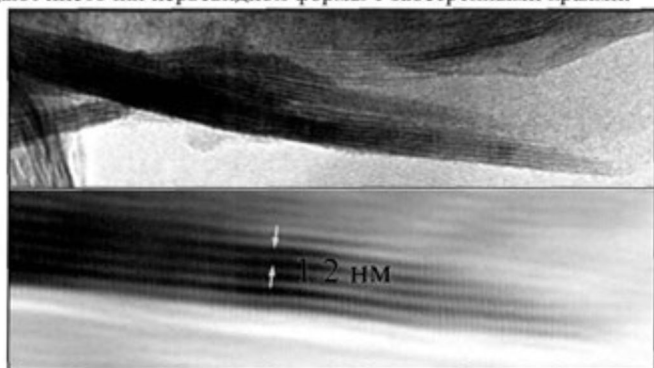
Стоит отметить, что термин «гели» принято использовать специалистами, изучающими бентониты, несмотря на то, что он не совсем отвечает определению «гели» в физико-химическом отношении. Этот термин является технологическим.

По минеральному составу гели состоят на 90-97% из смектита. Минеральные примеси составляют 3-10%: кристобалит, кварц, единичные зерна полевого шпата и карбоната. Смектит, в свою очередь, представлен натриевым и кальциево-магнезиальным монтмориллонитом.

Для более детального изучения строения и структуры монтмориллонита, были сделаны снимки (более 100 шт.) на микроскопе высокого разрешения. Снимки являются уникальными, так как благодаря большому увеличению, они позволяют рассмотреть строение кристаллической решетки монтмориллонита, размеры которой не превышают 10-15 ангстрем и изучить ее кристаллохимические особенности.

Снимки, полученные на электронном микроскопе, свидетельствуют о том, что гели состоят из частиц мельче 1 мкм. Каждая частица, в свою очередь, состоит из своеобразных листочков длиной до 100-150 нм, толщина листочков

соответствует примерно 5-6 кристаллическим слоям (рис. 6). Морфологически преобладают листочки перьевидной формы с заостренными краями.



**Рис. 6** Изображение кристаллической решетки монтмориллонита под микроскопом высокого разрешения (обр. 3/1).

Для гелей характерно повышенное содержание  $\text{SiO}_2$  – 65-70%, а также  $\text{MgO}$  – 2-2.5% и пониженное количество красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ). Содержание оксидов щелочных ( $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ) и щелочноземельных ( $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ ) элементов изменчиво. Оно колеблется в пределах 0.5 – 3.5%

Термические исследования свидетельствуют о высокой термостойкости гелей (второй эндозффект равен 685-690°C) (рис. 7) и пригодности использования в качестве связующего вещества для получения высококачественных формовочных смесей.

Инфракрасные спектры гелей характерны для бентонитов. Наблюдается присутствие значительного количества молекулярной воды ( $3400, 1640 \text{ см}^{-1}$ ) и гидроксила ( $3620 \text{ см}^{-1}$ ).

По реологическим свойствам бентонитовые гели сильно выделяются, имея показатели пластической вязкости выше 13 Па·с и динамическое сопротивление сдвига более 14 дПа без какой либо дополнительной активации кальцинированной содой или полимерами.

Высокие реологические показатели бентонитов связаны в первую очередь с образованием внутренней структуры. Между глинистыми пакетами устанавливается статическое напряжение, образуя трехмерную связь, и происходит их гелификация.

Стоит отметить, что все выходы гелиевидных бентонитов тяготеют к руслам рек и ручьев, что и является, по-видимому, основной причиной образования гелей, причем натриевые их разновидности приурочены к проточным водам (реки, ручьи).

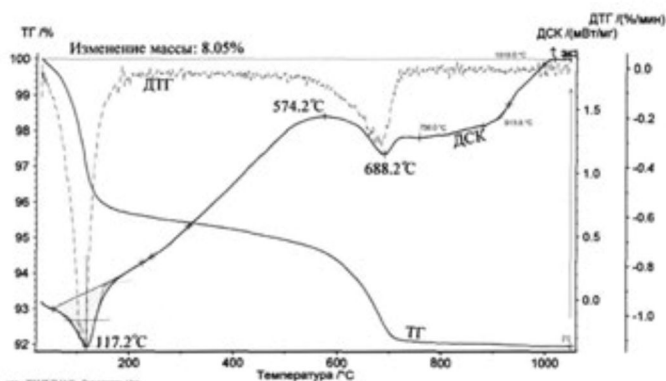


Рис. 7 Термические кривые пробы 6/1, полученные на ДСК.

Бентониты с переменным катионообменным составом по минеральному составу состоят на 70-90% из смектита.

Характерной особенностью бентонитов данного типа является высокое содержание монтмориллонита и непостоянный состав обменных катионов как между пластами, так и в пределах одного пласта по простиранию. Смектит представлен как натриевой, так и кальциево-магнизиальной разновидностью (рис. 8).

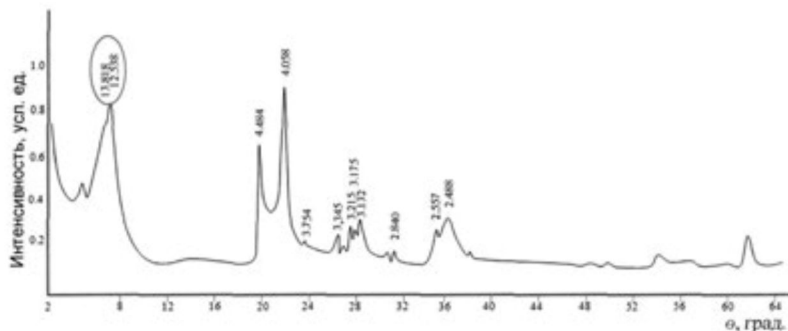
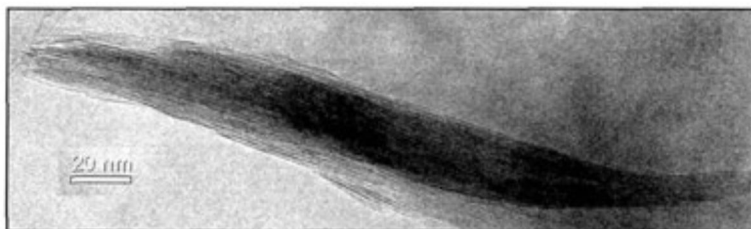


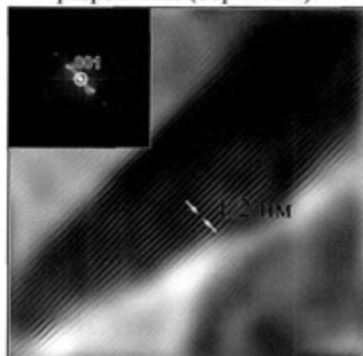
Рис. 8 Рентенограммы пробы 2/1. Красным отмечены базальные отражения монтмориллонита в плоскости d(001).

Минералы примеси представлены кварцем, кристобалитом, калиево-натриевым полевым шпатом, остатками разложившихся растений, а также единичными зернами карбонатов и угля.

Пробы в основном состоят из частиц размером более 1 мкм (рис. 9). Для всех проб характерно отсутствие смешаннослойной фазы иллит-смектит. Из отрицательных факторов можно отметить изгибы слоев, местами в образцах нарушена плотная упаковка слоев: присутствуют микросбросы и разрывы (рис. 10).



**Рис. 9** Частица монтмориллонита под электронным микроскопом высокого разрешения (обр. 201/1).



**Рис. 10** Изображение кристаллической решетки монтмориллонита и спектры Фурье. В кристаллической решетке наблюдаются дефекты слоев (обр. 202/2).

По содержанию глинозема глины следует относить к типу полуокислых. Содержание  $Al_2O_3$ , в большинстве своем, находится в пределах от 14 до 28%. Суммарное содержание красящих окислов ( $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ ) в бентонитах колеблется от 1.7 до 4.5%. Содержание вредных примесей в виде серы по всем пробам относительно невысокое, и в большинстве случаев не превышает 0.02%. Содержания оксидов щелочных ( $K_2O$  и  $Na_2O$ ) и щелочноземельных ( $CaO$  и  $MgO$ ) элементов изменчиво. Оно колеблется в пределах 0.2 – 2.5%. Для бентонитов данной группы отчетливо наблюдается повышенное содержание  $MgO$ . Низкое содержание  $K_2O$  связано с отсутствием иллита.

По результатам термических исследований бентониты с переменным катионообменным составом также обладают высокой термостойкостью (второй эндозффект равен 660-690°C).

Инфракрасные спектры являются характерными для бентонитов и не имеют принципиальных различий с бентонитовыми гелями.

Реологические свойства бентонитов с переменным катионным составом отличаются низкими показателями, однако, после активации кальцинированной содой и магнезией, а также специальными полимерами, они резко повышают

свои показатели и вполне могут использоваться для производства буровых растворов.

К третьей группе относятся бентонитоподобные глины. Для данной группы характерны однородные текстуры и серовато-коричневый цвет.

Основной отличительной чертой бентонитоподобных глин является низкое содержание монтмориллонита (40-70%), высокое содержание кварцевого песка, полевого шпата, кристобалита, каолинита и карбоната. Также характерна довольно большая примесь иллита.

Химический состав данной группы отличает повышенное содержание оксида калия, что объясняется присутствием смешанослойной иллит-сметкитовой фазы, а также повышенное содержание красящих оксидов  $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$  (2.5-5.8%).

Термические исследования подтверждают плохое качество бентонитов.

Второй эндотермический эффект в большинстве проб либо занижен (490-510°C), либо отсутствует, что говорит о низком содержании монтмориллонита.

Бентонитоподобные глины слабо проявляют реологические свойства даже после активации кальцинированной содой, магниезией и полимерами.

Таким образом, были разработаны критерии выделения трех разновидностей бентонитов (табл. 1). Бентонитовые гели содержат более 90% монтмориллонита, размер глинистых агрегатов в большинстве случаев не превышает 1 мкм, и имеют высокие реологические показатели: пластическую вязкость более 5 Па·с и динамическое сопротивление сдвигу более 15 дПа. Бентонитовые глины с переменным катионным составом содержат 70-90% монтмориллонита, размер глинистых агрегатов в основном более 1 мкм, а реологические свойства проявляются только после специальной активации кальцинированной содой и полимерами. Бентонитоподобные глины содержат менее 70% монтмориллонита и слабо проявляют свои реологические свойства даже после активации.

Таблица 1

Критерии разделения бентонитов Тихменевского месторождения на группы

	Бентонитовые гели	Бентониты с переменным катионообменным составом	Бентонитоподобные глины
Содержание монтмориллонита, %	> 90	75-90	40-70
Дисперсность, мкм	< 1	> 1	> 1
Пластическая вязкость, Па·с	> 5	< 5	< 5
Динамическое сопротивление сдвига, дПа	> 14, 8	< 14, 8	< 14, 8



С целью выделения перспективных участков, 4-й и 5-й пласты бентонитов были выделены в соответствии с предложенной классификацией (рис. 11). Наибольшее распространение имеют бентониты с переменным катионообменным составом. На втором месте по распространенности находятся бентонитоподобные глины. Наименьшее распространение имеют бентонитовые гели. Добыча бентонитовых гелей и бентонитов с переменным катионообменным составом предполагается валовым способом. Усредненная проба содержит 70-95% монтмориллонита и может быть использована в промышленных целях без обогащения.



Рис. 11 Отрывок геологической карты со схемой распределения трех типов бентонитов по пластам 4 и 5. Основные условные обозначения см. рис. 1.

*Положение 4. На основе бентонитов Тихменевского месторождения удалось синтезировать специальные органослоистые материалы различного назначения. Также получены буровые растворы с различными технологическими характеристиками и проведены исследования на возможность использования бентонитов в формовочном производстве.*

С целью всестороннего исследования бентонитовых глин Тихменевского месторождения был проведен ряд исследований технологических свойств для разных отраслей промышленности. По договору с Министерством образования и науки РФ (ГК №16.523.11.3006) (руководитель работ В.В. Наседкин) была разработана технология получения органомодифицированного бентонита.

Также проведены исследования на предмет пригодности данных бентонитов для производства буровых растворов и использования в литейной промышленности.

Органобентонит является продуктом взаимодействия монтмориллонита с поверхностно-активным веществом (ПАВ). Всего лишь 5-ти процентная добавка органобентонита позволяет уменьшить газопроницаемость, повысить огнестойкость и прочность пластмасс без влияния на их прозрачность. Органическая молекула проникает между слоями глины и замещает катионообменный комплекс, тем самым раздвигая межплоскостное расстояние.

Для придания нанокompозитам высоких физико-механических свойств, необходима хорошая совместимость органического и неорганического компонентов, которые по своей физико-химической природе несовместимы. Модификация поверхности глинистых частиц посредством ПАВ позволяет решить эту проблему.

Группе исследователей ИГЕМ РАН под руководством В.В. Наседкина было поручено разработать технологию подготовки, модификации и контроля качества органо-модифицированных глин. По условиям проекта Министерства образования требовалось найти российское месторождение натриевых бентонитов, а также подобрать подходящий ПАВ отечественного производства.

Кратко рассмотрим разработанную технологию производства органо-модифицированного бентонита.

Комовая глина, разделенная на куски размером до 2-3 см, сушится при 105°C в вентилируемой камере сушильного шкафа. После сушки образцы истирают в шаровой мельнице. Далее молотый материал в виде суспензии пропускается через сито 0,074 мм.

Следующая стадия подготовки сырья включает седиментационный анализ. Суспензия готовится с 6,5% глины. Седиментация производится в дистиллированной воде. После выдержки в течение 72 часов суспензия медленно декантируется (отделение твердой фазы от жидкой). Желательно, чтобы не менее 80% глинистых частиц имели размер не более 1 мкм.

Контроль на присутствие кристаллических зерен осуществлялся путем просмотра препаратов под микроскопом в проходящем свете при соответствующем увеличении. Присутствие кварца, кристобалита, карбоната или других кристаллических фаз однозначно фиксируется по особенностям их двупреломления. В случае наличия кристаллической фазы вся проба бракуется и подвергается дополнительному отмучиванию.

После декантации суспензия подвергается модификации органическими поверхностно-активными веществами в специальном реакторе.

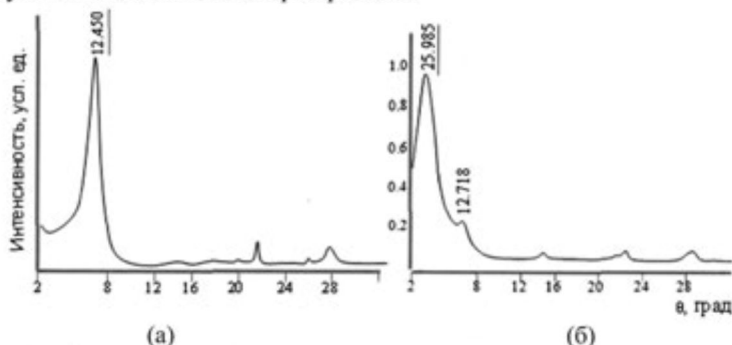
Посредством многочисленных опытов было выведено оптимальное количество ПАВ - 30% от веса натриевого монтмориллонита, находящегося в суспензии.

После приготовления партии органо-модифицированного бентонита происходит его сушка в сушильном или вакуумном шкафу при температуре не более 80°C, помол в шаровой мельнице и проверка качества полученного материала.

Проверка качества играет огромную роль, так как именно от качества органоглины будут зависеть свойства конечного продукта. С этой целью проводится целый ряд исследований, включающих в себя рентгеновский анализ, термический анализ, изучение образца под микроскопом и электронную микроскопию.

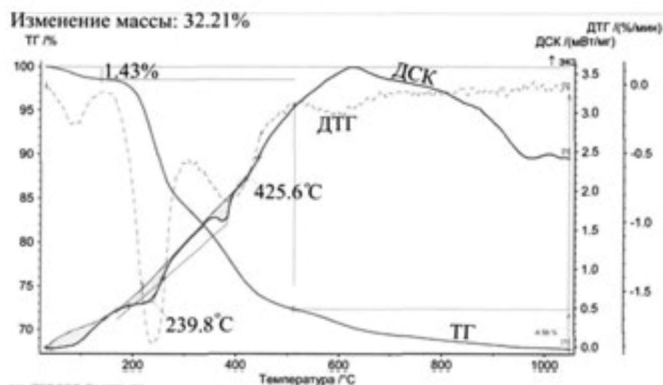
Как видно на рентгеновской дифрактограмме, межплоскостное расстояние слоев монтмориллонита от плоскости d(001) увеличилось с 12,4Å до 25,9Å (рис.

12), что является положительным признаком и указывает на то, что органическая молекула вошла в межслоевое пространство.



**Рис. 12** Дифрактограмма бентонита Тихменевского месторождения (обр. 201/1): (а) – до органомодификации; (б) – после органомодификации (40% Arquad НТВ).

Термический анализ проводится с целью определения количественных характеристик. Интервал в 200-400°C указывает на количество поглощенного ПАВА и на то, что ПАВ именно вошел в межслоевое пространство, а не размазался по поверхности пакетов. Также важной характеристикой является величина потери при прокаливании (рис. 13). После сушки при 80-90°C в органоглине должно быть минимальное содержание молекулярной воды, выделяющейся при дегидратации в интервале 20-150°C, желательнее не более 1,5 %.



**Рис. 13** Термограммы, снятые с образца органоглины (обр. 201/1 + 60% КАТАМИН АБ).

Завершающим этапом проверки качества органоглины служит исследование образца под электронным микроскопом. По результатам данного метода можно судить о размере частиц, нарушениях в структуре слоев органоглины, посторонних примесях.

С целью всестороннего изучения бентонитовых глин Тихменевского месторождения были проведены исследования на предмет их пригодности для производства буровых растворов.

Бентонитовые гели могут быть использованы для производства буровых растворов без дополнительной активации. В соответствии с ТУ 39-01 47001-105-93 бентонитовые гели относятся к маркам ПББ (выход раствора 16-20 м<sup>3</sup>/т) и ПБВ (выход раствора 12-16 м<sup>3</sup>/т) соответственно. Бентониты с переменным катионообменным составом можно отнести к марке ПББ, а после добавления полимеров - к марке ПБА (выход раствора >20 м<sup>3</sup>/т).

Для всех слоев глины пласта №5 были проведены физико-механические исследования, позволяющие судить о пригодности сырья для использования в формовочной промышленности. По пределу прочности при сжатии во влажном состоянии бентониты из канавы 201 можно разделить на прочные, среднеч прочные и малоч прочные. По пределу прочности на разрыв в зоне конденсации влаги бентониты можно отнести к связующим глинам. Что касается термической устойчивости, бентониты с переменным катионообменным составом можно отнести к высокоустойчивым и среднеустойчивым глинам. Данный тип можно отнести к сырью, отвечающему требованиям для формовочных бентонитов (ГОСТ 28177-89) марки П2Т<sub>1</sub> и к марке СЗТ<sub>1</sub>.

### **Заключение**

1. Проведенные исследования глин указывают на вулканогенно-осадочный генезис бентонитов Тихменевского месторождения.

Накопление пирокластического материала и образование залежей бентонита происходило в сильно опресненных лагунах, либо мелководных приморских зонах в миоцен-плиоцене. Пирокласты были представлены в основном пористым стеклом риолитового и дацитового составов. Процессы гидратации и разложения происходили в слабощелочных условиях. Температуры не превышали 30-60°C. Причиной неоднородности бентонитов по катионообменному составу являлись гипергенные процессы, пострудная тектоника и поверхностные воды.

2. На основании структурно-вещественных признаков выделена новая формация бентонитовых глин, залегающих в угленосных отложениях. Наблюдается парагенетическая связь между угленосными толщами, бентонитами, туфоженным материалом и органическим веществом.

3. В процессе изучения глин была обнаружена частичная природная органомодификация бентонита. Проведенный комплекс термических исследований (экзотермический эффект в интервале 250-400°C на дериватографе и 500-550°C на приборе ДСК) и инфракрасной спектроскопии (полосы в районе 2800-3000, 1700-1750 см<sup>-1</sup>) подтверждает присутствие органического вещества, представленного группами СН<sub>n</sub>, карбоновыми кислотами, аминокислотами и фенолами в межплоскостном пространстве монтмориллонита.

4. По минеральному составу, дисперсности глинистых частиц и реологическим свойствам бентониты Тихменевского месторождения были разделены на 3 группы: бентонитовые гели, бентониты с переменным катионообменным составом и бентонитоподобные глины. Были выделены перспективные участки.

5. На основе бентонитов Тихменевского месторождения были синтезированы специальные органослоистые материалы различного назначения. Была разработана технология органомодификации и контроля качества органоглин, подобран ПАВ.

6. Проведен ряд исследований на предмет пригодности использования бентонитов для производства буровых растворов и литейных форм: бентонитовые гели и бентониты с переменным катионообменным составом отвечают требованиям для формовочных бентонитов различных марок.

#### **Публикации по теме диссертации:**

##### **Публикации в журналах перечня ВАК:**

1. **Белоусов П.Е.** Сравнительная характеристика месторождений высококачественных бентонитов России и некоторых зарубежных стран // Вестник Российского Университета Дружбы Народов. Серия: инженерные исследования. 2013. №2. С. 55-61.
2. Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., **Белоусов П.Е.**, Демиденко К.В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин // Российские нанотехнологии. 2013. №3-4. С. 54-57.

##### **Публикации в других изданиях:**

3. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., **Белоусов П.Е.**, Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. №3. С. 1-19. [http://www.actualresearch.ru/nn/2012\\_3/Article/geo/nasedkin20123.htm](http://www.actualresearch.ru/nn/2012_3/Article/geo/nasedkin20123.htm)
4. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., **Белоусов П.Е.**, Иванов Е.И., Самусева Н.К. Опыт получения органоглины на основе натриевого бентонита в гидравлическом электроимпульсном реакторе // Инструмент и технологии. 2012. №3. С. 36-45.
5. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Лыгач В.Н., Васильев А.Л., **Белоусов П.Е.**, Покровская Е.В., Гарбузова И.А., Меренков А.М. Органоглины. Вопросы теории и практики // Сборник научных статей посвященный 7-му Российскому семинару «Прогнозная оценка технологических свойств полезных ископаемых методами прикладной минералогии». Москва, ВИМС. 2012. С. 123-136.
6. Наседкин В.В., **Белоусов П.Е.**, Боева Н.М. Месторождения бентонитов в угленосных толщах – новый тип природной органомодификации смектитов // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. №4. С. 1-7. [http://www.actualresearch.ru/nn/2012\\_4/Article/geo/nasedkin20124.htm](http://www.actualresearch.ru/nn/2012_4/Article/geo/nasedkin20124.htm)

**Тезисы докладов и материалы конференций:**

7. Наседкин В.В., Боева Н.М., **Белоусов П.Е.**, Гарбузова И.А., Демиденко К.В. Месторождения бентонитов в угленосных толщах – новый тип природной органомодификации смектитов // Второе Российское рабочее совещание «Глины и глинистые минералы». Пушкино, ИФХиБПП РАН. 2012. С. 51-52.
8. **Белоусов П.Е.** Тихменевское месторождение натриевых бентонитов о-ва Сахалин. Особенности минерального состава и генезиса // 2-я научная молодежная школа с международным участием «Новое в познании процессов рудообразования». Москва, ИГЕМ РАН. 2012. С. 46-48
9. Наседкин В.В., **Белоусов П.Е.** Природная органомодификация бентонитов Тихменевского месторождения (о-в Сахалин) // 4-е Российское совещание по органической минералогии с международным участием. Черноголовка, ИЭМ РАН. 2013. С. 4.
10. Наседкин В.В., **Белоусов П.Е.**, Боева Н.М., Васильев А.Л., Иванов Н.Е. Органические минералы в новых современных технологиях // 4-е Российское совещание по органической минералогии с международным участием. Черноголовка, ИЭМ РАН. 2013. С. 4.

Диссертант



**Белоусов П.Е.**

Подписано в печать 17.10.13. Формат 60x84/16.  
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,25. Заказ 1462

Типография Издательства РУДН  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д.3