

ОСОБЕННОСТИ ГЛАУКОНИТА БОНДАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

М. Л. Левченко

ФГУП Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) МПР РФ

Глауконит относится к видам нерудного сырья многофункционального назначения. Благодаря своим специфическим свойствам (наличию красящих окислов, активных катионов калия, слоистой структуре) глауконит является ценным сырьем для получения пигментных красок различных цветов, смягчителей вод, сорбентов, а также представляет поистине спасительное средство для решения проблемы реабилитации территорий, пораженных радионуклидами или имеющих высокую техногенную нагрузку. Уникальные адсорбционные и катионообменные свойства используются в инженерной геоэкологии для создания искусственных геохимических барьеров в качестве адсорбента тяжелых металлов и нефтешламов, находящихся в осадках очистных сооружений и промышленных стоков, для ликвидации загрязнения грунтов и водных объектов.

Ключевые слова: глауконит, технологическая минералогия, природные адсорбенты, минеральные краски, минеральные удобрения.

Глауконит как самостоятельный минеральный вид известен с 1828 г. Знаменитые в прошлом «веронские» и «богемские» зеленые земли в основном представляют собой глауконитовые глины различных месторождений, что доказали реставраторы, анализируя рентгеноструктурными методами пигменты живописи прошлых веков.

К группе глауконитов $K_{-1}(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_{2,3}[Si_3(Si, Al)O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$ относятся слоистые низкотемпературные магнезиально-железистые гидрослюды, обладающие структурой слюды и широкими вариациями химического состава: окись калия (K_2O) 4,4—9,4 %, окись натрия (Na_2O) 0—3,5 %, окись алюминия (Al_2O_3) 5,5—22,6 %, окись железа (Fe_2O_3) 6,1—27,9 %, закись железа (FeO) 0,8—8,6 %, окись магния (MgO) 2,4—4,5 %, двуокись кремния (SiO_2) 47,6—52,9 %, вода (H_2O) 4,9—13,5 % [4].

Глауконит в природе встречается в виде микроагрегатных зерен размером от 0,01 до 0,8 мм, ассоциирует с кварцевыми песками, мел-мергельными и кремнистыми породами, цеолитизированными туфами. Наблюдается срастание глауконита с монтмориллонитом с постепенным переходом его через стадию смешанослойных минералов до почти чистого набухающего монтмориллонита. Наиболее характерен он в составе песчано-глинистых образований, где содержание его в породе может достигать 70–80 %. Мощность глауконитосодержащих песков может составлять десятки метров при протяженности пластов в десятки и сотни километров [1, 2]. Размер зерен глауконита

изменяется в широких пределах — от 0,01 до 0,5 мм. Цвет свежих глауконитовых зерен различен: ярко-зеленый, оливково-зеленый, черно-зеленый, голубовато-зеленый, бледно-зеленый. Глауконит легко выветривается и приобретает бурый оттенок.

Благодаря своим специфическим свойствам (наличию красящих оксидов, активных катионов калия, слоистой структуре, наличию в природе в виде не набухающих в воде и других жидких средах механически прочных округлых зерен) глаукониты представляют собой ценное промышленное сырье различного назначения. В данной работе исследовались пробы глауконита Бондарского месторождения в Тамбовской области. При исследовании был использован комплекс методов: химический, термогравиметрический, рентгеноструктурный и оптикоминералогический анализы [3].

По 53 пробам Бондарского участка выполнен гранулометрический анализ с разделением на фракции: +10 мм; –10 + 7 мм, –7 + 5 мм; –5 + 3 мм; –3 + 2 мм, –2 + 1 мм, –1 + 2 мм, –0,5 + 0,25 мм, –0,25 + 0,1 мм, –0,1 + 0,05 мм, –0,05 + 0,01 мм, –0,01 + 0,005 мм. Кроме того, по этим же пробам выполнен сокращенный минералогический анализ всех фракций с определением содержания глауконита в каждой фракции и всего по пробе. Распределение фракций в пробах приведено в табл. 1. Распределение содержания глауконита по фракциям приведено в табл. 2. Во фракциях крупнее 1 мм глауконит не обнаружен. Фракция –0,005 мм была продиагностирована рентгенофазовым анализом. При подсчете содержания глауконита учитывалось

Таблица 1

Гранулометрическая характеристика исходных проб

Размер фракций, мм	Выход, %			Примечание
	от	до	среднее	
+10	1,0	7,6	0,2	гравийная часть
-10 + 7	0,2	4,4	0,4	
-7 + 5	6,2	2,3	0,3	
-5 + 3	0,1	5,8	0,4	
-3 + 2	0,1	2,1	0,2	
-2 + 1	0,1	5,5	0,5	
-1 + 0,5	0,1	15,7	4,9	песчаная часть
-0,5 + 0,25	6,3	62,1	23,9	
-0,25 + 0,1	1,2	46,9	21,6	
-0,1 + 0,05	0,7	55,0	19,2	
-0,05 + 0,01	1,1	37,8	11,5	алевритовая
-0,01 + 0,005	0,9	16,9	5,8	
-0,005 + 0,001	0,6	22,7	11,1	глинистая часть

Таблица 2

Распределение содержания глауконита по фракциям

Размер фракций, мм	Выход фракций, %			Содержание глауконита, %			Распределение глауконита, %		
	от	до	средн.	от	до	средн.	от	до	средн.
-1+0,5	0,1	15,7	4,2	ед. зерна	ед. зерна				
-0,5 + 0,25	0,3	62,1	23,9	9,0	1,9	ед. зерна	ед. зерна	12,9	0,15
-0,25 + 0,1	1,9	51,4	21,6	4,0	90,5	32,3	ед. зерна	31,9	8,2
-0,1 + 0,05	1,0	61,8	19,1	7,0	90,6	35,5	0,38	18,54	4,7
-0,05 + 0,01	1,1	37,8	11,5	16,6	80,0	49,5	0,4	26,2	5,6
-0,01 + 0,005	0,9	16,9	5,8	3,0	100,0	60,0	0,05	10,5	3,7

содержание глауконита по фракции $-0,01 + 0,005$ мм [4].

В результате гранулометрического анализа установлено, что 93 % материала сосредоточено во фракции $-0,5 + 0,001$ мм. Процентное содержание глауконита так же резко увеличивается в мелких фракциях. Так, содержание глауконита во фракциях меньше 0,25 мм в среднем превышает 30 %, а в некоторых фракциях размером $-0,01 + 0,005$ мм доходит до 100 %. В самых же крупных фракциях зерна глауконита встречаются как вкрапления в обломках пород.

По 6 пробам, отобраным на Бондарском участке, содержание глауконита в которых составляет от 40,56 до 55,07 % выполнены следующие исследования:

– полуколичественный минералогический анализ всех фракций, кроме $-0,005$ мм,

– рентгенофазовый анализ глинистой фракции ($-0,005$ мм),

– термический анализ глинистой фракции ($-0,005$ мм) и фракции $-0,001 + 0,005$ мм,

– определение выхода тяжелой фракции суммарно по всем размерным классам, кроме классов менее 0,01 мм.

В результате полуколичественного минералогического анализа установлено, что зерна глауконита по цветовой гамме разные: от светло-зеленых до темно-зеленых, почти черных. Размеры зерен варьируют от 0,02 до 20 мм. Форма зерен глауконита разнообразна: полуокатанная, скатанная, слегка удлиненная, неправильная, преобладают полуокатанные зерна. Поверхность зерен глянцевая, шероховатая и ямчатая. Почковидные агрегаты глауконита содержат примазки и прожилковатые выделения от белого каолиноподобного материала

размерами микронных долей до 0,01 мм. Основная часть зерен имеет однородное, преимущественно скрытокристаллическое строение в виде дисперсной изотропной массы в центральных частях зерен и частично раскристаллизованной по периферии. Реже встречаются зерна с более неоднородным строением: наряду с плотными дисперсными участками, часто наблюдаются более раскристаллизованные участки не только на периферии, но и в центральных частях зерна.

Установлен следующий минеральный состав фракций:

– гравийная фракция (–10 + 1 мм) состоит из обломков кварцевого песчаника с редкими зернами глауконита (от 0,01 до 5,78 %), 1,21 % кварцита, от 0,07 до 0,28 % кварца, фосфорита (от ед. зерен до 0,07 %), единичных зерен гидроокислов железа и обломков кремня;

– песчаная фракция (–1,0 + 0,05 мм) состоит из зерен глауконита от 6,83 до 38, 57 %, от 30,37 до 52,43 % кварца, от 0,12 до 2,24 % полевых шпатов, от 0,04 до 1,38 % обломков песчаника, от 0,09 до 0,61 % чешуек слюды, от 0,1 до 0,18 % зерен акцессорных минералов, обломков кремня от ед. зерен до 0,15 %, зерен ильменита от ед. зерен до 0,07 %, единичных зерен фосфата и гидроокислов железа;

– алевритовая фракция (–0,05 + 0,01 мм) состоит из зерен глауконита (от 9,83 до 21,59 %), кварца (от 0,92 до 5,39 %), полевых шпатов (от 0,14 до 0,8 %), чешуек слюды (от ед. зерен до 0,58 %), акцес-

сорных минералов (от 0,09 до 0,51 %), ильменита (от ед. зерен до 0,33 %).

Выход тяжелой фракции по проанализированным пробам составляет от 0,08 до 0,91 %, легкой фракции — от 99,09 до 99,92 %.

Рентгенофазовому анализу подвергалась глинистая фракция (–0,005 мм). В результате установлено содержание глауконита в этой фракции от 40,0 до 61,0 %, в среднем — 47,0 %.

Термический анализ позволил предположить значительную примесь монтмориллонита или набухающего смешанослойного глауконит-монтмориллонитового минерала во всех проанализированных пробах, а также присутствие в них тонкодисперсной органики.

Монтмориллизированные глаукониты обладают лучшими агрономическими и поглотительными свойствами. При использовании глауконитов для дезактивации радиоактивных отходов и для очищения грунтовых вод от тяжелых металлов примесь тонкорассеянной органики усиливает эти способности.

По 68 пробам выполнены исследования обогатимости глауконитсодержащих песков с выделением концентрата, хвостов и шламов. Результаты обогащения глауконитовых песков приведены в табл. 3.

Из приведенной таблицы видно, что шламовые продукты по содержанию глауконита и извлечению тоже могут рассматриваться как концентраты. Отличие их от концентрата заключается лишь в агре-

Таблица 3

Результаты обогащения глауконитовых песков, %

Наименование продуктов	Выход			Глауконит					
				содержание			извлечение		
	от	до	средн.	от	до	средн.	от	до	средн.
Глауконитовый концентрат	2,9	25,0	12,1	36,0	96,0	69,8	4,1	58,0	25,5
Хвосты	45,4	72,4	62,4	ед. зерна	5,0	0,9	–	7,2	1,5
Шламы	13,7	37,4	27,65	72,0	98,0	89,1	42,0	95,9	73,0

Таблица 4

Сводные результаты обогащения глауконитовых песков, %

Наименование продукта	Выход			Глауконит					
				содержание			извлечение		
	от	до	средн.	от	до	сред.	от	до	сред.
Глауконитовый концентрат	18,7	54,6	44,5	67,0	96,0	92,8	92,8	100,0	96,3
Хвосты	45,4	94,6	58,9	ед. зерна	5,0	0,9	–	7,2	1,5

гатном состоянии частиц глауконита. Если рассматривать полученные концентраты и шламы как единый глауконитовый концентрат, то результаты обогащения представляются следующим образом.

Объединение концентрата и шламов в единый глауконитовый концентрат резко повышает количественные и качественные характеристики последнего.

По трем пробам, отобраным на Бондарском участке, содержание глауконита в которых составляет соответственно 53,31 %, 45,17 %, 55,07 %, выполнен химический анализ (табл. 5). Малое количество проб не позволяет провести статистическую обработку результатов химического анализа.

Глауконитовый концентрат имеет широкую область применения, главным образом, в качестве мощного сорбента и дезактиватора, добавки к животным кормам, компонента питательных сред, при производстве удобрений и красителей.

В зависимости от области применения, существуют требования к содержанию в глауконитовом концентрате основных компонентов и лимитируемых примесей. Особенно это касается содержания тяжелых металлов и мышьяка.

Методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) на поверхности зерен были выявлены разнообразные структуры химической коррозии, которые сопровождались выносом железа, по сравнению со свежими сколами зерен. Широко проявлено также обрастание зерен глауконита новообразованными минеральными фазами, в составе которых присутствуют Ca, P, S, Cl [5]. Особого внимания заслуживает постоянная примесь мышьяка, рядовые содержания которого колеблются в пределах 2–15 %,

увеличиваясь до 25–45 %, а в отдельных новообразованиях — до 60–72 % в локальных точках. Накопление As происходит одновременно с накоплением Ca, P, S и Cl. Повышенные содержания мышьяка характерны также для скелетов микрофоссилий на поверхности зерен глауконита.

В результате комплекса лабораторных исследований установлено следующее.

1. Основная масса глауконитсодержащего материала — до 93 % — сосредоточена во фракции $-0,5 + 0,001$ мм. Процентное содержание глауконита резко увеличивается во фракции меньше 0,25 мм, а во фракции $-0,0014 - 0,005$ мм доходит до 100 %.

2. Рентгенофазовым анализом глинистой фракции ($-0,005$ мм) установлено содержание глауконита от 40 до 61 %, в среднем 47 %.

3. Термический анализ позволил предположить значительную примесь в песках монтмориллонита и тонкодисперсной органики, что улучшает агрономические и поглотительные способности глауконитов.

4. Из результатов обогащения глауконитсодержащих песков следует, что шламовые продукты по содержанию и извлекаемости глауконита могут рассматриваться как концентрат. Объединение концентрата и шламов в единый глауконитовый концентрат более чем в 2 раза повышает содержание в нем глауконита (92,8 %) и его извлечение (96,3 %) по сравнению с концентратом (69,8 % — содержание глауконита и 25,5 % — его извлечение).

Глауконитам уделяется все больше внимания как сельскохозяйственному сырью различного назначения. Одно из наиболее перспективных направлений — использование глауконитов и глауко-

Таблица 5

Содержание основных элементов, %

Элементы и оксиды	Содержание	Элементы и оксиды	Содержание
SiO ₂	66,9–75,81	MgO	1,02–1,62
Al ₂ O ₃	3,1–6,57	K ₂ O	1,51–2,43
Fe ₂ O ₃ окис	6,87–12,0	Na ₂ O	0,1–0,23
FeO	0,28	п.п.п.	2,99–4,03
TiO ₂	0,12–0,34	Сорг	0,19–0,38
P ₂ O ₅	0,33–3,38	SiO ₂ своб.	25,4–57,32
MnO	0,012–0,019	SO ₃	0,06–0,15
CaO	1,08–5,14		

нитсодержащих пород в качестве минерального удобрения. Предпосылкой к этому является прежде всего высокое содержание в глауконитах окиси калия (от 5 до 9,5 %), способность их быстро разрушаться в почве с высвобождением калия в виде легкоусвояемых соединений (алюмокалиевых квасцов). Реакционную способность глауконитов можно существенно повысить с помощью термоактивации (нагрева до температуры 450 °С и выше). Важным обстоятельством является то, что в глауконитах нередко в значительных количествах присутствуют микроэлементы — марганец, медь, кобальт, никель, бор, ванадий и др., а многие залежи глауконитовых пород содержат высокую примесь P_2O_5 и даже включают горизонты фосфоритов. Глаукониты обладают высокими адсорбционными и катионообменными свойствами (удельная поверхность их — 40–100 кг/г, обменная емкость — 15–20 мг/экв на 100 г породы). Все сказанное дает основание рассматривать глаукониты как многофакторное удобрение, позволяющее не только обогащать почву калием, но и улучшать ее структуру, сохранять влагу, стимулировать рост и снижать заболеваемость растений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова Л. И. Глауконит фосфоритоносных отложений мезозоя центральных районов Русской платформы / Л. И. Горбунова // Генетические типы месторождений осадочных полезных ископаемых. — М., 1973. — С. 61–75.
2. Дистанов У. Г. Глаукониты / У. Г. Дистанов // Природные сорбенты СССР. — М., 1990. — С. 132–146.
3. Левченко М. Л. Глаукониты Центрального месторождения: типоморфные особенности, результаты минералого-технологических исследований / М. Л. Левченко, Н. Г. Патык-Кара, Е. А. Андрианова // Сб. тезисов VI конгресса обогатителей стран СНГ. — М. : МИСиС, 2007. — Т. 2. — С. 77–79.
4. Николаева И. В. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава / И. В. Николаева // Проблемы общей и региональной геологии. — Новосибирск, 1971. — С. 320–336.
5. Патык-Кара Н. Г. Состав и элементы-примеси глауконитов верхнемеловой формации Центральных районов России / Н. Г. Патык-Кара, Е. А. Андрианова, В. Т. Дубинчук, М. Л. Левченко // Материалы годичного собрания РМО «Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России». — М., 2007. — С. 74–78.