

ОТБЕЛИВАЮЩИЕ ГЛИНЫ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

В. В. Горюшкин*, А. А. Тихомиров**, Д. А. Дмитриев

*ЗАО «РОБИС»

**ЗАО «Компания СЕЗАР»

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 14 сентября 2011 г.

Аннотация. В статье приведены результаты исследований условий распространения, состава и свойств глинистых пород сумской свиты на юго-востоке Воронежской области. Показана возможность их использования для производства сорбентов с отбеливающей способностью до 87–90 %. Они могут найти широкое применение в промышленности.

Ключевые слова: отбеливающие земли, сумская свита, глины, монтмориллонит, обменные катионы, активация.

Abstract. In the article there are results of studies the terms of distribution, composition and properties of mudstone sumskaya unit in south-east of the Voronezh region. The possibility of using them for production of sorbents with a whitening of up to 87–90 %. They can be widely used in industry.

Key words: bleaching clay, sumskaya unit, clay, montmorillonite, exchangeable cations, activation

Отбеливающими глинами называют породы с высокими сорбционными свойствами. К ним относятся бентонитовые глины и кремнистые (опоки, трепел, диатомиты) породы.

При активации отбеливающих глин получают отбеливающие земли, используемые для очистки различных веществ от загрязняющих вредных примесей. Их применяют в пищевой, нефтяной и других промышленности.

Интерес к отбеливающим глинам вызван их дефицитом в нашей стране. На настоящий момент в Российской Федерации нет разрабатываемых месторождений, на базе которых действовали заводы по производству отбеливающих земель. Основная часть отбеливающих земель, используемых в пищевой промышленности, импортируется из Китая, США, Индии, Индонезии и других стран. Выявление месторождений отбеливающих глин позволит обеспечить рынок этого сырья не только на областном, но и на федеральном уровнях.

Поиски и оценка качества отбеливающих глин имеют важное значение как особо дефицитного сырья, в том числе используемого и для улучшения экологического состояния окружающей природной среды [4, 5].

Проведенные научно-исследовательские работы по поиску отбеливающих глин в Воронежской

области позволили выявить этот вид полезного ископаемого. С этой целью были исследованы мезо-кайнозойские глинистые и кремнистые породы, а также их переходные разности. Работа проведена в соответствии с условиями лицензии и за счет средств ЗАО «РОБИС» г. Санкт Петербург.

Анализ мезо-кайнозойских глинистых и глинисто-кремнистых пород позволил выделить несколько стратиграфических уровней, перспективных на отбеливающие глины. Наиболее качественные результаты показали породы сумской свиты верхнего палеоцена, распространенные в юго-восточных районах Воронежской области [1–3]. Залегают сумские глинистые отложения в виде горизонтального пласта мощностью 3,5–5,0 м. Перекрываются песчаными глинами и песками сумской, каневской и бучакской свит. Подстилаются песчаными глинами сумской свиты и ниже залегающими мелом и мергелями мелового периода.

Для определения качественных и количественных характеристик глинистого сырья верхнепалеоценового возраста было обнаружено, обследовано и опробовано 25 обнажений, пробурено 45 геолого-разведочных скважин. Из них было отобрано и изучено 180 проб глинистого сырья.

Отобранные пробы были проанализированы с помощью различных методов: гранулометрического, химического, сорбционно-люминесцентного, электронно-микроскопического, микрозондового, микроскопического (изучение в шлифах), рентгено-

ноструктурного, определения обменных катионов и отбеливающей способности.

При полевом обследовании, в обнажениях и скважинах, сумские глины имеют светло-серый до темно-серого цвета с зеленоватым оттенком и представлены в виде однородной плотной массы, при высыхании приобретают крупно-кусковатую отдельность.

Гранулометрический состав пород сумской свиты варьирует незначительно. В зависимости от количества фракции менее 1 мкм (меняются в разрезе от 28,30 до 56,90 %, составляя в среднем 41,14 %) породы относятся к среднedisперсным и низкодисперсным. Общее содержание фракции менее 5 мкм составляет 53,57 %. Фракция 0,05–0,005 мм составляет в среднем 33,80 %. Характерно достаточно высокое содержание фракции 0,1–0,05 мм в количестве 12,09 %. Общая запесоченность глинистого сырья (полный остаток на сите 0,063) низкая и колеблется от 0,1 % до 2,16 %, средняя 0,91 %.

По химическому составу глины в среднем характеризуются содержанием окиси кремния 62,42 %, свободного кремнезема 15,42 %, глинозема в пределах 13,03 %, TiO_2 2,47 %. Общее содержание оксида железа в среднем 6,54 %, в отдельных пробах – до 8,26 %. Концентрации CaO и MgO незначительны и составляют 1,31 % и 2,09 %. Содержания Na_2O – 0,29 %, K_2O – 1,31. Глина характеризуется низким содержанием серы – менее 0,1 %. Потери при прокаливании составляют 7,51 %.

Глины обладают высокими концентрациями обменных катионов в среднем 60,0 мг экв./100 г,

при колебаниях от 51,0 до 72,0 мг экв./100 г. Преобладают кальций и магний, составляющие 34,96 и 16,59 мг экв., при содержании катионов натрия и калия в пределах 3,38 и 1,23 мг экв. Концентрация обменных катионов изменяется как в разрезе пласта глин, так и по простиранию.

Очень важные сведения были получены при изучении минерального состава глинистого сырья. Особенностью является высокая обогащенность породы органогенными остатками кремнисто-опалового и алевритом кварцевого состава.

Для выявления минерального состава глин и их примесей использовался комплексный анализ: просмотр петрографических шлифов под микроскопом (10 проб), электронная микроскопия и микрозондовые исследования (10 проб). Исследования были проведены на геологическом факультете ВГУ. Кроме этого, для определения содержания монтмориллонита в породе проведено 25 сорбционно-люминесцентных анализов в ЗАО «Сезар плюс» г. Ставрополь.

Для всех проб, взятых из продуктивного горизонта, характерен близкий минеральный и вещественный состав, как для глинистой фазы, так и состав минералов примесей. По результатам исследований порода может быть классифицирована как глина алевритистая диатомовая. Текстура в основном беспорядочная. Структура алевродиадомово-пелитовая или органогенно-алевро-пелитовая.

Порода состоит из трех частей: 1) основной пелитовой массы, 2) органогенной, 3) алевритовой (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав глинистого сырья

№ п/п	№ скв.	№ пробы	Интервал	Состав глинистого сырья, %			Состав алевритовой фракции, %		
				Глинистая	Органо-генные	Алеврит	Кварц	Глауконит	Слюда
1	18	1802	12.7–13.6	55	15	30	25	3	2
2		1803	13.6–15.2	70	20	10	7	2	1
3	23	2301	5.5–6.3	64	6	30	24	3	3
4		2302	6.3–8.0	64	25	11	8	1	2
5	43	4303	2.9–4.4	65	25	10	8	1	1
6		4304	4.4–5.6	75	8	17	15	1	1
7	26	2603	13.2–14.4	57	20	23	20	2	1
8		2604	14.4–15.2	57	30	13	10	1	2
9		2605	15.2–16.6	67	25	8	6	1	1
10	28	2801	2.5–4.0	55	35	10	7	2	1
Среднее				62,9	20,9	16,2	13,0	2,0	2,0

Содержание глинистой (пелитовой) части варьирует от 55 до 75 %. Распределена она по породе равномерно. Имеет войлочное строение или тонкочешуйчатую структуру.

Органогенная часть породы составляет в среднем 20,9 %. Колебания по отдельным образцам составляют от 6 % до 35 %. Имеет диатомовую

структуру. В основном развиты диатомиты с цельнораковинным строением, в меньшей степени тонкодетритовые (рис. 1–4).

Преобладают нитевидные (колониальные), цилиндрической формы, составляющие около 15–25 % породы. На долю диатомитов чашевидной формы приходится примерно 4–8 %, спикулы губок 1–2 %.

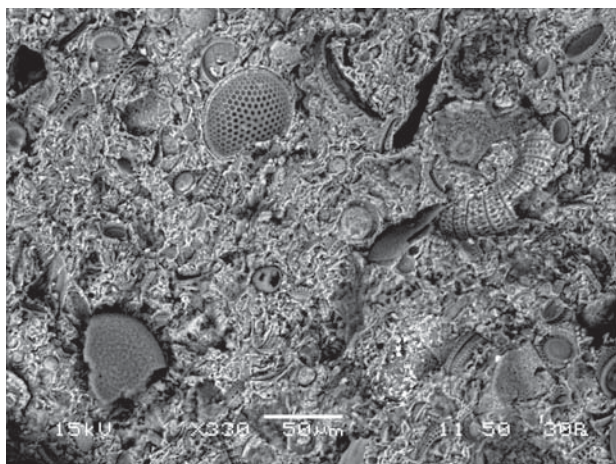


Рис. 1. Шлиф 1802 (1)

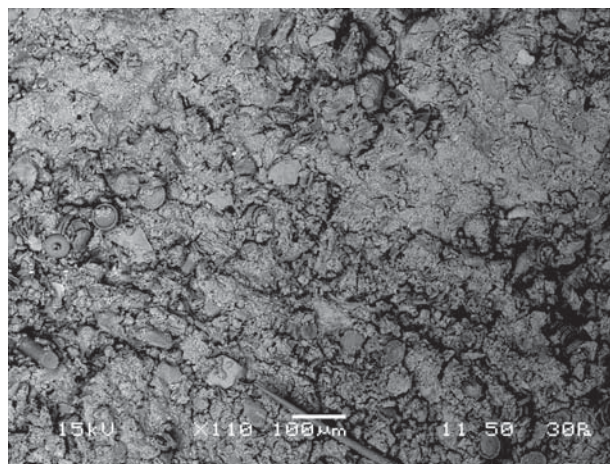


Рис. 2. Шлиф 1803(1)

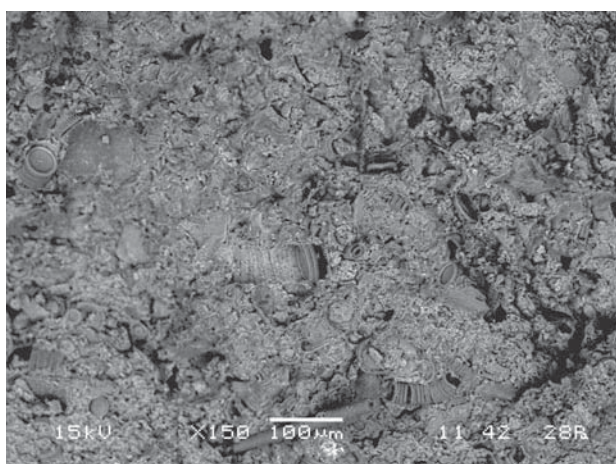


Рис. 3. Шлиф 2801(1)

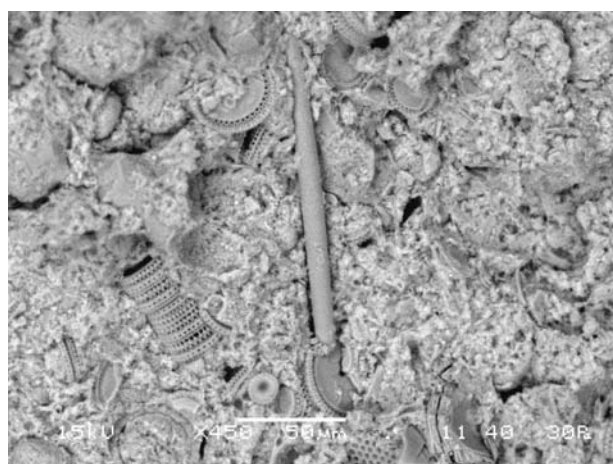


Рис. 4. Шлиф 2802(1)

Нитевидные диатомиты круглые в поперечном сечении и лестничной формы в продольном. Высота скорлупки цилиндрика около 0,01 мм, толщина стенки 0,002–0,005 мм. В длину они достигают 0,25 мм. Наиболее крупные, круглые в сечении нити толщиной 0,05 мм состоят из скорлупок высотой 0,015 мм, соединенных четко видимыми основаниями. Ширина нитей изменяется от 0,02 до 0,05 мм. Количество одиночных скорлупок колониальных форм не превышает 10 %.

Одиночные скорлупки чашевидной формы составляют около 4 % поверхности шлифа. Ширина скорлупок от 0,04 до 0,1 мм. В скорлупках этой формы четко выделяется ячеистое строение, обусловленное поровыми каналами в панцире.

Спикулы губок беспорядочно распределены по породе, количество которых не превышает 2 % породы. Форма спикул игольчатая, длиной до 0,2 мм, шириной 0,01–0,02 мм. В центральной части спикул отмечается тонкий осевой канал (0,005 мм).

Стенки организмов сложены опалом – бесцветным, изотропным, аморфным, с резким отрицательным рельефом. Внутренние камеры и в меньшей части промежутки пустые. Наличие кремнистых образований, вероятно, и определяет низкую объемную плотность глинистых пород.

Алевритовая часть породы составляет в среднем 16,2 %. Колебания по площади и в разрезе составляют от 8 % до 30 %. Сложен алевритовый материал:

1) зернами кварца 6–25 %, размером до 0,07 мм, с преобладанием фракции размером от 0,03 до 0,05 мм, для зерен характерны полуокатанные формы, реже угловатые; 2) чешуйки слюды 1–3 % с высокими цветами интерференции, длиной до 0,2 мм и шириной 0,01–0,03 мм; 3) зернами глауконита 1–3 % окатанной и полуокатанной формы, размером 0,03–0,08 мм.

Главным глинистым минералом является монтмориллонит. По результатам сорбционно-люминисцентного анализа его среднее содержание составляет 52 % от объема породы, колеблется по площади и в разрезе от 47 до 60 % (табл. 2).

Таблица 2

Содержание монтмориллонита в глинах

№ п/п	№ скв.	№ пробы	Интервал	Монтмориллонит, %	Сумма обм. Кат. Са, Mg мг экв./100 г
1	18	1802	12.7–13.6	58	65
2		1803	13.6–15.2	56	66
3		1804	15.2–16.8	50	53
4	23	2301	5.5–6.3	60	63
5		2302	6.3–8.0	55	64
6		2303	8.0–8.7	61	67
7	43	4302	1.4–2.9	47	72
8		4303	2.9–4.4	52	62
9		4304	4.4–5.6	47	51
10	26	2602	12.2–13.2	48	56
11		2603	13.2–14.4	48	51
12		2604	14.4–15.2	48	56
13		2605	15.2–16.6	48	53
Среднее				52,2	60,0

Кроме монтмориллонита отмечаются гидрослюда, каолинит.

По данным рентгеноструктурного анализа в глинистой фракции монтмориллонит составляет в среднем 89 % и колеблется от 75 до 100 % объема глинистых минералов. Содержание гидрослюда (иллита) порядка 6 % и колеблется от следов до

20 %. Каолинит составляет в среднем 5–6 % глинистой фазы, в отдельных горизонтах от следов до 15 %.

Определение микронзондового анализа проводилось для определения химического состава отдельных частиц исследуемого глинистого сырья (рис. 5, 6; табл. 3, 4).

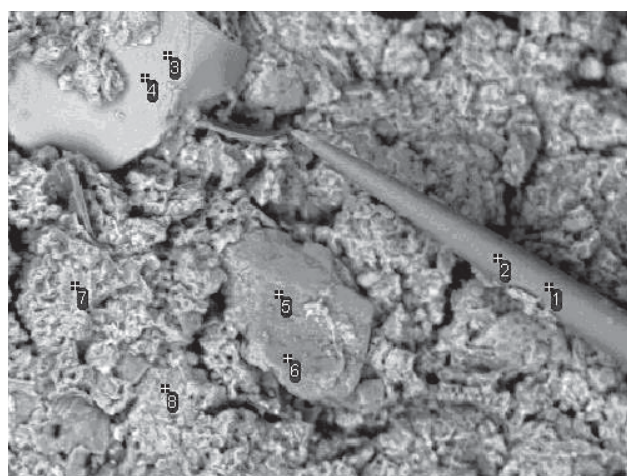


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок образца 1803 (5)

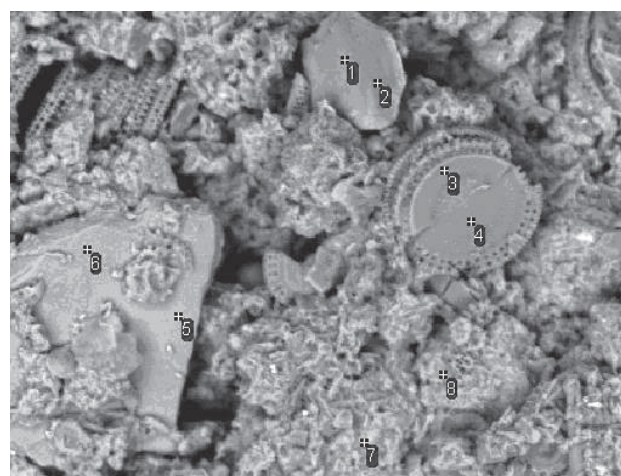


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок образца 1803 (6)

Химический состав частиц глинистого сырья
(образец 1803 (5))

Оксид	Номер определения в пробе								Обр. 1803
	1	2	3	4	5	6	7	8	
SiO ₂	90.04	90.51	56.48	56.21	90.81	91.54	60.36	62.14	64.84
Al ₂ O ₃	4.33	3.91	26.06	25.63	4.26	3.75	20.59	18.00	16.75
TiO ₂	0.95	0.60	1.17	1.36	0.58	0.45	1.95	3.32	2.46
Fe ₂ O ₃	2.77	2.88	4.45	4.11	2.47	2.25	11.35	9.23	10.11
MgO	0.81	0.75	3.35	3.09	0.78	0.74	2.73	3.99	2.61
CaO	0.38	0.51	0.30	0.33	0.38	0.47	1.56	1.52	1.30
Na ₂ O	0.42	0.36	0.67	0.79	0.24	0.33	0.33	0.59	0.34
K ₂ O	0.15	0.28	7.22	8.09	0.34	0.15	0.78	0.83	0.82
P ₂ O ₅	0.0	0.0	0.13	0.16	0.0	0.12	0.0	0.0	0,1
Сумма	99.87	99.80	99.83	99.85	99.87	99.79	99.65	99.62	99,23

Таблица 4

Химический состав частиц глинистого сырья
(образец 1803 (6))

Оксид	Номер определения в пробе								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SiO ₂	51.08	53.47	88.91	84.58	54.46	53.20	56.92	68.32	64.84
Al ₂ O ₃	16.39	19.27	6.02	7.16	30.25	31.43	15.19	11.88	16.75
TiO ₂	2.29	1.39	0.68	0.87	1.14	1.43	12.72	2.76	2.46
Fe ₂ O ₃	17.10	13.39	2.84	4.57	3.30	3.59	8.81	12.10	10.11
MgO	2.29	2.41	0.60	0.88	1.94	1.58	3.12	1.85	2.61
CaO	0.95	0.65	0.37	0.84	0.40	0.36	1.46	1.66	1.30
Na ₂ O	0.44	0.23	0.18	0.41	1.23	1.07	0.21	0.12	0.34
K ₂ O	8.81	8.74	0.30	0.36	7.11	7.28	0.90	0.75	0.82
P ₂ O ₅	0.35	0.27	0.0	0.09	0.0	0.0	0.12	0.25	0.30
Сумма	99.69	99.80	99.90	99.76	99.82	99.95	99.46	99.69	99.53

По результатам химических анализов следует отметить высокую железистость глинистой составляющей от 9,23 % до 18,83 %, которая представлена преимущественно монтмориллонитом, и заметные колебания в содержании глинозема – от 14,97 % до 23,8 %. Повышенное содержание Al₂O₃ можно объяснить примесью галлуазита и каолинита. Отмечаются примеси в виде отдельных пластинок слюдистого минерала, характеризующиеся повышенным содержанием глинозема до 31,43 % и калия до 7,28 %, и включения глауконита, характеризующиеся повышенными значениями калия до 8,74 %. Органические остатки сложены в основном кремнеземом (от 71,38 % до 91,54 %).

Отбеливающие свойства глинистого сырья были определены по всем 180 керновым и бороздовым пробам.

Все определения выполнены после проведения активации сырья раствором серной кислоты. После промывки и сушки материала, определялись показатели отбеливающей способности и попутно остаточная кислотность, влажность и объемный вес.

Для проведения анализа использовалось соевое масло. Отбеливающие свойства глинистого сырья высокие и в среднем составляют 87 % с определением по шкале и 89 % по КФК. Колеблется по отдельным пробам от 70 % до 94 % (табл. 5).

Отбеливающие свойства глин

№ п/п	№ скв.	№ пробы	Интервал	Мощн.	Шкала, %	КФК, %	Влажн. %	Ост. кисл. мгКОН/г
1	18	1802	12.7–13.6	0.9	90,0	91	2,80	0,6
2		1803	13.6–15.2	1,6	90,0	93	2,40	0,6
3		1804	15.2–16.8	1,6	87,0	89	4,30	0,6
4	23	2301	5.5–6.3	0.8	87,0	87	1,90	0,6
5		2302	6.3–8.0	0,70	90,0	91	1,00	0,6
6		2303	8.0–8.7	0.7	90,0	94	4,80	0,6
7	26	2602	12.2–13.2	1.0	90,0	91	2,80	0,6
8		2603	13.2–14.4	1,20	90,0	91	2,00	0,6
9		2604	14.4–15.2	0.8	90,0	93	5,10	0,6
10		2605	15.2–16.6	1,40	90,0	92	5,80	0,6
11	43	4302	1.4–2.9	1,50	90,0	92	2,90	0,6
12		4303	2.9–4.4	1,50	90,0	90	6,00	0,6
13		4304	4.4–5.6	1,20	87,0	89	3,90	0,6
Среднее					89,3	91	3,52	0,6

Для проведения заводских испытаний глинистого сырья были отобраны две пробы из обнажений весом 1176 и 1324 кг на участках «Третьяковский» и «Сухой Лог». Испытания проводились в условиях действующего производства ЗАО «Сезар плюс» в цехе производства сорбентов по утвержденному технологическому регламенту.

Перед проведением испытаний производственная линия была полностью очищена от продуктов переработки. Каждая заводская проба была подготовлена и переработана отдельно.

В процессе производства каких-либо качеств или свойств исходного сырья, отрицательно влияющих на технологический процесс, обнаружено не было.

В результате опыта из проб представленного глинистого сырья были получены отбельные земли (адсорбенты) высокого качества с показателем отбеливающей способности 87–90 %, полностью соответствующие требованиям ТУ 2164-001-48591588-2005 (Адсорбент Новосил-180ФФ) (табл. 6).

Таблица 6

Свойства отбеливающих земель

№ п/п	Наименование показателей	Проба № 1	Проба № 2	Серийный сорбент	Норма по ТУ
1	Внешний вид	Соотв.	Соотв.	Соотв.	Порошок светло-серого цвета без видимых включений
2	Массовая доля влаги, %	7,2	14,1	8,6	Не более 15
3	Остаток после просева на сите с сеткой № 008, %	0,16	0,68	1,5	Не более 5,0
4	Остаточная кислотность, мгКОН/г	2,5	1,8	1,7	Не более 5,0
5	Отбеливающая способность при расходе адсорбента 1 % от массы соевого масла, %	87	90	87	Не менее 60,0
6	Насыпная плотность, г/см ³	0,63	0,69	0,76	0,6–0,9
7	Скорость фильтрации, усл. ед.	9;10	16;15	14;12	–
8	Маслоемкость, %	60,8	37,6	34,2	–
9	Показатель адсорбции (по ГОСТ 21283-93)	100	84	93	–

В результате проведенных научно-исследовательских и геолого-разведочных работ установлена возможность использования верхнепалеоценовых глин сумской свиты, в частности выявленных и изученных участков «Сухой Лог» и «Третьяковский», расположенных в Калачеевском районе Воронежской области для производства отбельных земель (адсорбентов).

Отбельные земли имеют широкое применение в производстве растительных (подсолнечного, соевого, рапсового, льняного, хлопкового и др.) масел с целью удаления органических примесей (отбеливание), таких как хлорофиллы, каротиноиды и др., а также снижения уровня содержания тяжелых металлов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы» ГК 16.515.11.5018

ЗАО «РОБИС»

В. В. Горюшкин, главный геолог, кандидат геолого-минералогических наук

Тел. 8 (920) 403-73-39

viktor.gorjushkin@heidelbergcement.ru

ЗАО «Компания СЕЗАР»

А. А. Тихомиров, заместитель директора

Тел. 8 (812) 320-04-24

ta@sezar.ru

Воронежский государственный университет

Д. А. Дмитриев, доцент кафедры исторической геологии и палеонтологии, кандидат геолого-минералогических наук

Тел. 8 (473) 220-86-34

dmitgeol@yandex.ru

ЛИТЕРАТУРА

1. *Горюшкин В. В.* Бентонитовые глины юго-восточной части Воронежской области / В. В. Горюшкин // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология. – 1999. – Вып. 7. – С. 60–69.

2. *Горюшкин В. В.* Бентонитовые глины юго-востока Центрально-Черноземного района / В. В. Горюшкин, А. Д. Савко // Труды НИИ Геологии ВГУ. – Воронеж, 2006. – Вып. 37. – 176 с.

3. *Дмитриев Д. А.* Силициты палеоцена и среднего эоцена юго-востока ЦЧР / Д. А. Дмитриев, А. В. Жабин // Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология. – Воронеж, 2010. – № 1. – С. 60–65.

4. *Дистанов У. Г.* Природные адсорбенты России: ресурсы, стратегия развития и использования / У. Г. Дистанов, Т. П. Колюхова // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 9. – С. 28–35.

5. *Савко А. Д.* Природные сорбенты ЦЧЭР. Сообщение 1. Бентонитовые глины / А. Д. Савко, В. К. Бартнев, В. В. Горюшкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т. 3, вып. 6. – С. 745–755.

«ROBIS»

V. V. Gorjushkin, shef geologist, Candidate of Geology-Mineralogical science

Tel. 8 (920) 403-73-39

viktor.gorjushkin@heidelbergcement.ru

Compani SEZAR

A. A. Tikhomirov, Deputi director

Tel. 8 (812) 320-04-24

ta@sezar.ru

Voronezh State University

D. A. Dmitriev, Associate professor of the Historical Geology Chair, Candidate of Geology-Mineralogical science

Tel. 8 (473) 220-86-34

dmitgeol@yandex.ru