

СЫРЬЕВАЯ БАЗА  
БЕНТОНИТОВ СССР  
И  
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
В НАРОДНОМ  
ХОЗЯЙСТВЕ

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ СОВЕТ  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
ГЕОЛОГИИ НЕРУДНЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ  
(ВНИИГЕОЛНЕРУД)  
МЕЖВЕДОМСТВЕННАЯ КОМИССИЯ СССР ПО ГЛИНАМ

492

СЫРЬЕВАЯ БАЗА  
БЕНТОНИТОВ СССР  
И  
ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
В НАРОДНОМ  
ХОЗЯЙСТВЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА»  
МОСКВА 1972

**Сырьевая база бентонитов СССР и их использование в народном хозяйстве.** М., «Недра», 1972, 288 с. (М-во геологии СССР. Науч.-техн. совет. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т геологии нерудных пол. иск. Межвед. комиссия СССР по глинам).

Содержит новейшие материалы по бентонитовым глинам. Приводятся данные по минералогии этих глин, номенклатуре глинистых минералов, в частности монтмориллонитовой группы, новейшие методы исследования глин. Рассматриваются теоретические вопросы геологии бентонитовых глин, их классификация, генезис, закономерности размещения и прогнозирования новых месторождений. Освещаются вопросы физической химии минералов монтмориллонитовой группы, результаты лабораторных и промышленных испытаний бентонитовых глин, их технологические особенности. Дается экономический анализ состояния сырьевой базы бентонитов и рассматриваются перспективы ее освоения, а также эффективность применения бентонитовых глин в черной металлургии, в литейном производстве, при гидротехническом строительстве, в строительной, химической, нефтехимической и пищевой промышленности, в медицине, сельском хозяйстве. Освещается зарубежный опыт использования бентонитов.

Книга представляет интерес для геологов научно-исследовательских и производственных организаций, а также для работников металлургической, химической, нефтедобывающей, нефтехимической, строительной, фармацевтической, пищевой промышленности и сельского хозяйства.

Таблиц 88, иллюстраций 63, список литературы — 340 названий.

Главный редактор **В. П. Петров**

Редакционная коллегия: **А. И. Башлев, М. Б. Григорович, П. Н. Залезняк, Н. В. Кирсанов** (отв. редактор), **А. А. Сабитов** (зам. отв. редактора).



## ВВЕДЕНИЕ

Монтмориллонитовые глины широко используются промышленностью с начала настоящего столетия. С течением времени изменяется профиль использования этих глин, но неизменным остается расширение областей их использования и увеличение количества потребляемых глин.

Месторождения монтмориллонитовых глин выявляются геологами во всех странах мира. Монтмориллонитовые глины в настоящее время — один из важных объектов мировой международной торговли. Это обусловлено не столько нехваткой глин в той или иной стране, сколько качеством глин. Каждое месторождение, а иногда участок месторождения или каждый его пласт дает специфическую глину, различающуюся по дисперсности, связующей способности, обменной активности, коллоидности и другим свойствам. Эти различия связаны с содержанием отдельных компонентов в глине, характером и соотношением обменных оснований и т. д. При этом весьма важно, что несмотря на многочисленные опыты не всегда удается создать необходимые свойства глин их последующей промышленной обработкой. Приходится пользоваться теми глинами, которые дает природа. Изменение профиля использования глин ведет к изменению специфических требований к ним и заставляет организовывать новые рудники, что требует новых геологических исследований и новых технологических работ.

В России исследование монтмориллонитовых глин начал А. Е. Ферман. Он создал первую научную сводку по геологии и минеральной природе этого вида промышленного сырья. Весьма интересно, что сводка носит название «Русские месторождения сукновальных глин».

Впоследствии ученик А. Е. Фермана академик А. А. Твалчрелидзе заложил основу советской промышленности монтмориллонитовых глин. А. А. Твалчрелидзе помогал А. Е. Ферману в изучении сукновальных глин на территории Грузии, где эти глины издавна использовались для мытья головы (они поэтому носили здесь название тавс-абани-мица — глина для мытья головы). После революции, когда начала возражаться нефтяная промышленность Баку и для очистки нефти использовали импортную (из США) флоридскую глину, А. А. Твалчрелидзе удалось доказать, что выявленная им глина из месторождения Гумбри вполне может заменить импортный материал. Впоследствии Кавказский институт минерального сырья, возглавлявшийся А. А. Твалчрелидзе, стал основным центром изучения монтмориллонитовых глин.

Последующие работы проводились уже после Великой Отечественной войны и были направлены на выявление особо дефицитных высококоллоидных монтмориллонитовых глин, по традиции называемых бентонитами. В результате появился ряд региональных сводок под названием «Бентониты Украины», «Бентониты Азербайджана» и т. д.

Итак, «сукновальные глины», «глины для мытья головы», «отбеливающие глины» и, наконец, бентонитовые глины — таковы изменения названия монтмориллонитовых глин с течением времени, обусловленные преобладающим использованием этих замечательных глин, имею-

ших очень большое народнохозяйственное значение и весьма дефицитных во все времена.

Различие свойств монтмориллонитовых глин очень важно для их использования в промышленности, но далеко не каждую глину можно использовать в том или ином направлении. Для иллюстрации можно обратиться к статистике США, где наиболее развита промышленность монтмориллонитовых глин.

В США до сих пор сохраняется грубое деление монтмориллонитовых глин на бентониты и флоридины, иначе говоря, на натриевые и кальциевые монтмориллонитовые глины, хотя такое деление в настоящее время уже не проводится достаточно четко. Кроме того, существуют и промежуточные разности, используемые промышленностью, так что решать сейчас, какую глину отнести к бентонитам, а какую к флоридинам, крайне трудно.

Интересно, что в США ежегодный прирост добычи натриевых бентонитов за последние годы примерно составляет 14%, а кальциевых — 16—17%, и лишь недавно несколько уменьшился — до 8 и 7% соответственно. Эти цифры показывают, что глины — важное полезное ископаемое, которое активно внедряется в промышленность и интенсивно потребляется. Чрезвычайно важно, что натриевые и кальциевые бентониты поставляют очень немногие месторождения. Так, 74% всей добычи натриевых бентонитов в США дают месторождения штата Вайоминг; 15% — месторождения Миссисипи и Техаса, поставляющие главным образом глину для нефтяной промышленности; 79% кальциевых бентонитов поставляют месторождения Флориды и Джорджии и 21% — месторождения штатов Юта, Калифорния, Иллинойс, Миссисипи, Невада, Теннесси и Техас.

Еще одна очень важная сторона промышленности глин — это резко различная стоимость сырья, что очень важно поскольку стоимость регулируется качеством и потребностью; как и масштабы добычи, стоимость глины в известной степени определяет ее народно-хозяйственную ценность. Например, стоимость керамзитовых существенно монтмориллонитовых глин в отдельных местах колеблется от 2 до 5 долл. за 1 т. Это дешевые глины, они известны в очень многих районах и являются местным сырьем. Стоимость натриевого бентонита в зависимости от сорта колеблется от 11 до 14 долл. за 1 т. Кальциевый бентонит из Юты, Калифорнии и ряда других мест стоит порядка 20 долл. за 1 т, а из Флориды и Джорджии 27 долл.

Важность природного качества бентонитов характеризуется и тем фактом, что, располагая крупными запасами собственных бентонитов, в 1969 г. импортировали 76 тыс. т бентонита из Италии и Канады. Причем за итальянский белый высокогелиевый бентонит с о. Понца они платили по 91 долл. за 1 т.

Бентонитовыми глинами принято называть, независимо от генезиса, тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 60—70% из минералов группы монтмориллонита, обладающие высокой связующей способностью, адсорбционной и каталитической активностью.

В начале 50-х годов натриевые бентониты довольно широко использовались для очистки нефти. Сейчас использование их в этом направлении незначительно (2—3% от объема всей добычи). Имеются также тенденции к некоторому снижению использования натриевых бентонитов в буровых растворах, хотя количество бентонита, применяемого для этих целей, удерживается сейчас на довольно высоком уровне.

Непрерывно увеличивается использование натриевых бентонитов в литейном производстве. Интересно, что примерно в 1960 г. появился новый вид применения этих бентонитов в черной металлургии — производство железорудных окатышей.

Такие же тенденции наблюдаются и в потреблении кальциевых бентонитов. Имеет место, в частности, исчезновение ряда старых производств. Так, резко снижается использование кальциевых бентонитов в очистке нефти, но зато чрезвычайно возрастает применение кальциевых и натриевых бентонитов для адсорбционных целей. В небольших количествах кальциевые бентониты используются в буровых растворах. Очистка растительных и животных масел этими глинами в настоящее время практически не производится. Растет применение кальциевых бентонитов в инсектицидах.

Бентониты являются очень многообразным сырьем и следует учитывать именно те их особенности, которые предопределяют область их применения. Сейчас широко используются керамические свойства бентонитов. Отчасти это склеивающая способность глины по отношению к песку или к какому-то другому дисперсному компоненту шихты, что придает этому непластичному материалу прочность как в сыром, так и в сухом виде, а затем возможность спекания этого компонента с материалом шихты, возможность получения единой массы, которая дальше служит уже как монолит. Из-за большей склеивающей способности бентонитовых глин их можно вводить в керамический черепок в 4—5 раз меньше, чем огнеупорных глин, а чем меньше глины вводится в фарфор, тем меньше в нем будет железа.

Требования к глине для формовочных материалов разобраны ниже. Здесь выделяется склеивающая способность глины, причем оказывается, что большую роль играет сродство бентонитов с водой. Бентонитовая глина размокает в воде, обволакивает частицы песка, склеивает их. При этом очень важна толщина склеивающей пленки. Как правило, эта пленка клиновидная, если склеивающий клин небольшой и тонкий, то при высыхании он не разламывается, а держит высохшие частицы склеенными. Если же глины много, то при высыхании клина внешние границы не могут компенсировать усадки и он дает трещину, в результате сцепление между песчаными частицами резко ослабляется. Получение тонкой глинистой пленки важно еще тем, что создается возможность хорошего прониновения газов между частицами песка, благодаря чему отливки становятся ровнее и лучше.

Следует учитывать, и то, что при отливке металла в земляную форму очень большую роль играет растрескивание кварца; кварцевые зерна получают довольно резкий тепловой удар и расплавившаяся глинистая масса должна задержать эти отколовшиеся частицы песка, чтобы они не заполнили поры и не приварились к металлу при отливке.

При изготовлении железорудных окатышей глины играют ту же роль, что и в формовочной массе, но требования здесь еще более жестки. Окатыш в сыром виде претерпевает исключительно тяжелую нагрузку. При испытаниях он еще сырым должен упасть не менее 20 раз с высоты 30 см и не разбиться. Конечно, прочность в сыром виде у такого окатыша должна быть весьма велика, поэтому здесь может использоваться только глина, дающая достаточно прочную связку в сыром виде. Сырой окатыш подвергается керамической обработке: во-первых, резкому огневому высушиванию, а во-вторых, прокатке и обжигу. Здесь опять возникает тепловой удар, которому глина должна противостоять. После обжига окатыши поступают в домну и там подвергаются довольно жесткому воздействию температур и давлений. В связи с этим к твердости и прочности окатышей после обжига предъявляются очень высокие требования.

Знаменитая глина Понца очень своеобразна. Она достаточно богата  $\text{SiO}_2$  (65%); содержит 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и около 15% Fe, но, что самое интересное, в ней в среднем присутствует примерно 1,6% CaO, довольно много K (0,8%) и не так много Na — 0,64% (это в основном кальциевый бентонит). Итальянские геологи большое значение придают калию

и, хотя они говорят, что калий в глинах Понца связан с гидрослюдой и слюдой, содержание которых в глинах примерно до 10%, но тем не менее, в условиях обжига, по их мнению, калий сказывается довольно резко.

Использование бентонитовых глин весьма разнообразно и достаточно широко. Здесь дана только общая картина требований промышленности к глинам. В книге все приводимые сведения уточнены и расширены, они помогут поискам и разведке нужных видов глины.

В заключение следует остановиться еще на генетических особенностях глин двух месторождений: на природе обменного основания осадочных глин Огланлинского месторождения в Туркмении и на происхождении Асканского месторождения в Грузии. Огланлинские глины образуют правильный пласт, который протягивается между двумя мергельными слоями на довольно большие расстояния. Изучение показывает, что этот пласт сложен в некоторых центральных участках натриевыми, а в ряде мест кальциевыми бентонитами, причем кальциевые бентониты встречаются там, где к глинистому пласту по трещинам подходят грунтовые воды. По-видимому, первоначально все месторождение было сложено натриевыми бентонитами, а затем в результате ионного обмена между грунтовыми кальциевыми водами и натриевой глиной натрий обменного комплекса глины заменялся кальцием вдоль путей движения кальцийсодержащих вод. Натриевые бентониты являются, таким образом, реликтами первоначальных глин.

Д. С. Белянкин и В. П. Петров детально изучили Асканское месторождение в Грузии и показали приуроченность глин к развитой здесь древней коре выветривания, с которой связано и образование красноземов. Впоследствии некоторые грузинские исследователи сочли более правильным объяснить генезис этих глин воздействием гидротермальных растворов. Основанием для такого заключения было наличие в глинах, в особенности в основании глиняной толщи, цеолитов в пустотах и цементе, а иногда и сульфидов. В. Н. Разумова в последнее время все глинообразования Грузии и Аджарии, включая и красноцветы окрестности Чаквы, связывает с гидротермальными процессами. Так как прямых доказательств, уверенно говорящих о том или ином генезисе асканских глин, пока нет, то ниже обсуждаются все существующие предположения о генезисе, хотя не дается какого-либо окончательного решения.

Отличить гидротермальные глины от глин выветривания весьма трудно, но вполне возможно. Английские специалисты считают гидротермальным продуктом знаменитые корнуольские каолины, месторождения которых очень широко эксплуатируются. Территориально корнуольские месторождения близки к знаменитым медным и оловянным месторождениям, известным в этом районе.

Неоднократно указывалось, что наличие сульфидов и цеолитов в глинах, если таковые присутствуют в материнской породе в других местах, не могут служить доказательством их гидротермального происхождения: и сульфиды, и цеолиты могут сохраниться в нижних горизонтах кор выветривания. Не может служить также доказательством и состав глины: как монтмориллонит, так и каолинит могут возникать и при выветривании, и близ выхода гидротерм на поверхность. Может быть, только в гидротермальных глинах можно указать на большое развитие сульфатных минералов, в первую очередь алунита. Основным доказательством служат только общие региональные признаки — морфологическое положение глин и их приуроченность к областям регионального развития древних кор выветривания.

Региональное развитие каолинов в Корнуолле в Англии, присутствие коры выветривания на противоположной стороне Ла-Манша в Бретани и наличие на поверхности каолиновых толщ молодых осад-

ков, содержащих продукты перемыва кор выветривания (глинисто-песчаные толщи с огнеупорными глинами и кварцевыми песками), позволяют сомневаться в гидротермальной природе английских каолинов.

Равным образом приуроченность красноцветных глинистых толщ Аджарии и Гурии к определенным плоскостям выравнивания и приуроченность к тем же уровням асканских глин (вернее, к тем местам, где биотитовые туфы — закономерный горизонт местной третичной осадочной толщи — являются материнской породой для глин, выходящих в области развития этих плоскостей выравнивания), а также отсутствие под многими областями красноцветного выветривания заставляет и сейчас не соглашаться с представлениями о гидротермальном генезисе как красноцветов вообще, так и асканских глин. Геоморфологическое исследование и картирование являются обязательной частью изучения всяких толщ выветривания.

При составлении настоящей книги авторы стремились к наиболее полному обзору всех особенностей рассматриваемых полезных ископаемых, причем по каждому разделу стремились дать самые новые сведения. Ведущие вопросы — общая минералогия глин, закономерности размещения месторождений и физико-химические свойства глин — рассматриваются крупнейшими специалистами. Описание строения и генезиса отдельных наиболее крупных месторождений бентонитовых глин поручалось специалистам, проводившим в последние годы разведочные и другие работы на этих месторождениях. Равным образом разделы, рассматривающие условия использования глин и требования к глинам для той или иной промышленности, были написаны специалистами, занимающимися оценкой сырья именно для данной отрасли промышленности.

Участие в написании книги большого авторского коллектива, естественно, потребовало большой работы по общему редактированию текста. Такая редакция осуществлялась в г. Казани группой сотрудников ВНИИГЕОЛНЕРУД (Н. В. Кирсанов, А. А. Сабитов, А. И. Башлев, П. Н. Залезняк) при постоянном участии проф. В. П. Петрова.

В настоящей книге, как во всяком коллективном труде, встречаются случаи, когда различные авторы по-разному смотрят на тот или иной вопрос и по-своему толкуют то или иное наблюдение. Редакционная коллегия в такие спорные вопросы не вмешивалась, оставляя авторское толкование даже в том случае, если тот или иной член редколлегии имел иное мнение. Редакция сводилась к согласованию и компоновке всех материалов, удалению повторений и необоснованных утверждений, которых впрочем, было весьма мало, при этом суждения по генетическим и другим спорным вопросам оставались на совести писавшего раздел специалиста.

Исключительная широта вопросов, поднимаемых в книге, и глубокое всестороннее рассмотрение их, а также большая новизна сообщаемых сведений безусловно должны привлечь внимание читателей. Авторы надеются, что приводимые данные будут содействовать развитию и успеху работ по изучению месторождений и расширению использования бентонитовых глин в СССР, что предусмотрено в ближайших народнохозяйственных планах.

## МИНЕРАЛОГИЯ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ МИНЕРАЛОГИИ ГЛИН

Большое и все возрастающее практическое значение глинистых минералов является причиной непрерывного расширения и углубления посвященных им исследований. Эффективность этих исследований непрерывно усиливается по мере развития теоретических представлений и совершенствования методов изучения неглинистого вещества. Однако многие вопросы минералогии и генезиса глин все еще не привлекают необходимого внимания исследователей. Освещение некоторых из них является задачей настоящего раздела.

#### Вопросы конституции глинистых минералов

*Изоморфизм в слоистых силикатах.* К числу наименее освещенных вопросов конституции глинистых минералов относится ограниченность изоморфизма в диоктаэдрических двухэтажных силикатах группы каолинита. Близость ионных и орбитальных атомных радиусов железа и алюминия благоприятствует изоморфному вхождению железа в октаэдрические позиции каолиновых минералов. Однако в чисто отобранных минералах этой группы содержание  $Fe_2O_3$  обычно не превышает 2%. На основе данных электронного парамагнитного резонанса сделан вывод о возможном содержании  $Fe^{3+}$  в каолините в четверной координации (Boesman, Schoemaker, 1961). Приблизительно такой же предел содержаний в каолиновых минералах характерен для  $TiO_2$ . Существенные различия ионных и орбитальных атомных радиусов кремния и титана указывают на возможность лишь весьма ограниченного замещения тетраэдров  $SiO_4$  на тетраэдры  $TiO_4$ . С этим согласуется обнаружение во многих каолинитах тонких включений минералов группы двуокиси титана. А. Вейсс и К. Ранге (Weiss, Range, 1966) сделали вывод, что титан, образующий изоморфную примесь в каолините, при нагревании выше  $450^\circ$  обособляется в виде псевдоанатаза ( $Al_4Ti_2SiO_{12}$ ). Примесь рутила и анатаза в ряде каолинитов была установлена с помощью гексафтортитановой кислоты, которая селективно растворяет каолинит, содержащий изоморфную примесь титана, но не растворяет свободную двуокись титана. В семи образцах каолина, изученного Долкэйтером с соавторами Сайерсом и Джексонсом (Dolcater, Syers, Jackson, 1969), в среднем 86% от общего количества титана содержится в виде свободной двуокиси титана, главным образом в виде анатаза.

Неожиданным оказалось замещение групп  $SiO_4$  группами  $AsO_4$  (до 3%) в синтетическом каолините (Kirsch, Pollman, Ottmann, 1968). Так как размеры ионных и орбитальных радиусов атомов этих элементов весьма близки, то такой изоморфизм вполне возможен. Х. Хардер (Harder, 1961) указал, что группы  $SiO_4$  в каолините могут замещаться группами  $BO_4$ . Однако орбитальные атомные радиусы кремния и бора различаются больше, чем орбитальные радиусы кремния и алюминия.

Что же касается ионных радиусов, то понятие о них для бора не имеет реального значения, потому что он входит в силикаты в виде боро-кислородных групп (Christ, Harder, 1969). В некоторых галлуазитах обнаружены небольшие количества меди, изоморфно замещающей алюминий. Диоктаэдрический железный аналог каолинитов состава  $\text{Fe}_4^{3+}(\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot (\text{OH})_8$  не обнаружен, хотя известны существенно триоктаэдрические минералы:  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) <_6(\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_8$  — гриналит и  $\text{Fe}_4^{2+}\text{Fe}^{3+}[\text{Si}_2\text{Fe}_2] (\text{OH})_8$  — кронстедтит. Вместе с тем в бертьеринах  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , для структуры которых характерны двухэтажные, но существенно триоктаэдрические слои, изоморфные замещения проявляются в значительных пределах как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях (Guell, 1958; Novak et al., 1956); это характерно и для амезита —  $(\text{Mg}, \text{R}^{2+})_4\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

В алюмохризотиле с Северного Кавказа содержание каолинитового минала составляет 11,5%, а в серпентине (риколите) из Новой Мексики 46,0% (Сердюченко, 1947). Обзор данных о проявлении изоморфных замещений в октаэдрических и тетраэдрических позициях серпентинов содержится в недавно опубликованной статье Дж. Пэйджа (Page, 1968). Вероятно, изоморфную смесь силикатов со структурой того же типа представляет гровесит —  $(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4(\text{OH})_8$ ; его марганцевому миналу, возможно, отвечает кариопилит.

Отсутствие существенных изоморфных замещений в каолинитах и их проявление в бертьеринах и серпентинах нельзя объяснить различиями ионных радиусов, так как эти различия не служат препятствием для широких изоморфных замещений в диоктаэдрических и триоктаэдрических слонстых силикатах, состоящих из трехэтажных слоев (сметиты, слюды).

Изоморфные замещения вызывают изменение расстояний между атомами, нарушают распределение электрических зарядов и искажают силовое поле в структуре минерала, при значительном характере таких нарушений структуры могут оказаться неустойчивыми, если они не компенсируются нарушениями противоположного характера. В смектитах, слюдах и серпентиновых минералах такая компенсация, по-видимому, осуществляется легче, чем в каолиновых минералах.

Специально рассмотрим изоморфные замещения в серпентиновых минералах. По кристаллохимическим характеристикам медь, цинк и кобальт, с одной стороны, магний и железо — с другой, отличаются незначительно. Однако в группе триоктаэдрических или существенно триоктаэдрических минералов с двухэтажной структурой известны лишь магниезиальные и никелевые члены ряда, но до сих пор не описаны аналогичные минералы кобальта, цинка, меди. Серпентины, содержащие значительные количества кобальта, неизвестны. Цинк в относительно повышенных количествах (до 4%  $\text{ZnO}$ ) был впервые установлен в марганецсодержащих серпентинах Стерлинг-Хилла в США (Palache, 1935); в Алмалыке (Средняя Азия) встречается серпентин, содержащий 3,25%  $\text{ZnO}$  (Бадалов, 1958).

Как следует из данных Д. М. Рой и Р. Рой (Roy, Roy, 1954), искусственные минералы со структурой серпентина получены при использовании в качестве катионов магния и никеля. Не удалось синтезировать серпентиновые минералы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ . Отрицательные результаты дали опыты по синтезу галлиевого, железного и хромового каолинита. В то же время экспериментально получены германиевые аналоги магниевого и никелевого серпентина.

Неудачи искусственного получения цинкового, кобальтового и марганцевого аналогов серпентинов Д. М. Рой и Р. Рой попытались объяснить различием величин радиусов ионов  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Mg}$ . Однако по величине ионных (и орбитальных атомных) радиусов эти элементы существенно не отличаются от никеля и магния и в том или ином коли-

честве могут изоморфно замещать магний. В Стерлинг-Хилле (штат Нью-Джерси, США) встречаются слюды с высоким или повышенным содержанием  $MgO$  9,5—26,1%;  $ZnO$  7,3—12,5%;  $FeO$  1,4—11,5%;  $MnO$  1,5—3,8% (Frondel, Einaudi, 1968). Триоктаэдрическая слюда — хендриксит из того же месторождения содержит (в %): 22,97—21,40  $ZnO$ ; 12,28—13,38  $MnO$ ; 3,69—1,76  $MgO$ ; 0,34—0,69  $FeO$ . Изоморфные примеси  $Zn$ ,  $Co$  и  $Mn$  содержатся также в синтезированных слюдах (Noda, 1955; Donald, Ebruham, Schell, 1959). Замещения  $Co-Ni$  или  $Co-Ni-Fe$  характерны для некоторых арсенидов, сульфоантимонидов, сульфидов и т. д., а замещение  $Ni-Co$  или  $Co-Ni-Mg$  — для отдельных арсенатов. Искусственно при 800—1000° получен силикат состава  $(Mg, Cu)_2 \cdot (Si_2O_6)$  со структурой клинопироксена (Borchert, Krämer, 1969).

По-видимому, изоморфные замещения кристаллохимически сходных элементов во многом зависят от электронного строения атомов и особенностей структур отдельных минералов. Электронное строение атомов, возможно, определяет устойчивость или неустойчивость структур определенного типа, в частности, каолинито-серпентиновой структуры силикатов. Например, у магния нет электронов на электронном уровне  $3d$ , а у цинка этот уровень характеризуется полным количеством электронов, как подчеркнул К. Х. Ведеполь (1965). Особенностью цинка является ярко выраженная тенденция давать структуры, в которых он находится в четверной координации. Характерная кристаллохимическая особенность меди — значительная поляризация ее ионов (Zemann, 1961).

Помимо дальнейшей разработки теоретических представлений, для решения проблемы изоморфизма в слоистых силикатах большое значение будет иметь накопление данных о составе их бесспорно мономинеральных выделений, а также проведение экспериментов по синтезу крайних и промежуточных членов изоморфных рядов.

*Проблема оксония.* К недостаточно разработанным вопросам конституции слоистых силикатов и других глинистых минералов относится возможность вхождения в их структуру гидроксильных тетраэдров и оксония. Первый из этих вопросов не освещался сколько-нибудь детальными экспериментальными исследованиями. Проблеме оксония в гидрослюдах были посвящены эксперименты И. Йёргенсена и И. Розенквиста (Irgensen, Rosenquist, 1963), которые сделали следующие выводы:

1. Гидрослюда могут образоваться из диоктаэдрических мусковитов путем замещения в них некоторых межслоевых катионов нейтральными молекулами воды.

2. Для уравнивания зарядов межслоевых катионов и слоев структуры после замещения части межслоевых катионов водой в октаэдрические позиции входят дополнительные ионы, например протоны.

3. Наиболее вероятными позициями протонов, входящих в слой структуры, являются позиции кислорода в тройной координации, т. е. кислорода в вершинах тетраэдров, который принадлежит как тетраэдрическим, так и октаэдрическим слоям. Во флогопите, который относится к триоктаэдрическим слюдам, такое замещение невозможно, поэтому компенсация зарядов при замещении межслоевых катионов нейтральными молекулами воды может осуществляться окислением железа или замещением  $Mg$  на  $Al$ . Предполагается, что изученные диоктаэдрические гидрослюда можно рассматривать как состоящие из двух крайних минералов:  $KAl_2 \cdot (Si_3Al) \cdot O_{10} \cdot (OH)_2$  и  $H_2O \cdot (Al_2H) \cdot (Si_3Al) \cdot O_{10} \cdot (OH)_2$ . Первое соединение представляет мусковит идеального состава, а второе — является гипотетическим.

В недавно опубликованной работе В. С. Мельникова и Ю. М. Мельника (1969) сделан вывод, что оксоний не обязательно должен входить

в слюды при их преобразовании в гидрослюды, так как компенсация отрицательных зарядов может быть осуществлена другими путями, например вхождением протонов.

*Природа аллофанов.* В последние годы заметно вырос интерес к рентгеноаморфным алюмокремневым образованиям, которые наблюдаются среди молодых или относительно молодых продуктов выветривания, в частности, в почвах на вулканической золе (Япония, Гавайские острова, Тихоокеанское северо-западное побережье США, Новая Зеландия и др.). Такие образования в почвенной литературе стали именоваться аллофанами независимо от количественного соотношения в них кремнезема и глинозема. Все типичные аллофаны являются гидроксилсодержащими силикатами и могут быть разделены на две группы.

1. Аллофаны, характеризующиеся отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  менее 2, рентгеноаморфны, по инфракрасным спектрам обнаруживают общность с андалузитом. Существование в аллофанах этой группы гидроксиллов позже было отмечено Лимуром (Limura, 1969). Рентгеновские эмиссионные спектры показали, что алюминий в таких аллофанах находится как в шестерной, так и в четверной координации (Лапутина, Нарбутт, 1967). Из спектров ЭПР следует, что в структуре аллофанов имеется ближний порядок (Бершов, Минеева, Нюссик, 1968). П. Клосс и др. (Closs et al., 1969) предложили для подобных аллофанов структурную схему, основой которой являются данные о свойствах алюмокремниевых гелей. Предполагается, что основой структуры таких гелей и аллофанов являются ядра из тетраэдров  $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$  с оболочками катионов  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  или  $\text{Al}_n(\text{OH})_m^{(3n-m)+}$ . Однако структурными методами эта схема не обоснована.

2. Аллофаны, характеризующиеся отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  около 2; частью дают рентгеновские порошковые диаграммы, кривые нагревания и инфракрасные спектры, характерные для галлуазитов со слабой степенью упорядоченности структуры; мы их назвали галлуазит-аллофанами. Вместе с тем известны рентгеноаморфные аллофаны с отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  около 2. Детальное изучение одного из них, дающего такую же кривую нагревания, как и аллофаны первой группы (Udagawa, Nakada, Nakahira, 1969) с применением различных методов, включая рентгеновские эмиссионные спектры, привело к выводу, что он, по-видимому, имеет слоистую структуру. С достаточным основанием можно сказать, что с течением времени подобные аллофаны переходят в галлуазит.

Среди продуктов выветривания пемзы и вулканического пепла в Японии был обнаружен имоголит — рентгеноаморфный минерал, дающий отчетливые линии на электронограммах. Формула имоголита —  $(\text{Al}_8\text{O}_4 \cdot \text{OH}_{20}4\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{OH}_4)$ . В результате детальных исследований сделан вывод, что имоголит отличается от аллофанов и от всех известных глинистых минералов. В электронном микроскопе его выделения, оказывается, состоят из различно ориентированных нитевидных индивидов (Wada, Yoshinaga, 1969). Вопрос о генетических соотношениях имоголита с аллофанами разного состава остается открытым.

### Уточнение понятий, классификация и номенклатура

*Понятие о глинистом минерале.* Несмотря на огромную работу по изучению глинистых минералов и близких к ним слоистых силикатов, сущность понятий глина и глинистый минерал не всеми рассматривается одинаково. Как известно, основными особенностями глин, позволяющими однозначно определять их без применения специальных исследований, являются внешний вид и способность изменять свойства

при увлажнении. Очевидно, что наиболее характерной особенностью любой глины, которая дает основание использовать это название, является характер агрегатов: все глины представляют собой скрытокристаллические образования, обычно имеющие очень небольшую твердость, относительно плотные или рыхлые (землистые); они размокают в воде, дают пластичные массы или резко увеличиваются в объеме до образования дисперсий.

Исходя из важнейшей особенности глин — способности размокать в воде — к глинистым следует отнести те минералы из группы слоистых или псевдослоистых силикатов, все или часть агрегатов которых могут давать с водой пластичные массы или дисперсии без специальной предварительной обработки. Типичными глинистыми минералами являются каолинит, галлуазит, монтмориллониты, гидрослюды, некоторые палыгорскиты, а также некоторые смешаннослойные минералы. Помимо глин, типичные глинистые минералы могут входить в состав других пород, различных тонкодисперсных образований и почв. Нет основания относить к глинистым минералам ряд сходных с ними по структуре слоистых силикатов, например тальк, пирофиллит, вермикулит, мусковит, биотит, хлориты, сепиолит и др. Политипные модификации каолинита — диккит и накрит, относящиеся к глинистым минералам, дают агрегаты, которые не могут быть названы глинистыми или глиноподобными; в воде они обычно не размокают. Типичные аллофаны имеют стекловатый облик и не обнаруживают пластичности; их отнести к типичным глинистым минералам нельзя, хотя они, по-видимому, играют ту или иную роль в образовании некоторых слоистых силикатов.

Необходимо подчеркнуть неравноценность понятий «глинистый минерал» и «минерал глинистой фракции». В составе глинистой фракции осадочных пород и почв могут быть весьма различные минералы. Сходные по внешнему виду с глинами образования и породы, не размокающие в воде, заслуживают названия глиноподобных. Типичной глиноподобной породой является сухарная глина, или флинтклей, которая состоит из каолинита, но практически не размокает в воде даже при длительном размачивании; причиной этого являются текстурно-структурные особенности агрегатов каолинита. Другие примеры глиноподобных образований — опализированные агрегаты галлуазита и каолинита, существенно цинальситовые глинки, некоторые агрегаты бертьеринов.

*Классификация и номенклатура слоистых силикатов.* Так как большинство глинистых минералов по своей структуре относятся к слоистым силикатам, то наиболее целесообразно все слоистые силикаты объединить одной классификационной схемой.

В результате дискуссий, имевших место на конференциях Международной ассоциации и Американского общества по изучению глин, предложена следующая классификация слоистых силикатов (табл. 1), включая глинистые. В этой схеме, помимо типов, выделенных по соотношению числа тетраэдрических и октаэдрических слоев, различаются группы с разной величиной слоевого заряда на формульную единицу (Brindley et. al., 1968).

В классификации нет гидрослюды, хотя их можно присоединить к слюдам, расширив для последних пределы изменения величины заряда слоя  $x$ . Однако в этом случае немотивированным оказалось выделение вермикулитов. Специфика последних определяется не величиной заряда  $x$ , а особенностями состава межслоевого промежутка. К группе каолинита и серпентина могут быть отнесены бертьерины и цинальсит, природа которых была уточнена Ф. В. Чухровым и другими исследователями. В подгруппах пирофиллита и талька следует выделить политипы этих минералов.

## Классификация слоистых силикатов, включая глинистые минералы

| Тип   | Группа ( $x$ — заряд слоя на формульную единицу)                 | Подгруппа   | Минералы   |
|-------|--|---|--|
| 1:1   | Каолинита и серпентина<br>$x \sim 0$                             | Каолинита<br>Серпентина   | Каолинит, галлуазит<br>Хризотил, лизардит, ан-<br>тигорит                    |
|       | Пирофиллита и талька<br>$x \sim 0$                               | Пирофиллита<br>Талька   | Пирофиллит<br>Тальк  |
| 2:1   | Смектитов или монтмо-<br>риллонит-сапонитов<br>$x \sim 0,25-0,6$ | Диоктаэдрических смек-<br>титов или монтморил-<br>лонитов<br>Триоктаэдрических смек-<br>титов или сапонитов   | Монтмориллонит, бей-<br>деллит, нонтронит<br>Сапонит, гекторит, соко-<br>нит |
|       | Вермикулитов<br>$x \sim 0,6-0,9$                                 | Диоктаэдрического вер-<br>микулита<br>Триоктаэдрического вер-<br>микулита   | Диоктаэдрический вер-<br>микулит<br>Триоктаэдрический вер-<br>микулит        |
|       | Слюды<br>$x \sim 1$  | Диоктаэдрических слюд<br>Триоктаэдрических слюд   | Мусковит, парагонит<br>Биотит, флогопит                                      |
|       | Хрупких слюд<br>$x \sim 2$                                       | Диоктаэдрической хруп-<br>кой слюды<br>Триоктаэдрической<br>хрупкой слюды   | Маргарит<br>Клинтонит  |
| 2:1:1 | Хлоритов<br>$x$ — непостоянный                                   | Диоктаэдрических хло-<br>ритов (4—5 октаэдри-<br>ческих катионов на<br>формульную единицу)<br>Триоктаэдрических хло-<br>ритов (5—6 октаэдри-<br>ческих катионов на<br>формульную единицу) | Донбассит, судонит<br><br>Пеннин, клинохлор, про-<br>хлорит                  |

Ряд вопросов, касающихся детализации приведенной выше классификации, которая была одобрена в 1966 г. Номенклатурным комитетом Международной комиссии по изучению глин, освещен в работе Ж. Педро (Pedro, 1967). Необходимо создать классификацию смешаннослойных образований, а также единую классификационную схему слоистых силикатов, включающую смешаннослойные образования.

Вопросы номенклатуры слоистых силикатов были рассмотрены на заседании Номенклатурного комитета Международной ассоциации по изучению глин в Токио в 1969 г. Комитет принял рекомендацию: считать основной особенностью слоистых силикатов более сильные связи в слоях структуры в сравнении со связями между ее слоями. Из этого следует, что сепиолиты и палыгорскиты должны рассматриваться как псевдослоистые силикаты. В результате дискуссии по вопросу о названиях «судонит» и «донбассит» было принято единодушное решение относить к донбасситам только собственно диоктаэдрические хлориты, сохранив за дитриоктаэдрическими хлоритами название судониты.

*Смешаннослойные образования.* Вопросы терминологии смешаннослойных образований требуют уточнения. Очевидно, нецелесообразно применять термин «эпитаксия» к неупорядоченным смешаннослойным сростаниям, потому что этот термин был предложен для нарастаний одного минерала на другой, имеющий структуру того же или сходного типа. По-видимому, в этих случаях предпочтение отдается термину «синтаксия» (повторная эпитаксия).

Для минералов с упорядоченным расположением слоев разного состава вряд ли оправдано употребление названия «смешаннослойные

образования», а тем более «смешаннослойные сростания», поскольку они являются вполне закономерными кристаллическими постройками с определенным (в известных пределах) составом, обладают свойствами однородности и периодичности. Их следует рассматривать как силикаты более сложной структуры, состоящие из разнородных слоев. Ф. Липпман и В. Д. Джонс (Lippmann, Johns, 1969) по аналогии с детально изученными тригональными карбонатами типа двойных солей — доломитом и норсеттитом — сделали вывод, что вышеуказанные разнородные слои не идентичны таковым отдельно взятым слоистым силикатам. Очевидно, что общее название «минералы с большим периодом повторяемости» весьма точно передает своеобразие силикатов рассматриваемой группы. Возможно, что те из них, которые не получили специальных названий в классификационных схемах, следует обозначать, основываясь на числе чередующихся в структуре слоев определенного состава, как предложил Д. Блосс (Bloss, 1966). Например, 2—2 — слюда-монтмориллонит (чередование двух слоев слюды и двух слоев монтмориллонита). Однако такие обозначения можно относить и к неупорядоченным смешаннослойным структурам. Будучи минералами определенного состава и структуры, упорядоченные смешаннослойные образования должны иметь специальные названия. Некоторые из них, как ректорит, корренсит, тосудит, прочно вошли в минералогическую литературу. Для неупорядоченных смешаннослойных образований целесообразно указывать содержание отдельных минералов в скобках, например: слюда (30) — монтмориллонит (70).

#### Изучение тонких смесей глинистых и глиноподобных минералов

Одним из недостаточно изученных природных минеральных образований до последнего времени оставался аноксит, впервые обнаруженный в районе Билина в Чехословакии. Особенностью аноксина по сравнению с каолинитом является избыток кремнезема (отношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  в аноксите близко 3:1). Для аноксита характерны червеобразные агрегаты кристаллов с отчетливо выраженной базальной спайностью. В недавно опубликованных работах американских авторов (Langston, Pask, 1968; Allen, Fahey, Ross, 1969) показано, что избыточный кремнезем в анокситах из Билина и Калифорнии представлен аморфными выделениями, играющими роль цемента кристаллов минерала из группы каолинита. Автор настоящей статьи ранее показал, что состав аноксита имеют агрегаты галлуазита с очень тонкими выделениями опалового вещества из месторождения Иман-Тау в Северном Казахстане (Tchoukhrov, 1962).

Смесями оказались и некоторые другие глинистые или глиноподобные образования, ранее описанные под специальными названиями. Например, применение электронной микроскопии и дифракции электронов позволило установить, что медмонтит, который первоначально рассматривался как медистый монтмориллонит, представляет собой тонкую смесь слюды (гидрослюды) с хризокolloй, медистые галлуазиты с повышенным содержанием меди (более 5%  $\text{CuO}$ ) оказались смесями галлуазита и хризокolloй, уральские керолиты, которые прежде относились к числу монтмориллонитов, состоят из тонкодисперсных частиц серпентинового и талькоподобного минералов (Витовская, Берхин, Яшин, 1969). Опубликованы новые данные, свидетельствующие, что алуштиты из различных районов Крыма представляют собой смеси переменного состава (Франк-Каменецкий, Логвиненко, Дриц, 1968).

В области изучения тонких смесей слоистых силикатов предстоит большая работа, результаты которой позволят уточнить представления о природе отдельных минералов.

## О синтезе глинистых и родственных им минералов

Как следует из работ, выполненных различными авторами, синтез слоистых силикатов может служить основой прогнозирования возможности их обнаружения в природе. Так, например, в 1956 г. появилась работа Ж. Эскевена (Esquevin, 1956) о синтезе цинковых силикатов с каолинито-серпентиновой структурой. Независимо от этого автором настоящей статьи силикат такого типа был обнаружен в природе и описан под названием цинальсита. Опыты Эскевена имели большое значение для дальнейшего изучения цинальсита из различных месторождений.

Как указывалось выше, Д. М. Рой и Р. Рой (Roy, Roy, 1954) успешно провели синтез магниезиальных и никелевых серпентинов, но не смогли получить чисто цинковый серпентин (последний не обнаружен и в природе). Д. М. Рой и Ф. Мамптон (Roy, Mumpton, 1956) с большим трудом смогли синтезировать цинковый аналог магниезиального монтмориллонита — стивенсита: особенностью синтетического цинкового монтмориллонита является слабая структурная упорядоченность. Минерал такого состава со слабо упорядоченной структурой несколько позже был обнаружен в природе и назван цинк-силитом (Смолянинова, Молева, Органова, 1960). Крайняя редкость этого минерала согласуется с трудностью его искусственного получения.

Экспериментальные исследования сохраняют свое значение и для уточнения условий образования минералов в природе. Из наиболее новых публикаций, посвященных этому вопросу, можно сослаться на статью Р. Уолласта и др. (Wollast et al., 1968), которые на основании экспериментов пришли к заключению, что единственным безалюминиевым силикатом, который может осаждаться непосредственно из морской воды, является сепиолит.

### Вопросы генезиса глинистых минералов

*О стадийном образовании минералов при выветривании.* В советской литературе распространено представление о стадийном преобразовании гидрослюд с возникновением монтмориллонита как промежуточного продукта их превращения в каолинит (Гинзбург, Рукавишников, 1951). Однако, по заключению А. Г. Коссовской (1968), выветривание мусковита, как правило, происходит не стадийно: структура мусковита полностью разрушается, он непосредственно замещается каолинитом; только в тонких фракциях этот процесс протекает стадийно.

Во французской литературе преобразования слоистых силикатов в связи с их выветриванием и выносом отдельных компонентов именуется деградацией. Ж. Милло (1968) выделяет серию таких превращений, которые могут являться стадийными, например, превращение иллита в монтмориллонит и биотита в вермикулит. Стадийное превращение биотита в монтмориллонит охарактеризовано А. Г. Коссовской (1968).

Имеющиеся данные показывают, что нет оснований говорить об универсальных схемах выветривания отдельных минералов и о возникновении однотипной направленности в формировании серии последовательно образующихся вторичных продуктов, так как условия преобразования первичных силикатов и условия дальнейшего изменения минералов, возникших при их выветривании, могут быть весьма различными. Например, в различных условиях выветривания по полевым шпатам образуются каолинит, галлуазит или монтмориллонит. Последний независимо от способа его возникновения может перейти в каолинит; предполагается, что так образовался каолинит месторождений

шт. Джорджия в США (Altschuller, Dwornik, Kramer, 1965). Уточнение условий, определяющих образование различных продуктов изменения одного и того же минерала, остается важной задачей дальнейших исследований.

*Сухарные глины как каолинитовые агрегаты специфического генезиса.* Результаты сравнительного изучения отечественных сухарных глин (сухарей) и американского флинткля позволяют говорить об их полной аналогии и существовании формации сухарных глин. Особенно характерны сухарные глины, слагающие осадочные более или менее мономинеральные породы, например, в отложениях нижнего карбона. Таковы многочисленные месторождения шт. Миссури (США), Боровичей, Припятской впадины Белоруссии, Карагандинского и Сары-Адырского угольных месторождений в Казахстане, Егоршинского угольного месторождения на Урале (СССР) и др. Образование всех сухарных глин происходило в болотах или мелких озерах с обильной растительностью. В этих условиях шел синтез каолинита, который осаждался в виде сгустков, давших при кристаллизации весьма плотные, практически не смачиваемые агрегаты различно ориентированных частиц; вследствие этого сухарные глины не размокают в воде, хотя и обладают значительной пористостью (у боровичского «сухаря» до 35% и более). Характерной чертой некоторых сухарных глин является наличие минералов свободного глинозема. Весьма вероятно, что причиной их образования является быстрая полимеризация кремнезема в кислых озерно-болотных водах, которая препятствует полному взаимодействию кремнезема с соединениями алюминия.

*Проблема генезиса накрита.* Накрит и диккит давно известны как гидротермальные минералы некоторых хотя и не очень многочисленных месторождений. В последнее время в литературе появилось много новых сведений о дикките гидротермальных месторождений, а также о дикките осадочных пород, испытавших погружение на существенную глубину. Образование диккита в осадочных породах с достаточным основанием связывается с превращением каолинита при погружении осадков на глубину в зону циркуляции нагретых вадозных растворов (конвергенции процессов образования минералов в рудных жилах и в осадочных породах).

Меньше данных имеется в литературе для суждения об условиях образования накрита. Допускается, что в отличие от диккита накрит возникает за счет каолинита при действии стресса и дислокационных подвижек (Шутов, Александрова, Лосневская, 1966). Однако это объяснение нельзя распространить на накрит гидротермальных месторождений, в которых он образовался путем непосредственного отложения из растворов без тектонических воздействий, но не путем замещения каолинита. К сожалению, до настоящего времени нет экспериментальных данных, которые позволили объяснить незначительную распространенность накрита и уточнить условия его образования в природе.

*О некоторых мало распространенных монтмориллонитовых минералах.* Понятие «бейделлит» появилось более 40 лет назад. Существование минерала такого состава подвергалось сомнению, и лишь сравнительно недавно было показано, что монтмориллониты с отношением  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  около 3,1 действительно существуют в природе. Однако достоверные описания бейделлита с указанным соотношением кремнезема и глинозема очень малочисленны, хотя количество анализов монтмориллонитовых минералов весьма значительно. Специфические условия, благоприятствующие возникновению бейделлитов, не выяснены. Неясны также условия образования нонтронита с резко повышенным содержанием железа в тетраэдрической координации.

К минералам группы монтмориллонита принадлежит близкий к стивенситу триоктаэдрический силикат — гекторит, содержащий

1,05—1,22 LiO<sub>2</sub> и около 6% F. Его единственное месторождение — Гектор в Калифорнии. Существует представление о возникновении этой ценной глины в результате изменения дацитовых туфов в озере, питаемом щелочной водой горячего источника, наряду с травертинами, нормальным монтмориллонитом, гейландитом и анальцимом (Ames, Sand, Goldich, 1956). Возможность обнаружения новых месторождений гекторита пока еще не ясна.

*Сепиолит в осадочных породах и образование сепиолитовых месторождений.* В отечественной и зарубежной литературе указывается на находки сепиолита в осадочных породах (карбонатных и более молодых) и некоторых современных осадках. По М. А. Ратееву и Д. Д. Котельникову (1956), для сепиолита характерна приуроченность к доломитам или доломитизированным известнякам. Предполагается, что образование сепиолита происходит в условиях засушливого режима при интенсивной хемогенной седиментации и ослаблении механического осадкообразования. П. Бартоломе (Bartholomé, 1966) пришел к заключению, что для хемогенного сепиолита меловых отложений характерна ассоциация с кальцитом. Несмотря на распространенность сепиолита в осадочных породах, промышленные месторождения его немногочисленны. Одно из них, Сайнайя, находится на границе Танганьики и Кении. Промышленные скопления сепиолита приурочены к доломитизированным озерным известнякам, которые перекрыты содержащими сепиолит глинами и известняками. Поперечник некоторых мономинеральных выделений сепиолита значительно превышает 1 м (Samrson, 1966). Большая ценность сепиолита делает настоятельно необходимой постановку специального литолого-минералогического изучения благоприятных толщ для прогнозирования месторождений этого минерала.

#### ИЗУЧЕНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Монтмориллониты относятся к числу наиболее распространенных минералов, слагающих глины самого разнообразного происхождения. В частности, они являются основным компонентом бентонитовых глин. Монтмориллонитовые минералы обладают весьма своеобразными физико-химическими и технологическими свойствами, которые в значительной степени определяются их структурными и морфологическими особенностями. Это обстоятельство обусловило тот большой интерес, который проявляют исследователи к всестороннему изучению структуры монтмориллонитов.

Основным средством познания структуры и структурных особенностей монтмориллонитов являются методы дифракции рентгеновских лучей и электронов. Применение этих методов к изучению монтмориллонитов позволило установить в общих чертах некоторые особенности структуры этих минералов и объяснить природу некоторых их свойств. Однако многие тонкие детали строения монтмориллонитов остаются пока не выясненными, что связано в основном со следующими обстоятельствами.

Все монтмориллониты представляют собой тонкодисперсный и плохокристаллизованный материал. В этих условиях удается получить довольно бедную дифракционную картину, состоящую в основном только из серии базальных отражений (00*l*) и полос двумерной дифракции (*hk*).

Базальные рефлексы, характеризующие периодичность распределения рассеивающего материала по нормали к слоям, отражают состояние образца и, в частности, степень гидратации монтмориллонитов. Общие рефлексы *hk* не зависят от внешних условий, характеризуют

индивидуальность материала и возникают из-за наличия двумерной периодичности отдельных монтмориллонитовых слоев. Рефлексы  $hkl$ , обязанные существованию трехмерной периодичности в структуре объекта, за редким исключением, отсутствуют. Естественно, что анализ таких дифракционных картин позволяет извлечь относительно небольшую информацию о структуре объекта и часто приводит к неоднозначным выводам. Тем более затруднительным в этих условиях оказывается выяснение взаимосвязей между структурными особенностями и свойствами монтмориллонитов.

Вторым не менее важным обстоятельством, затрудняющим изучение монтмориллонитов, является то, что они обладают исключительно большим диапазоном вариаций кристаллохимических и структурных характеристик, сочетающихся часто в кристаллах одного образца. И если в настоящее время идентификация монтмориллонитов с точки зрения принадлежности их к определенной группе минералов является сравнительно простой операцией, то установление тонких градаций внутри этой группы приводит уже к значительным трудностям. Несомненно, однако, что дальнейший прогресс в познании и объяснении свойств монтмориллонитов связан именно с выявлением их тонких структурных и кристаллохимических особенностей, таких, например, как характер распределения заряда в пределах слоя и между слоями, однородность и неоднородность межслоевых промежутков и самих силикатных слоев и т. п. Таким образом, разработка методов и приемов, позволяющих судить о степени однородности или неоднородности монтмориллонитов и приводить их более полные подразделения, является одной из актуальных задач, связанных с изучением монтмориллонитов.

В данной статье рассмотрены некоторые полученные в последние годы данные о структуре монтмориллонитов и в свете высказанных выше замечаний обсуждены методы рентгеновской диагностики этих минералов.

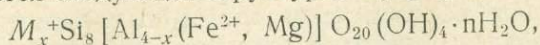
### Структурные особенности смектитов

Термин монтмориллонит обычно употребляется для обозначения: 1) целой группы водных силикатов, которые независимо от химического состава характеризуются одним структурным типом и одинаковыми особенностями дифракционных картин; 2) подгруппы минералов, содержащих преимущественно глинозем и кремнезем, 3) определенного минерала. Такое неоднозначное употребление термина приводит к путанице и поэтому при дальнейшем изложении мы будем для обозначения всей группы монтмориллонитовых минералов использовать термин смектит, который в литературе последних лет широко распространен, а для обозначения определенного минерала — термин монтмориллонит.

Структура смектитов представляет собой совокупность параллельных друг другу силикатных слоев, разделенных обычно молекулами воды и обменными катионами. Силикатные слои образованы двумя непрерывными кремнекислородными сетками тетраэдров, которые своими вершинами сверху и снизу примыкают к расположенной между ними октаэдрической сетке. Такие слои обычно называют трехэтажными и в зависимости от заселения октаэдров подразделяют на ди- и триоктаэдрические. В диоктаэдрических структурах из трех возможных октаэдрических позиций катионы заселяют только две, а в триоктаэдрических — все три октаэдрические позиции. Соответственно, в диоктаэдрических структурах октаэдрическими катионами являются, как правило, катионы трехвалентных металлов ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), а в триоктаэдрических — катионы двухвалентных металлов ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и т. д.).

Среди диоктаэдрических разновидностей смектитов выделяются собственно монтмориллониты, бейделлиты и нонтрониты.

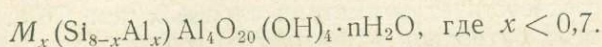
К монтмориллонитам относятся разновидности, средний состав которых выражается следующей структурной формулой:



где  $x$  изменяется в довольно широких пределах от 0,1 до 0,6;  $M$  — межслоевые катионы типа Na, Ca, Mg и т. п.

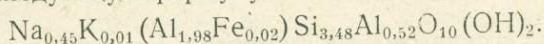
Таким образом, характерная особенность монтмориллонитов состоит в том, что отрицательный заряд слоев сосредоточен в октаэдрах и обусловлен замещением части катионов  $Al^{3+}$  на двухвалентные катионы. Компенсация отрицательного заряда слоев производится катионами  $M$  (Na, Ca, Mg и т. п.), расположенными в межслоевых промежутках структуры.

Средний состав бейделлитов выражается структурной формулой вида:

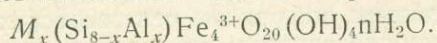


В отличие от монтмориллонитов в структуре этого минерала отрицательный заряд слоев сосредоточен в тетраэдрических сетках и обусловлен замещениями  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$ .

В 1962 г. Вайер и Грин-Келли (Weir, Greene-Kelly, 1962) опубликовали данные о бейделлите из рудника Блек-Джек, Айдахо, и привели для него следующую формулу:



Структурная формула нонтронитов близка к формуле бейделлитов, если вместо катионов Al поместить катионы трехвалентного железа:



Из этой формулы видно, что в нонтронитах отрицательный заряд слоев сосредоточен, как и в бейделлите, в тетраэдрических сетках.

Между монтмориллонитами и бейделлитами, по-видимому, существует непрерывная серия взаимных переходов. При этом отрицательный заряд в октаэдрах уменьшается, а в тетраэдрах увеличивается, в то время как суммарный заряд остается сравнительно высоким. Примером такого «смешанного» смектита может служить образец из Рап-роза, описанный Глезер, Ментайном и Мерингом (Glaeser, Mantine, Mering, 1967). Как показали результаты исследования этих авторов, в таком «смешанном» смектите суммарный отрицательный заряд слоев состоит из отрицательного заряда, сосредоточенного в октаэдрах, и равного по величине заряда, сосредоточенного в тетраэдрах. Однако очень часто смектиты не представляют собой таких однородных систем, в которых все слои одинаковы как в отношении распределения заряда по отдельным структурным элементам слоев, так и в отношении равенства суммарного заряда всех слоев. Схематично можно выделить два типа неоднородных смектитов: 1) механическая смесь монтмориллонитов и бейделлитов, когда в одном образце имеются кристаллиты, трехэтажные слои которых содержат заряд преимущественно в октаэдрах, и кристаллиты, трехэтажные слои которых содержат заряд преимущественно в тетраэдрах. Соотношение между монтмориллонитовыми и бейделлитовыми компонентами может изменяться в самых широких пределах; 3) смешаннослойные образования, в которых в пределах одного кристаллита одновременно содержатся монтмориллонитовые и бейделлитовые слои, либо монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки. В первом случае каждый слой является симметричным в отношении распределения заряда, во втором имеет место полярность в распределении заряда в пределах слоя. Смешаннослойные образования

монтмориллонит-бейделлита могут отличаться друг от друга как соотношением монтмориллонитовых и бейделлитовых слоев (или межслоевых промежутков), так и характером их распределения. Кроме того, такие смешаннослойные образования могут отличаться по степени однородности слагающих образец кристаллитов, т. е. наряду со смешаннослойными образованиями, в которых все кристаллы одинаковы по соотношению слоев разного типа, возможны смешаннослойные образования с неоднородными кристаллитами, отличающимися друг от друга соотношением слоев разной природы и характером их чередования.

*Симметрия слоев.* В настоящее время отсутствуют данные о детальном строении отдельных смектитовых слоев. Однако некоторые выводы о симметрии слоев и о характере распределения октаэдрических катионов были сделаны Мерингом и Оберлен при изучении смектитов с помощью дифракции электронов (Mering, Oberlen, 1967). Эти авторы показали, что распределение интенсивностей отражений на картине микродифракции от очень тонких частиц монтмориллонита из Вайоминга лучше соответствует симметрии слоя  $C2$ , чем  $C2/m$ . Это значит, что центры пустых октаэдров не находятся в плоскости симметрии тетраэдрических сеток трехэтажных слоев, в результате чего симметрия слоя в целом понижается до пространственной группы  $C2$ . Изучение бейделлитов электронографическим методом косых текстур, по данным этих же авторов, показало, что в противоположность монтмориллонитовым, бейделлитовые слои обладают симметрией  $C2/m$ , т. е. центры пустых октаэдров в структуре этого минерала совпадают с центрами симметрии слоев.

*Характер наложения слоев в смектитах.* Как уже отмечалось выше, смектиты характеризуются низкой степенью окристаллизованности, что связано главным образом с неупорядоченным наложением последовательных слоев. По данным дифракции рентгеновских лучей и электронов, по степени упорядоченности пространственного расположения слоев можно выделить следующие три основных типа структур смектитов. Смектиты с турбостратической структурой характеризуются полностью неупорядоченным наложением слоев, которые отличаются друг от друга как взаимными поворотами, так и смещениями вдоль осей  $a$  и  $b$ . Характерная особенность наложения слоев в смектитах с такой структурой состоит в том, что гексагональные петли смежных тетраэдрических сеток соседних слоев не расположены друг над другом, как это имеет место в структурах слюд, и силикатные слои как бы «плавают» относительно друг друга вдоль слоев, образованных молекулами воды в межслоевых промежутках. Дифракционная картина таких смектитов помимо отражений  $00l$  содержит только полосы двумерной дифракции  $hk$ .

Смектиты с полубеспорядочной структурой дают сравнительно острые рефлексы  $hkl$  с  $k=3n$ , что свидетельствует о некоторой пространственной упорядоченности слоев. Нарушения в характере наложения слоев связаны главным образом с их смещениями вдоль оси  $b$  на отрезки, кратные  $b/3$ , или с поворотами на углы, кратные  $120^\circ$ .

Наконец, некоторые структуры смектитов имеют достаточно строго упорядоченное расположение слоев в пространстве, что приводит к появлению на дифракционных картинах пространственных рефлексов  $hkl$ .

Имеющиеся в литературе данные показывают, что степень упорядоченности в значительной степени определяется величиной отрицательного заряда, сосредоточенного в тетраэдрических сетках слоев. Истинные монтмориллониты, такие, как монтмориллонит из Вайоминга, слои которых не содержат тетраэдрического заряда, имеют, как правило, турбостратическую структуру.

«Смешанный» бейделлит из Рапроза, описанный Глезер, Ментайном и Мерингом (Glaeser, Mantine, Mering, 1967), в структуре которого

отрицательный заряд сосредоточен наполовину в тетраэдрах, наполовину в октаэдрах, характеризуется некоторой пространственной неупорядоченностью.

На рентгенограмме бейделлита, описанного Вайером и Грин-Келли (Weig, Green-Kelly, 1962), пространственные рефлексы фиксируются уже достаточно хорошо, что позволило проиндцировать их в орторомбической ячейке с параметрами:  $a=5,14 \text{ \AA}$ ,  $b=8,93 \text{ \AA}$ ;  $c=15,1 \text{ \AA}$ .

Другим фактором, влияющим на характер пространственного расположения слоев, является тип обменного катиона. Глейзер, Ментайн и Меринг отметили, что бейделлит из Рапроза, насыщенный  $\text{Na}^+$  или  $\text{Li}^+$ , характеризуется трехмерной упорядоченностью структуры, которая разрушается после насыщения его  $\text{Ca}^{++}$ . Чистый бейделлит сохраняет трехмерную упорядоченность с обменными катионами  $\text{Ca}^{++}$ , но, напротив, насыщение  $\text{Na}^+$  сопровождается диспергацией и приводит к нарушению упорядоченности структуры. Истинные монтмориллониты с любым обменным катионом не дают структур с трехмерной упорядоченностью.

*Строение межслоевых промежутков.* Характерной особенностью смектитов является то, что в их структуре между трехэтажными слоями находятся молекулы воды, число слоев которых зависит от природы обменного катиона, его валентности и ионного радиуса, относительной влажности и ряда других факторов. До последнего времени считалось, что молекулы воды в межслоевых промежутках смектитов ведут себя подобно двумерным жидкостям, т. е. конкретное расположение молекул воды характеризуется отсутствием какого-либо порядка. Однако в ряде работ последних лет убедительно показано, правда, с помощью косвенных данных, что взаимное расположение молекул воды в межслоевых промежутках смектитов характеризуется некоторой степенью структурной упорядоченности. Меринг и Бриндли (Mering, Brindley, 1967) проанализировали характер изменения профилей полос двумерной дифракции для монтмориллонита из Вайоминга, насыщенного различными обменными катионами и содержащими в межслоевых промежутках различное число слоев молекул воды. Прежде всего, эти авторы показали, что чувствительность к структурным изменениям монтмориллонита различна для полос с различными индексами. Так, например, профиль полосы 11,20 зависит в основном от размера и формы смектитовых частиц, тогда как профили полос 20,13 или 0,6,33 более чувствительны к структурному состоянию минерала. Меринг и Бриндли изучили профиль полосы 20,13. Оказалось, что монтмориллониты, насыщенные Na и находящиеся в обезвоженном состоянии, имеют дифракционную полосу 20,13, профиль которой характеризуется сравнительно большой полушириной. По мере увеличения числа слоев молекул воды в межслоевых промежутках монтмориллонита наблюдается все более сильное уменьшение полуширины дифракционной полосы 20,13. Это свидетельствует о том, что гидратированная вода в Na-монтмориллоните ведет себя не как двумерная жидкость, а характеризуется заметной степенью упорядоченности либо по отношению молекул  $\text{H}_2\text{O}$  к поверхности силикатных слоев, либо по их взаимному расположению относительно к поверхности силикатных слоев. Аналогичный эффект был получен и в случае монтмориллонита, насыщенного катионами Cs. Поскольку рассеивающая способность Cs по отношению к рентгеновским лучам достаточно высока, то эффект обострения полосы 20,13 свидетельствует не только о структурной упорядоченности в расположении молекул воды, но и о расположении катионов Cs в гексагональных полостях тетраэдрических сеток трехэтажных слоев.

В случае монтмориллонита, насыщенного катионами Ba, оказалось что при гидратации происходит не обострение, как в случае Na-монтмориллонита, а расширение дифракционного профиля полосы 20,13. Учи-

тывая высокую рассеивающую способность Ва, можно полагать, что этот эффект связан с более неупорядоченным распределением Ва в межслоевых промежутках гидратированного монтмориллонита по сравнению с обезвоженным. Если в обезвоженном монтмориллоните катионы Ва располагаются в полостях, образуемых тетраэдрическими сетками слоев, то при гидратации они покидают силикатные поверхности и координируют молекулы  $H_2O$ , находясь уже посередине между силикатными слоями, и отделены от тетраэдрических сеток молекулами  $H_2O$ . Выводы Меринга и Бриндли хорошо соответствуют результатам изучения положения обменных катионов и воды в межслоевых промежутках монтмориллонита, полученным с помощью одномерных синтезов Фурье на основании анализа интенсивностей базальных отражений 001. Этим методом Пезера и Меринг (Pezzerat, Mering, 1967) изучали строение межслоевых промежутков монтмориллонита, насыщенного Na и Ca и находящегося в гидратированном и обезвоженном состоянии. Результаты исследования показали, что положение межслоевых катионов  $Na^+$  не изменяется как в гидратированном, так и в обезвоженном состоянии. Эти катионы слегка погружены в гексагональные петли, образованные основаниями тетраэдров трехэтажных слоев. В противоположность установившемуся в литературе мнению, оказалось, что в Na-монтмориллоните при  $d_{(001)} = 12,4 \text{ \AA}$  молекулы воды располагаются в межслоевых промежутках двумя слоями. В соответствии с этими данными Мейми (Maty, 1968) предложена модель структуры воды для межслоевого пространства монтмориллонитов, насыщенного моновалентными катионами. В этой модели молекулы воды располагаются так же, как в гексагональной структуре льда, в которой перпендикулярно оси  $c$  «вырезано» два слоя молекул  $H_2O$ . Часть молекул воды, расположенных непосредственно над гексагональными петлями тетраэдрических сеток силикатных слоев, замещена одновалентными катионами. Такое расположение молекул  $H_2O$  в межслоевых промежутках монтмориллонита является достаточно рыхлым, допускает относительные смещения как слоев, так и молекул воды и не противоречит «турбостратической» структуре монтмориллонитов.

Интересные данные получены Родериком, Сенихом и Демирелом (Roderick, Senich, Demirel, 1969), которые изучали изменение положения отражения (001) монтмориллонита из Вайоминга в зависимости от природы обменных катионов и величины относительного давления водных паров  $P/P_0$ . Важно отметить, что при изменении  $P/P_0$ , параллельно с определением  $d_{(001)}$ , проводилось измерение полуширины отражения (001). Результаты измерений показали, что Na- и Ca-монтмориллониты с увеличением  $P/P_0$  обнаруживают непрерывное увеличение  $d_{(001)}$ . Однако характер этого изменения не однороден: в одних интервалах значений  $P/P_0$  градиент изменения  $d_{(001)}$  очень большой, а в других — близок к нулю. При этом оказалось, что полуширина отражения (001) сильно зависит от характера изменения кривой  $d_{(001)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$ . Интервалу значений  $P/P_0$  с максимальным градиентом изменения  $d_{(001)}$  соответствовала максимальная полуширина отражения (001) и интервалу значений  $P/P_0$  с минимальным градиентом изменения  $d_{(001)}$  — минимальная полуширина этого отражения. Очевидно, что такое изменение полуширины рефлекса (001) связано с дискретным вхождением молекул  $H_2O$  в каждый конкретный межслоевой промежуток. Другими словами, изменение числа слоев молекул воды в каждом конкретном межслоевом промежутке происходит скачкообразно. Но процесс сорбции в монтмориллоните идет таким образом, что увеличение числа слоев молекул  $H_2O$  на единицу осуществляется не одновременно во всех межслоевых промежутках, а происходит постепенно от одного межслоевого промежутка к другому. Таким образом, переход от одного со-

стояния монтмориллонита, в котором все межслоевые промежутки имеют  $n$  слоев молекул  $H_2O$ , к другому состоянию, в котором все межслоевые промежутки имеют  $n+1$  слоев молекул воды, при изменении  $P/P_0$  идет через серию смешаннослойных систем, в которых чередуются в разных соотношениях межслоевые промежутки, содержащие  $n$  и  $n+1$  слоев молекул  $H_2O$ . Естественно, что образование таких смешаннослойных систем приводит к расширению отражения (001).

Таким образом, для того чтобы изучать монтмориллониты с однородными межслоевыми промежутками, следует приводить съемку при такой влажности, при которой полуширины базальных отражений имеют минимально возможные значения. Конкретные значения  $P/P_0$  зависят от природы обменного катиона. Так, например, в случае Са-монтмориллонитов оптимальные условия получаются при  $P/P_0=0,7-0,09$  ( $d_{(001)}=16,5 \text{ \AA}$ ) или  $P/P_0=0,4-0,5$  ( $d_{(001)}=15,6 \text{ \AA}$ ). В случае На-монтмориллонита интервал возможных  $P/P_0$  равен  $0,6-0,7$  ( $d_{(001)}=12,5 \text{ \AA}$ ). Характерно, что полуширина пика (001) На-монтмориллонитов практически при всех  $P/P_0$  больше, чем полуширина этого пика для Са-монтмориллонитов. Минимальная полуширина и максимальная интенсивность пика (001) у Са-монтмориллонитов возникает при  $P/P_0=0,8-0,9$  ( $d_{(001)}=16,5 \text{ \AA}$ ). Родерик, Сених и Демирел предполагают, что при этом четыре слоя молекул  $H_2O$  образуют льдоподобную конфигурацию.

Наконец, следует отметить работу Меринга и Глезера (Mering, Glaeser, 1967) по структурному преобразованию Li-монтмориллонитов, подвергнутых нагреванию. Результаты исследования этих авторов показали, что насыщенный Li-монтмориллонит имеет турбостратическую структуру, в которой слои неупорядоченно развернуты и смещены в плоскости (001). Дифракционная картина Li-монтмориллонита, нагретого до  $200^\circ \text{C}$ , обнаруживает изменение, состоящее в том, что широкие полосы  $hk$  с индексом  $k=3n$  превращаются в узкие резкие отражения  $hkl$ . Это свидетельствует об увеличении степени порядка в наложении слоев, которое выражается прежде всего в том, что гексагональные петли тетраэдров соседних слоев располагаются друг над другом (в турбостратической структуре, как отмечалось выше, гексагональные петли смежных тетраэдрических сеток соседних слоев не располагаются друг над другом) и неупорядоченность сохраняется только в отношении поворотов слоев относительно нормали к (001) на углы кратные  $60^\circ$ . Следовательно, если межслоевые катионы в процессе обезвоживания стягивают слои так, что образуется «слюдоподобная» упорядоченная структура, то этот эффект можно обнаружить по соответствующему изменению дифракционной картины.

Таким образом, результаты анализа структуры межслоевых промежутков в монтмориллонитах позволяют сделать следующие выводы.

1. Строение межслоевых промежутков зависит от природы обменных катионов, их валентности и радиуса, которые при данной влажности оказывают решающее влияние на количество адсорбированной в межслоевые промежутки воды.

2. Молекулы  $H_2O$  в межслоевых промежутках монтмориллонитов не ведут себя подобно двумерным жидкостям, а расположены со значительной степенью структурной упорядоченности, во многих случаях образуя льдоподобную структуру.

3. Моновалентные обменные катионы находятся в межслоевых промежутках монтмориллонитов вблизи поверхности кремнекислородных тетраэдров и даже слегка утоплены в гексагональные петли, образуемые основаниями тетраэдрических сеток силикатных слоев. Двухвалентные обменные катионы связаны с поверхностью кремнекислородных тетраэдров только в обезвоженном монтмориллоните, когда имеется возможность расположить друг над другом петли смежных тетраэдрических сеток соседних слоев и собственно компенсации заряда

одновременно в двух этих слоях. В процессе гидратации двухвалентные катионы покидают поверхности силикатных слоев и координируют расположение молекул  $H_2O$ , находясь посередине межслоевого промежутка (по нормали к слоям).

Такая разница в поведении одно- и двухвалентных катионов связана, по-видимому, с тем, что одновалентные катионы могут непосредственно компенсировать один отрицательный заряд, обусловленный замещением одного  $Al^{3+}$  на  $Mg^{2+}$  в октаэдрах. Поэтому они более прочно связаны с поверхностью силикатных слоев. В случае двухвалентных катионов, учитывая несовпадение гексагональных петель на поверхности смежных слоев и достаточное удаление этих слоев друг от друга, возможность локальной компенсации заряда исключается. В этом случае обменные катионы располагаются на равных расстояниях от ближайших поверхностей соседних силикатных слоев. Конкретный механизм процесса сорбции при двухвалентных катионах обсуждался М. В. Эйришем (1964).

### Некоторые приемы подготовки смектитов к рентгеноструктурному анализу

Изложенные выше представления о структуре смектитов показывают, что при их рентгеноструктурном изучении и диагностике необходимо иметь дело с вполне однородным и точно известным заполнением межслоевых промежутков. Невыполнение этого условия, как будет показано ниже, может привести к ошибкам в интерпретации полученных экспериментальных данных.

*Удаление аморфных соединений.* Возможность однородного и точно известного заполнения межслоевых промежутков в образцах, содержащих смектиты, реализуется лишь при удалении из них аморфных соединений.

*Удаление органических соединений и аморфных гидроокислов Fe.* Широко распространен, особенно в американской литературе, метод, рекомендованный Мерой и Джексон (Mehra, Jackson, 1960). Метод основан на применении дитионит-лимоннокислой системы с буферным раствором бикарбоната натрия. С помощью дитионита ( $Na_2S_2O_4$ ) окисленное железо переводят в растворимое двухвалентное. Последнее связывают в устойчивое, типа хилатных, соединение с лимонной кислотой. К 0,5 г глины или фракции добавляют 20 мл 0,5М лимоннокислого натрия и 2,5 мл 1N  $NaHCO_3$  (на 100 мл). Суспензию нагревают при 80°С (водяная баня) в течение 15 мин, затем добавляют около 0,5 г твердого  $Na_2S_2O_4$ . Нагревают еще 15 мин, периодически встряхивая. Переносят осадок и раствор в центрифужные пробирки и центрифугируют. Скорость вращения ротора центрифуги около 5—6 тыс. об/мин. Если скорость вращения ротора центрифуги около 1000—2000 об/мин, то добавляют 5 мл концентрированной  $NaCl$  и 10 мл ацетона. Сливают центрифугат, а осадок дважды промывают водой, каждый раз тщательно перемешивая.

*Удаление аморфных соединений.* При этом целесообразно воспользоваться методикой, предложенной Хашимотой и Джексон (Hashimoto, Jackson, 1960). Фракция или глина после удаления аморфных соединений Fe помещается в коническую колбочку на 100 мл, обратным холодильником которой является воронка, и заливается 0,5N раствором  $NaOH$ . Необходимо быстро довести раствор до кипения. Важно, чтобы общее время нагревания и кипения не превышало 5 мин. Затем раствор отделяют на центрифуге и промывают водой. Раствор, отжатый на центрифуге (и промывные воды), должен обязательно подвергаться контролю на содержание  $Al$ . Перевод в раствор  $Al$  мо-

жет свидетельствовать о растворении пропорциональных количеств кремния, принадлежавших кристаллической структуре смектита.

*Приготовление катион-замещенных форм.* Используют хлориды Mg, Ca, Na, Li, K и других катионов. В изложенных выше методиках удаления аморфных соединений предполагается, что межслоевые промежутки смектитов заполнены в основном  $\text{Na}^{+1}$ . Однако  $\text{Na}^{+1}$ -замещенные бентониты или фракции не всегда удобны для рентгеноструктурных исследований, так как из них трудно приготовить ориентированный препарат достаточной толщины. Кроме того, при использовании Na-замещенных комплексов можно пропустить смешаннослойные образования, если они сопровождаются смектитом. В связи с этим часто более предпочтительно иметь рентгенофрактограмму фракции или глины, насыщенной Mg.

Чтобы приготовить определенный катион-замещенный комплекс, поступают следующим образом. Образец воздушносухой фракции (глины) или остатки в пробирках центрифуги после удаления аморфных соединений Fe и Si и промывания водой заливают 1N раствором  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  и т. п. и оставляют на ночь. Затем отделяют раствор и вновь заливают его свежей порцией. На следующий день раствор отделяют, а фракцию дважды промывают водой. Важно, чтобы количество раствора при 1N концентрации содержало много больше катионов, чем емкость поглощения образца (фракции). Полнота насыщения может быть проконтролирована рентгенографически. Если рефлексы образуют целочисленную серию и их дифракционные максимумы симметричны, задача для многих исследований может считаться решенной. Сказанное не распространяется на комплексы смектитов с  $\text{K}^{+1}$ ,  $\text{Cs}^{+1}$  и некоторые другие катионы, образующие особые смешаннослойные минералы. Особенно важно контролировать полноту заполнения межслоевых промежутков Li при анализе смектитов по методу Р. Грин-Келли (R. Green-Kelly, 1953).

Значения  $d_{(001)}$  бентонита из Огланлы, насыщенного разными катионами, и вермикулита из Ковдора, приведены в табл. 2. Эти данные получены для образцов, находившихся в воздушно-сухом состоянии.

*Ориентированные препараты при анализе смектитов.* Если фракции приготовлены так, как описано выше, они легко образуют достаточно

Таблица 2

**Рентгенографические характеристики  
оглантинского бентонита  
и ковдорского вермикулита**

| Межслоевой катион | Бентонит, $d_{(001)}$           | Вермикулит, $d_{(001)}$ |
|-------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Ca                | Воздушносухой 15,1              | 14,8                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 15,2                    |
|                   | С глицерином 17,6               | 14,3                    |
| Mg                | Воздушносухой 14,9 <sup>1</sup> | 14,4                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 14,3                    |
|                   | С глицерином 17,6               | 14,3                    |
| Sr                | Воздушносухой 15,1              | 14,8                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 15,5                    |
|                   | С глицерином 17,6               | 14,3                    |
| Ba                | Воздушносухой 12,3              | 12,3                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 16,0                    |
|                   | С глицерином 17,6               | 14,1                    |
| Li                | Воздушносухой 12,3              | 12,3                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 14,4                    |
| $\text{NH}_4$     | Воздушносухой* 12,1             | 11,5                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 11,5                    |
| K                 | Воздушносухой 12,7              | 11,0                    |
|                   | С этиленгликолем 16,9           | 11,0                    |

\* В случае K- и  $\text{NH}_4$ -замещенных комплексов линии широкие или асимметричные.

совершенную пленку ориентированного препарата. Приемы приготовления последних широко вошли в практику рентгеноструктурного анализа при изучении базальных отражений минералов и здесь нет необходимости останавливаться на этом вопросе.

*Ориентированный препарат для определений  $d_{(060)}$  минералов.* При фазовом анализе важно уметь быстро и точно измерять значение  $d_{(060)}$ , а также исследовать профиль соответствующего рефлекса. Рич (Rich, 1957) предложила методику таких определений на ориентированном препарате, полученном высаживанием суспензии глинистого материала на тонкую алюминиевую фольгу. Фольга с пленкой препарата крепится в жесткой рамке, которая устанавливается на столике плоских образцов дифрактометра. Съемка фрагмента дифракционного спектра в пределах  $58-65^\circ$  (Cu-излучение) осуществляется следующим образом. Счетчик устанавливается в положение «0», рабочая плоскость держателя образца разворачивается так, чтобы она располагалась под углом  $90^\circ$  к плоскости первичного пучка. Сцепляют механизмы вращения держателя образца и счетчика. Затем проводят съемку в упомянутых выше пределах дифракционного спектра.

### Вопросы диагностики смектитов

В настоящее время при идентификации смектитов, как правило, ограничиваются изучением поведения образца после его насыщения органическими жидкостями и прокаливания при  $550^\circ\text{C}$ . Если дифрактограмма образца, насыщенного глицерином, содержит рефлекс с  $d_{(001)} \approx 18 \text{ \AA}$ , который после прокаливания образца смещается к  $d_{(001)} \approx 9,5-10 \text{ \AA}$ , то считается, что исследованный объект представлен монтмориллонитом и на этом дальнейшее изучение образца прекращается. Однако, как уже отмечалось выше, смектиты могут отличаться заметной гетерогенностью состава, т. е. представляют собой смеси, например, монтмориллонита и бейделлита, диоктаэдрических и триоктаэдрических разновидностей смектитов, монтмориллонита и тонкодисперсного вермикулита, а также смешаннослойные системы, содержащие в пределах одного кристалла чередующиеся монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки. Кроме того, неупорядоченные смешаннослойные образования слюда-смектит, содержащие более 70% разбухающих межслоевых промежутков, часто дают дифракционные картины, на первый взгляд совершенно похожие на дифракционные картины смектитов. Поэтому если при изучении смектитов желательнее получить более полную информацию об их составе и степени их однородности, следует подвергнуть образец дополнительным обработкам и провести тщательное изучение всех особенностей полученных дифракционных картин. Ниже будут коротко рассмотрены некоторые методы, позволяющие решать перечисленные вопросы.

*Отличие смектитов от вермикулитов.* Согласно исследованиям Уокера (Walker, 1958), различие между смектитовыми и вермикулитовыми межслоевыми промежутками может быть сделано на том основании, что избыточный отрицательный заряд на поверхности силикатных слоев вермикулита больше 0,6 э, тогда как у смектитов этот заряд имеет меньшее значение. Разница в суммарном заряде слоев у вермикулитов и смектитов обуславливает различный характер взаимодействия этих минералов с полярными жидкостями (глицерин, этиленгликоль). Так, например, смектиты, межслоевые промежутки которых заполнены Mg, при насыщении глицерином набухают до  $d_{(001)} = 17,6 \text{ \AA}$ . У вермикулитов в этом случае структурного набухания не происходит, так как в межслоевом промежутке размещается лишь один слой молекул глицерина.

При этом значение  $d_{(001)}$  у вермикулита даже несколько меньше, чем у Mg-замещенного воздушно-сухого комплекса: соответственно 14,2 Å и 14,4 Å.

В случае обнаружения вермикулита по величине  $d_{(060)}$  и распределению интенсивностей отражений (001) можно судить о принадлежности его к ди- или триоктаэдрическому ряду.

*Отличие смектитов от смешаннослойных слюда-смектитовых образований с высоким содержанием смектитовых межслоевых промежутков.* Одно из существенных затруднений, возникающее при идентификации смектитов, состоит в том, что дифракционные картины от неупорядоченных смешаннослойных образований слюда-смектит, содержащих больше 70% разбухающих межслоевых промежутков, очень похожи на дифракционную картину мономинеральных смектитов. Особенно сложно интерпретировать дифракционные картины таких смешанно-слоистых образований, в которых разные кристаллы отличаются друг от друга как соотношением слюдяных и смектитовых межслоевых промежутков (вплоть до существования частиц, содержащих только смектитовые слои), так и характером их чередования. Во всяком случае, факт появления отражения с  $d_{(001)}$  в области 18—19 Å у образца, насыщенного глицерином, является еще недостаточным для решения вопроса о природе исследуемого объекта. Как показывают данные Рейнольдса (Reynolds, 1967), неупорядоченные смешанно-слоистые образования слюда-смектит также дают отражение в этой области межплоскостных расстояний. В связи со сказанным целесообразно на конкретных примерах рассмотреть особенности дифракционных картин от неупорядоченных смешаннослойных образований слюда-смектит.

На рис. 1 помещены дифрактограммы двух смешаннослойных образований (дифрактограмма I и II) слюда-смектит. Из рис. 1 видно, что дифракционные картины от воздушно-сухих Mg-замещенных комплексов характеризуются широким и асимметричным максимумом со зна-

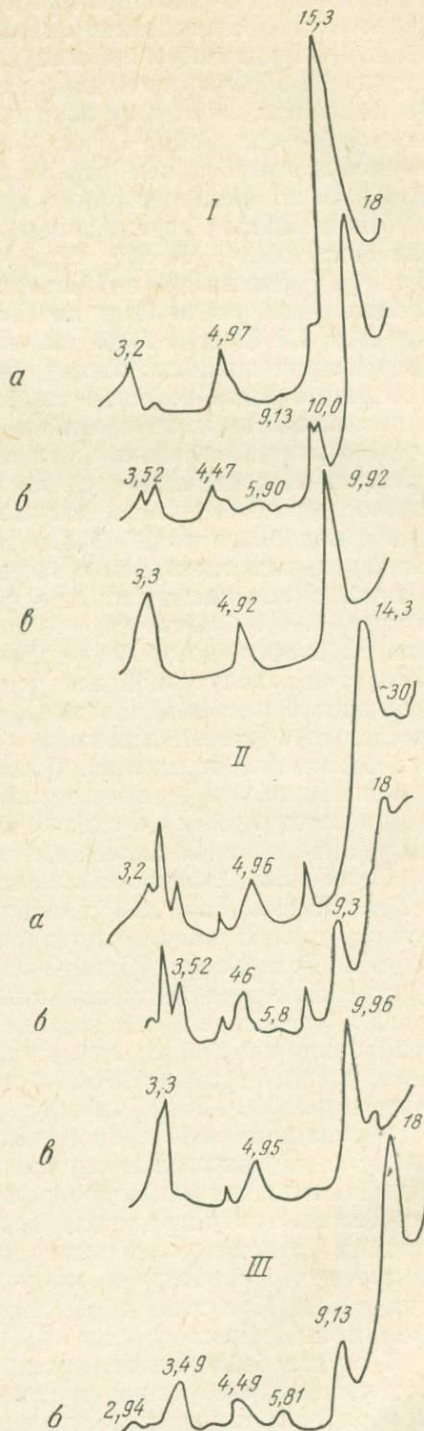


Рис. 1. Рентгендифрактограммы смешаннослойных слюда-смектитов (I, II) и смеси смектита со смешаннослойным образованием слюда-смектит (III): а — воздушно-сухой, б — с глицерином, в — прокалено при 500° С.

чением  $d$  в интервале 14,5—15,5 Å. Асимметрия пика проявляется в плавном спаде интенсивности в сторону больших углов отражения. Максимум с  $d \sim 3,2$  Å очень широкий. В отличие от дифракционного спектра смектитов дифрактограммы анализируемых образцов, насыщенных глицерином, характеризуются следующими особенностями; пониженной интенсивностью первого базального рефлекса, резким подъемом дифракционной кривой в сторону первичного пучка, значением  $d_{(001)}$  около 18 Å (часто и больше этой величины), асимметрией всех дифракционных максимумов и, наконец, тем, что последовательность базальных отражений близка, но не идентична рациональной.

Минимальным содержанием слюдястых межслоевых промежутков отличается обр. I. В обр. II их количество увеличивается, что проявляется в уменьшении интенсивности первого базального рефлекса и относительном увеличении интенсивностей отражений с  $d/n$ , равными 9,3, 4,6 и 3,5 Å. При этом значения  $d/n$  базальных рефлексов уже не образуют рациональной последовательности.

Прямое доказательство того, что рассмотренные особенности дифракционных кривых обусловлены смешанно-слоистым образованием, получено экспериментальным путем. Неупорядоченное смешанно-слоистое образование, содержащее около 60% смектитовых и 40% слюдястых межслоевых промежутков, дифракционная картина от которого типична для подобного рода образований, смешивалось в суспензии с монтмориллонитом в весовом соотношении 1:1. Дифрактограмма такой смеси, насыщенной глицерином, приведена на рис. 1 (дифрактограмма III). Оказалось, что подобная смесь дает единый дифракционный спектр, который практически не отличается от дифракционной картины, полученной для рассмотренного выше природного обр. I, насыщенного глицерином. Таким образом, при идентификации смектитов следует обращать внимание как на значения  $d/n$  и  $I$ , так и на профиль базальных отражений. В этом случае можно отличать смектиты от смешанно-слоистых слюда-смектитовых образований даже тогда, когда последние содержат около 90% разбухающих слоев с нормой переслаивания, меняющейся от одного кристаллита к другому.

*Определение монтмориллонита и бейделлита и их смесей по методу Грин-Келли.* Если по величине  $d_{(060)}$  установлена принадлежность изучаемого образца к диоктаэдрическому типу, то затем с помощью методики Грин-Келли (Green-Kelly, 1953) можно определить, в каком структурном элементе трехэтажных слоев локализован отрицательный заряд, а следовательно, выяснить принадлежность минерала к монтмориллониту или бейделлиту. Сущность методики, предложенной Грин-Келли, состоит в том, что образец, насыщенный Li, прокаливается при температуре 200—250°С и затем насыщается глицерином. При этом монтмориллониты после прокаливания сокращаются необратимо и не реагируют на насыщение глицерином, т. е. после указанной обработки их дифрактограмма имеет отражение с  $d \sim 9,6$  Å. Как предполагает Грин-Келли, при нагревании Li-монтмориллонита до 250° происходит миграция катионов Li непосредственно в пустые октаэдры трехэтажных слоев, что приводит к локальной компенсации заряда и нейтрализации слоев. При этом образуется структура из неразбухающих «пиррофиллитоподобных» слоев.

В случае бейделлитов, насыщенных Li и прокаленных при 250°С, способность к разбуханию в глицерине сохраняется, и после указанной обработки их дифрактограмма содержит рефлекс  $d = 17,6$  Å. Способность к разбуханию у прогретых Li-бейделлитов связана с тем, что отрицательный заряд сосредоточен на поверхности тетраэдрических сеток; катионы Li не в состоянии нейтрализовать силикатные слои и покинуть межслоевые промежутки, так как все тетраэдрические позиции заняты катионами Si и Al.

При использовании данной методики следует тщательно контролировать полноту заполнения межслоевых промежутков катионами Li. На дифракционной картине полное заселение Li межслоевых промежутков в смектитах определяется по наличию целочисленной серии симметричных базальных рефлексов с  $d_{(001)} = 12,3 \text{ \AA}$  в воздушно-сухом состоянии. Кроме того, важно не увеличивать температуру нагревания образца выше  $250^\circ \text{C}$  и прокаливать образец длительное время (не менее 12 ч). То же самое относится и к времени насыщения образцов глицерином. При применении данной методики надо быть уверенным, что исследуемый материал не содержит аморфных соединений железа и кремния. В противном случае, как это убедительно показал В. И. Муравьев (1970), монтмориллониты ведут себя подобно бейделлитам, т. е. разбухают с глицерином после прогрева Li-насыщенных образцов.

Результаты применения методики Грин-Келли показывают, что ряду с собственно монтмориллонитами и бейделлитами смектитовая фаза часто представлена тонкими механическими смесями монтмориллонита и бейделлита, что видно на дифрактограмме по наличию двух отражений с  $d$ , равным 9,6  $\text{\AA}$  и 17,6  $\text{\AA}$ . Дифрактограммы многих образцов (обработанных по методу Грин-Келли) содержат серию широких, асимметричных пиков, которые не образуют целочисленной серии, т. е. имеют те же особенности, которые характерны для смешаннослойных образований. В этих случаях можно предполагать, что в кристаллитах данных образцов чередуются с той или иной степенью порядка и в различных соотношениях монтмориллонитовые и бейделлитовые межслоевые промежутки. Методы интерпретации дифракционных картин от подобных образований те же, что и при анализе обычных смешаннослойных образований (Дьяконов, 1962).

*Метод би-ионных систем Меринга — Глезера.* В основе этого метода лежит тот факт, что бейделлитовые и монтмориллонитовые межслоевые промежутки селективно поглощают ионы Ca и Na из растворов, содержащих их смеси, причем бейделлитовые предпочтительнее поглощают Na-ион. Меринг и Глезер (Mering, Gleaser, 1953) использовали это обстоятельство в своей изящной методике разделения монтмориллонитовых разновидностей, находящихся в смеси. Методика исходит из следующего. Если в образце присутствует смесь монтмориллонита и бейделлита, то всегда можно подобрать такой раствор, в котором соотношение Na:Ca (при общем их количестве, равном емкости анализируемого количества образца), будет соответствовать соотношению содержания этих минералов. Из-за селективности поглощения Na и Ca, а также вследствие разного количества слоев молекул воды в межслоевом промежутке (с Na— $d_{(001)} = 12,4 \text{ \AA}$ , а с Ca— $d_{(001)} = 15,5 \text{ \AA}$ ) при влажности образца около 50%, только при этом соотношении будут получены два дифракционных спектра минералов. При любых других соотношениях Na:Ca будет получен один дифракционный спектр. Кодама (Kodama, 1968) показал, что описанное выше осуществляется и при анализе смешаннослойных образований, содержащих монтмориллонитовые и бейделлитовые промежутки.

Учитывая результаты исследований Меринга и Глезера, а также Кодамы, можно предложить следующую методику. Образец делят на две части (по 0,2 г каждая). Одну часть насыщают Na из 1 N NaCl, а другую (Ca из 1 N CaCl<sub>2</sub>). Избыток растворов отделяют центрифугированием. После этого образцы дважды промывают дистиллированной водой и высушивают. Из приготовленных таким образом Na- и Ca-замещенных образцов готовят смеси, в которых содержание компонентов изменяется, например, так:

|                     |            |           |    |
|---------------------|------------|-----------|----|
| Ca-замещенная часть | 10; 20; 30 | . . . . . | 90 |
| Na-замещенная часть | 90; 80; 70 | . . . . . | 10 |

Смеси заливают дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на ночь. После этого отделяют основную часть воды на центрифуге, а образцы суспензий смесей переносят на покровные стекла для приготовления ориентированных препаратов.

Для Na-ректорита из Пакистана подобные данные были получены Кодамой (Kodama, 1968). Из данных этого автора можно видеть, что при соотношении ионов Na : Ca = 70 : 30 на рентген-дифрактограмме фрагмента дифракционного спектра имеются два максимума. Один из них обусловлен присутствием кристаллитов ректорита с бейделлитовым межслоевым промежутком с Na и  $d_{(001)} = 22,4 \text{ \AA}$ , а другой — с монтмориллонитовым промежутком, заполненным Ca и  $d_{(001)} = 25,5 \text{ \AA}$ . Соотношение количеств кристаллитов того и другого типа примерно соответствует соотношению Na : Ca = 70 : 30. Из-за слабого разрешения базальных рефлексов во многих случаях целесообразно наносить на график зависимость между значениями  $d/n$  рефлексов и отношением Na : Ca. Область резкого перелома кривой примерно соответствует количественному соотношению бейделлитовых и монтмориллонитовых межслоевых промежутков.

*Метод определения заряда трехэтажных слоев.* Лагал и Вайсс (Lagaly, Weiss, 1969) описали эффективный и очень чувствительный метод определения заряда слюдоподобных слоев по изменению межплоскостных расстояний базальных отражений при внедрении между слоями больших органических катионов, в частности производных N-алкиламмония. Возможность изменять и контролировать длину цепей этих катионов позволяет фиксировать условия, когда для нейтрализации заряда в зависимости от удельной площади заряда катионы могут располагаться в один или два слоя, или становиться под углом к поверхности слоев вплоть до угла в  $90^\circ$ . По изменению  $d_{(001)}$  можно определять величину заряда слоев в смектитах, а также выявлять упорядоченные и неупорядоченные смешаннослойные образования.

Качественные сведения о величине суммарного заряда слоев в монтмориллонитах можно получить и по определению количества сорбированных катионов  $K^+$  (Weir, 1965). Если проводить насыщение монтмориллонитов катионами  $K^+$  в количестве, равном обменной емкости минерала, и затем обрабатывать образец глицерином, то по характеру дифракционной картины можно судить, по мнению В. И. Муравьева, о степени однородности распределения суммарного заряда по слоям. К-смектиты, у которых все слои имеют одинаковый суммарный заряд, после насыщения глицерином дают дифракционную картину с рациональной последовательностью рефлексов. В противном случае получают дифракционные спектры, характерные для смешаннослойных систем. Предельное насыщение монтмориллонитов K приводит после насыщения образца глицерином к появлению серии базальных отражений с  $d = 14,3 \text{ \AA}$ .

### ВЕЛИЧИНА СИГНАЛА ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРОТОНОВ ПРЕДЕЛЬНО ГИДРАТИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Изучение гидрофильности отдельных глинистых минералов и их совокупностей — глинистых пород крайне важно, так как это дает возможность составлять оптимальные смеси из воды и глины для целого ряда производственных нужд. Большой интерес представляет расшифровка форм связи воды в глинистых минералах и в любых других дисперсиях системы «вода — твердое тело».

Метод ЯМР позволяет определить концентрацию и энергетическое состояние протонов в веществе, а следовательно, и содержание воды. Во всех работах говорится о высокой точности и разрешающей способности данного метода (Эндрю, 1957; Белых, Куроленин, Скрипко,

1963). Он применялся С. В. Андреевым и Б. К. Мартенсом (1960) для определения соотношений свободной и связанной воды в коллоидах. Большое количество опубликованных в СССР работ посвящено изучению гидроксильного покрова гидрофильных твердых тел (Квливидзе, 1956) и распределению адсорбционных центров по поверхности силикагелей и пористых стекол (Квливидзе и др., 1962). Ряд работ касается содержания и состояния воды в глинах (Матяш, и др., 1962 и т. д.).

На основании исследований, проведенных рядом авторов, можно утверждать, что процесс поглощения воды алюмосиликатной поверхностью протекает за счет гидратации силоксановых групп, образования водородных связей между гидроксилами поверхности и кислородом адсорбирующейся воды, присоединения воды к ионам поверхности и, в частности, к иону кремния с увеличением его координационного числа.

Изучение спектров ЯМР гидратированного силикагеля (Квливидзе, 1964) дает основание утверждать, что у искусственных силикагелей и, по-видимому, естественных кремнегелей мы вправе ожидать существование пяти категорий адсорбционных центров, способных к присоединению воды. Это группы: 1) одиночных, 2) парных, 3) трех и более гидроксильных, 4) силоксановые, образуемые одним атомом кремния, аналогично кетонной группе углерода  $[(\text{—O—})_2\text{Si=O}]$  и 5) силоксановые, аналогичные эфирным ( $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$ ).

На поверхности глинистых минералов, цеолитов и алюмосиликатов с неразбухающей кристаллической решеткой адсорбция воды усложняется наличием ионов металлов, обладающих различной способностью к образованию гидратных оболочек за счет доукомплектования электронных слоев. Уже в этих первичных адсорбционных слоях наблюдается резкая неэквивалентность положения молекул воды с энергетической точки зрения. При этом часть молекул воды обладает значительной подвижностью. Рельеф поверхности минералов сильно влияет на энергию закрепления воды, так как пористость приводит к капиллярной конденсации. На поверхности глинистых минералов, например на монтмориллонитах, вода адсорбируется сложно. Спектр ядерного магнитного резонанса этих минералов так же сложен, как и инфракрасный спектр.

Мы провели исследование влияния адсорбции воды и смол глинистыми породами различного минерального состава на величину ЯМР-сигнала. Был использован прибор ЭВ, ММР-01, созданный в лаборатории ЯМР КБ «Цветметавтоматики». Диапазон измерений влажности по паспорту прибора 2—20%; погрешность  $\pm 0,5\%$ ; магнит с напряженностью поля в 3000 эрстед с зазором в 30 мм; неоднородность магнитного поля  $\sim 10^{-4}$  эрстед в 1 см<sup>3</sup>. Катушка высокочастотного контура, в которую помещалась пробирка с образцом, является частью амплитудного моста, непосредственно выдающего сигналы ЯМР. Второе плечо моста служит для компенсации высокочастотных шумов генератора. Аналогичная схема прибора опубликована в работе Н. М. Померанцева (1960). Мы несколько модернизировали этот прибор, введя термостат и соединив его с самопишущим устройством (ЭПП-09М).

Сигнал поглощения возникает вследствие подвижности протонов воды, связанной гидроксильными группами поверхности минерала глины. Величина сигнала, измеряемого микроамперметром и контролируемого с помощью электроннолучевой трубки, выражена в микроамперах. Амплитудный мост прибора дает возможность записать вторую гармонику сигнала резонанса в достаточно строгой линейной зависимости от влажности образца (Белых, Куроленин, Скрипок, 1963). Специальная система обеспечивает стабильность работы вне зависимости от температурных условий, поскольку в самом приборе имеется эталон влажно-

сти. Меняя эталоны настройки, можно получить четыре степени чувствительности прибора. Наивысшая чувствительность его позволяет определить воду, связанную с поверхностью твердого тела, с наибольшей точностью, но при невысоких содержаниях. Работа с прибором крайне проста.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции паров воды глинистыми породами и широкопористым силикагелем КСК-2 с удельной поверхностью в  $340 \text{ м}^2/\text{г}$ . Перед получением указанных изотерм образцы выдерживали 1,5 месяца в эксикаторах с заданной упругостью пара, взвешивали на весах и затем измеряли величину ЯМР-сигнала.

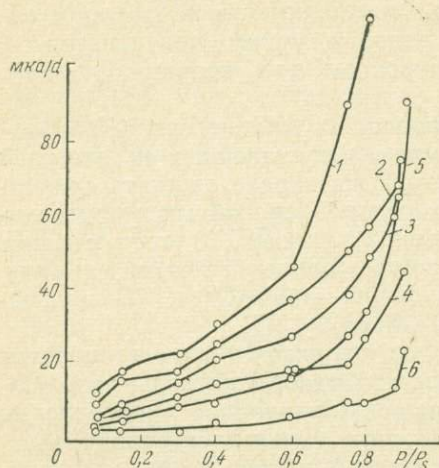


Рис. 2. ЯМР-изотермы адсорбции паров воды глинами

1 — монтмориллонит азкамарский; 2 — бентонит каттакурганский, 3 — силикагель КСК-2. 4 — бентонит ингичкинский; 5 — каолин; 6 — галлуазит-гидрослюдистая глина.

Из рис. 2 видно, что наибольшие величины ЯМР-сигнала наблюдаются у белого азкамарского бентонита (чистый монтмориллонит), способного поглощать при  $P/P_s$  от 1 до 30% воды, удаляемой нагреванием при  $110^\circ \text{C}$ . Величина его удельной поверхности, определенная по теплоте смачивания водой, равна  $301 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Формы изотерм принципиально не отличаются от S-образных изотерм адсорбции, полученных для тех же объектов на весах Мак-Бена и Бакра, но идут более полого (Ездаков, 1959; Ездаков, Ездакова, 1957).

Длительная изотермическая сушка азкамарского серого и белого бентонитов при  $110^\circ \text{C}$  приводит к постоянному значению сигнала соответственно в 4,4 и 18  $\text{мкА/д}$ . Это отвечает содержанию адсорбированной воды 2,20 и 4,7%.

Если предположить, что оставшаяся вода, испаряющаяся до  $280^\circ \text{C}$ , принадлежит монослою, а элементарная площадка, занимаемая молекулой воды в монослое, равна  $14,8 \text{ \AA}^2$ , тогда удельная поверхность окажется равной соответственно 112 и  $336 \text{ м}^2/\text{г}$ . Адсорбция фенола из среды четыреххлористого углерода для первого дает поверхность в  $122 \text{ м}^2/\text{г}$ , а расчет по теплоте смачивания водой для второго  $301 \text{ м}^2/\text{г}$ , т. е. получаются удовлетворительные совпадения значений удельной поверхности.

В силу конструктивных особенностей прибор не обнаруживает протонов, связанных с гидроксильными группами поверхности, и протонов чистой жидкой воды, так как его разрешающая способность низкая (более 0,3 эрстед). Таким образом, уход протона из области строго заданного для прибора времени релаксации делает его неуловимым для прибора.

Путем ионного обмена в слабощелочной аммонийной среде мы приготовили аммонийзамещенные глины. Исследование их показало, что при нагревании они теряют остатки воды и аммиак и ЯМР-сигнал скачкообразно падает до нуля для каттакурганского бентонита (монтмориллонит) при  $320^\circ \text{C}$ , азкамарского монтмориллонита  $240^\circ \text{C}$ , ингичкинского серого бентонита  $280^\circ \text{C}$  и каолина  $200^\circ \text{C}$ .

Глинистые породы, высушенные до прекращения ЯМР-сигнала, дают наивысшую теплоту смачивания водой и бензолом. Прокаливание при более высокой температуре приводит также к потере веса за счет удаления воды, но ЯМР-прибором это уже не фиксируется.

На рис. 3 приведены результаты измерения ЯМР-сигнала для двух бентонитов различной степени влажности. Для каждого бентонита су-

ществует самостоятельная, ему только присущая, кривая зависимости. Зависимость носит экспоненциальный вид.

Если  $W$  — содержание воды, %,  $W_m$  — предельное содержание воды в гле пока она еще остается твердой и  $A$  — ЯМР-сигнал в мка, то в нашем случае

$$W = W_m [1 - \exp k(A_0 - A)],$$

при  $A \rightarrow \infty$ ,  $W \rightarrow W_m$ , тогда  $-k(A - A_0) = \ln\left(1 - \frac{W}{W_m}\right)$ ,

$$A = A_0 - \frac{2,3}{k} \lg\left(1 - \frac{W}{W_m}\right), \quad 1 - \frac{W}{W_m} > 0, \quad \frac{W}{W_m} > 0, \quad \frac{W}{W_m} < 1.$$

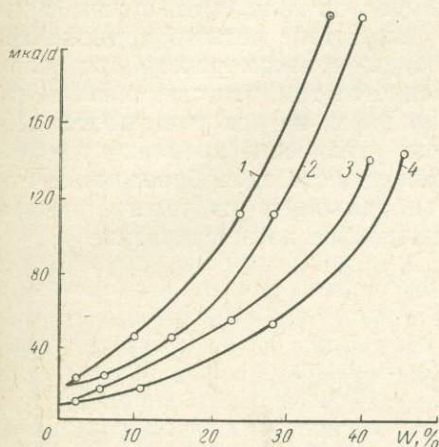


Рис. 3. Влияние содержания воды ( $W$ ) в бентонитах на величину ЯМР-сигнала  
1, 2 — значение мка/д для азкамарского бентонита с учетом воды, удаляемой при  $110^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ ; 3, 4 — соответственно для ингичкинского бентонита

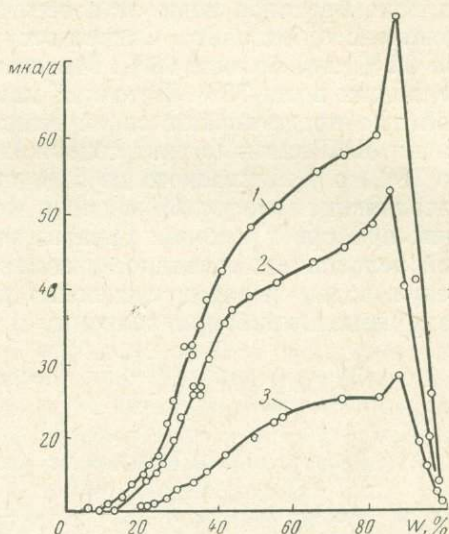


Рис. 4. Величина ЯМР-сигнала азкамарского монтмориллонита, содержащего 0—99,9% воды

1, 2, 3 — кривые изменения величины ЯМР-сигнала суспензий в порядке понижения чувствительности прибора

Таким образом, на приборе ЯМР-спектрометре широких линий измерение можно производить в ограниченной области, когда значения  $W$  не превышают  $\frac{2}{3}W_m$ .

Мы исследовали влияние адсорбции нефтяных смол на величину ЯМР-сигнала глинистых пород. Адсорбция нефтяных смол азкамарским бентонитом из среды легких и тяжелых углеводородов приводит к снижению сигнала на 15—20 мка, что равноценно уменьшению влажности на 1,8—2,5%.

Было проведено также измерение ЯМР-сигнала по второй гармонике для азкамарского и пыжевского монтмориллоцитов. Для этого взяли монтмориллониты различных степеней увлажнения. За нулевую влажность приняли образец, прокаленный при  $600^\circ\text{C}$  до прекращения потери веса. Путем изменения чувствительности прибора величину  $A_0$  можно получить по шкале прибора равной нулю. Это соответствует отсутствию реакции прибора на воду, связанную в виде гидроксидов и в монослой и рассчитанную по потере воды при нагревании.

Из рис. 4 видно, что кривые содержания воды резко поднимаются вверх. При абсолютном содержании воды в 50—58% от веса сухого бентонита кривая идет более наклонно к оси содержания воды, достигая острого максимума при 88% и затем очень круто падает до нуля.

Например, гель азкамарского бентонита при содержании воды 87,8% дает ЯМР-сигнал 76,2 мка, а при 98,94% — 2,1 мка. Следует отметить, что при содержании воды 87,8% азкамарский бентонит — гель, а при 90—98,9% — золь, подверженный довольно быстрому оседанию. Доказано, что: 1) для оводненных бентонитов кривая зависимости ЯМР-сигнала от содержания воды проходит через максимум. При содержании воды в азкамарских бентонитах от 4,5 до 18% кривая зависимости величины сигнала от водосодержания идет параллельно оси водосодержания. Максимальный ЯМР-сигнал дают бентониты с содержанием воды 65—90% к весу прокаленного при 600°С бентонита. Сигнал исчезает, когда концентрация суспензий становится менее 8,5—4,5% (т. е. 90—99% воды); 2) у пыжевского бентонита кривая зависимости ЯМР-сигнала протонов воды от содержания воды лежит ниже, чем для азкамарского бентонита. Сигнал отсутствует, если в бентоните воды меньше 3,8% или больше 98%. Максимальный сигнал наблюдается при содержании воды 73%. В точках максимумов сигнала смеси глины с водой еще представляют собой гели; 3) отсутствие резкого подъема величин ЯМР-сигнала при содержании воды у азкамарского бентонита до 18%, а у пыжевского до 22% объясняется тем, что связанная вода, заполняющая монослой и очень мелкие поры, не вся учитывается нашим прибором, так как уменьшение или увеличение времени продольной релаксации, связанное с изменением свойств адсорбированных молекул воды, выводит суспензию монтмориллонита из узкого участка измеряемых прибором величин; 4) приведенное нами уравнение

$$W = W_m (1 - t^{-k(A - A_0)})$$

или

$$A = A_0 - \frac{1}{k} \ln \left( 1 - \frac{W}{W_m} \right),$$

где  $W$  — содержание воды, %,  $A$  — ЯМР-сигнал по второй гармонике в микроамперах, представляет собой уравнение, описывающее увлажнение совокупности глинистых минералов до состояния пасты.

#### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КРЕМНИСТО-ГЛИНИСТЫХ ОБРАЗОВАНИЙ РАННЕГО И СРЕДНЕГО ПАЛЕОГЕНА ПОВОЛЖЬЯ

Одной из характерных особенностей нижне- и среднепалеогеновых отложений Поволжья является широкое развитие в них кремнистых и кремнисто-глинистых образований: опок, диатомитов, кремнистых глин. Опoki наиболее характерны для нижнесызранских слоев палеоцена. Анализ литолого-фациального строения показывает, что литофациальная зона, сложенная преимущественно чистыми разностями опок и диатомитов или несущая в себе их пласты, приурочена к краевой части нижнесызранского бассейна. В пределах данной зоны, соответствующей в основном правобережной части р. Волги, выявлено 211 месторождений кремнистых пород, из которых 25 разведано по промышленным категориям; запасы опок и диатомитов составляют соответственно 300 млн. т и 89,1 млн. м<sup>3</sup>.

В верхнепалеоценовых отложениях (камышинская свита) кремнистые породы слагают нижнюю, опокую пачку мощностью до 10—15 м. Наиболее характерной разновидностью их являются кремнистые глины. Месторождения их выявлены в Нижнем Поволжье (у сел Антиповка и Караваинка). Глинистые опoki и диатомиты отмечаются в правобережной части Ульяновско-Куйбышевского Поволжья.

В отложениях нижнего эоцена (царицынской свиты) кремнистые глины прослеживаются в виде слоев мощностью до 3 м, которые обычно

переслаиваются с глинистыми опоками. Перспективные участки развития их выявлены в Волгоградской области, в районе с. Белогорки и г. Волгограда (с. Пичуги). Среди среднеэоценовых отложений (мечетинской свиты) кремнистые глины слагают среднюю, вершаутскую пачку. Лучшие разрезы этой пачки описаны в Пензенской области, в районе сел Сухановка, Старый Вершаут, Тютнярь. Мощность глин достигает 10—12 м.

Кремнистые и слабокремнистые разности глин значительно развиты в отложениях киевской свиты в левобережной части Нижнего Поволжья. В пределах правобережной его части выходы песчано-глинистых образований (слагающих нижнюю часть свиты) отмечены южнее г. Волгограда. Мощность их достигает 10—15 м.

Кремнистые породы сложены преимущественно опаловым кремнеземом и глинистым материалом. В диатомитах и опоках аморфный кремнезем является главной составляющей, содержание глинистых минералов колеблется в них обычно от 25 до 35% и лишь в глинистых разностях достигает 50% и более. Опоки и, в меньшей степени, диатомиты характеризуются высокими адсорбционными, гидравлическими, осушающими свойствами. В кремнистых глинах содержание глинистых минералов колеблется от 70 до 90%. По свойствам они стоят ближе к глинам, чем к опокам, и характеризуются высокой пластичностью.

Следует отметить, что свойства кремнисто-глинистых пород в значительной степени определяются минеральным составом их глинистой части. Так, например, при оценке гидравлической активности предпочтительны пробы, глинистая часть которых сложена гидрослюдами, характеризующимися слабой разбухаемостью. При использовании опок в качестве адсорбентов, наоборот, более желательное присутствие монтмориллонита. Состав глинистой части определенное влияние оказывает и на каталитические, фильтровальные, обезвоживающие свойства кремнистых пород. Поэтому естественно, что при характеристике опок, диатомитов, наряду с результатами изучения состава кремнезема несомненно необходимо знать минеральный состав глинистой составляющей. А для кремнистых глин, по своим свойствам стоящим ближе к глинам, нежели к опокам, результаты изучения химического состава глинистой части имеют первостепенное значение.

В результате проведенного нами всестороннего изучения глинистой части кремнистых пород различных продуктивных горизонтов палеогена с применением современных методов исследований, установлены следующие особенности их минерального состава.

Основным глинистым минералом палеоэоценовых опок и диатомитов являются гидрослюды. Показатель преломления их лежит обычно в интервале 1,55—1,56, реже поднимается до 1,58. На рентгенограммах диагностической линией для них является линия с  $d \approx 10 \text{ \AA}$ . В отдельных изученных образцах отмечается значительное присутствие монтмориллонита и смешаннослойных минералов, гидрослюды со смешанными слоями монтмориллонита. Для некоторых образцов характерна примесь каолинита.

Наблюдаемые различия в минеральном составе глинистых фракций опок хорошо иллюстрируются результатами термического анализа. Как видно из рис. 5, отчетливо намечается три типа кривых. Первый из них (пробы I—III) имеет сходство с кривыми нагревания монтмориллонитов. Характерной особенностью является резко выраженный первый эндотермический эффект и четкий двойной эффект с максимумами при 590—605° и 675—695°. Рентгеноструктурными и оптическими исследованиями определено, что основными минералами в данных образцах являются гидрослюда, монтмориллонит обнаруживается лишь в виде небольшой примеси, которая вряд ли может оказать существенное влияние на характер кривых нагревания. По-видимому, в этом слу-

чае большое значение имеет присутствие необычных гидрослюд, гидрослюд со смешанными слоями монтмориллонита. Описанный характер кривых наблюдается чаще у опок нормальных, мало измененных гипергенными процессами.

Второй тип кривых (пробы IV—VIII) типичен для гидрослюд. Характерны хорошо выраженные как первый, так и второй эндотермический эффекты. Наличие в некоторых образцах дополнительной остановки в первом эндотермическом эффекте и слабо выра-

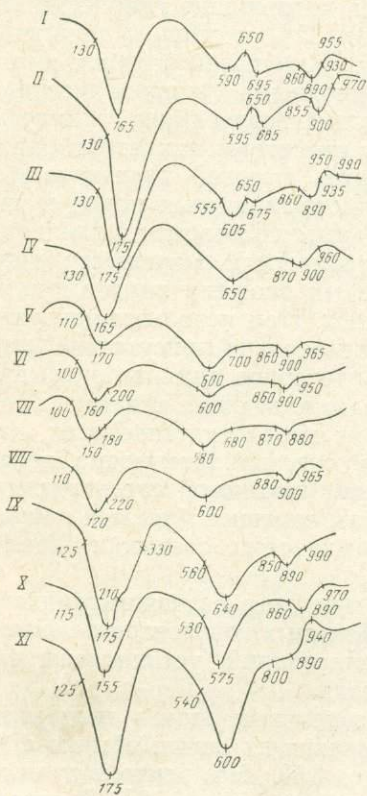


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания глинистых фракций палеоценовых опок

I — Кондарац, обр. 2; II — Павловка, обр. 5; III — Бол. Лопуховка, обр. 5; IV — Красная Сосна, обр. 4; V — Ляховка, обр. 6; VI — Новоузенск (скв. 1), обр. 23; VII — Воскресенское, обр. 5; VIII — Сестренки, обр. 9; IX — Покровка, обр. 8; X — Бол. Станционное, обр. 8; XI — Жемковка, обр. 4

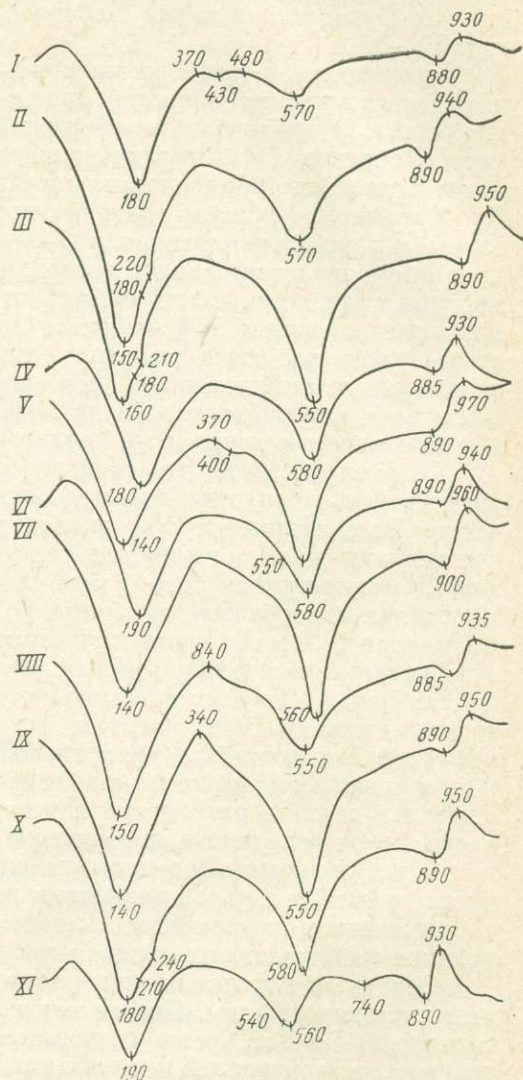


Рис. 6. Дифференциальные кривые нагревания глинистых фракций эоценовых глин

Старый Вершаут, обр. 4, фракция: I — 0,01—0,001 мм, II — 0,001—0,0001; Тютнярь: III — № 8 (0,001—0,0001); IV — № 10 (0,01—0,001); Сухановка: V — № 2 (0,01—0,001), VI — № 4 (0,01—0,001); VII — Калинин, № 2 (0,001—0,0001); VIII — Каменка, № 1 (0,001—0,0001); IX — Н. Захаркино, № 1 (0,01—0,001); Павловка: X — № 2 (0,001—0,0001), XI — (<0,0001)

женный второй эффект могут свидетельствовать о присутствии монтмориллонита. Рентгеноструктурными и оптическими исследованиями содержание его устанавливается до 20—25%. Данные кривые наблюдаются у опок нормальных и окремелых.

Третий тип (IX—XI) более характерен для опок выветрелых, светло-серых. Для него наиболее четко выражен эндотермический эффект

в интервале 530—640° С, свидетельствующий о существенной примеси каолинита.

Состав глинистой части кремнистых пород эоценового возраста значительно отличается от вышеописанных. Рентгеноструктурными, электронномикроскопическими, химическими, термическими исследованиями установлено, что основным компонентом кремнистых глин является диоктаэдрический монтмориллонит. Ряд изученных проб (сел Сухановка, Каменка и др.) состоял исключительно из монтмориллонита. В качестве примеси в некоторых образцах отмечены каолинит и гидрослюда, редко-цеолитовые минералы из группы гейландита. Характер дифференциальных кривых эоценовых глин приведен на рис. 6.

Отмеченные выше различия в минеральном составе глинистой части кремнистых пород отражают прежде всего особенности условий их образования и характер питающих провинций.

В палеоэоценовое время основной питающей провинцией являлся Балтийский щит, продукты разрушения которого приносились в бассейн осадконакопления мощной рекой — Палео-Волгой. Об этом свидетельствует характер распространения литофациальных зон. Анализ литолого-палеогеографических карт (Дистанов, 1966) показывает, что в северной части палеоэоценового бассейна происходило накопление мощных толщ кварцевых песков, являющихся отложениями подводной части дельты. Пески несут характерный для данной питающей провинции комплекс тяжелых терригенных минералов, составляющих почти половину тяжелых фракций. С юга пески окаймляются зоной развития диатомитов, переходящих в опоки. В центральных частях бассейна преобладающим типом пород становятся кремнистые глины. Основным поставщиком глинистых частиц в данное время являлись продукты разрушения характерных для Балтийской питающей провинции кислых изверженных пород и различных метаморфических сланцев. Интенсивному выветриванию пород, их гидрослюдизации способствовал также влажный климат, существовавший в палеоэоценовое время на большей части центральной и восточной Европы.

В эоценовое время наметилась существенная перестройка палеогеографической обстановки. Климат становится более аридным, поступление обломочного материала с севера резко сокращается. Основным источником глинистого материала являются продукты разрушения пород прилегающей суши, представляющей собой сильно сглаженную низменную равнину и сложенную в основном глинистыми образованиями мела и юры, для которых характерно высокое содержание монтмориллонита.

Сокращение площади питающей провинции, ослабление процессов химического выветривания приводит к относительному уменьшению поступления в бассейн аморфного кремнезема и ряда других биогенных элементов, уменьшению интенсивности кремнезема накопления.

Таким образом, среднеэоценовое время, в отличие от палеоэоценового, характеризовалось в Поволжье более благоприятными условиями для отложения слабокремнистых разностей глин преимущественно монтмориллонитового состава.

В настоящее время в пределах Среднего и Нижнего Поволжья выявлено более 10 месторождений кремнистых монтмориллонитовых глин. Наибольший промышленный интерес представляют Сухановское и Тютнярьское месторождения, расположенные в пределах Пензенской области. Мощность пласта глин, залегающих на значительной площади под небольшой толщей вскришных пород, составляет здесь 10—12 м.

Как уже отмечалось в статье А. И. Башлева и И. И. Зайнуллина, наиболее чистые разности эоценовых глин обладают хорошей связующей способностью. Лабораторно-технологическими испытаниями уста-

новлено, что глины Белогорского месторождения принадлежат к глине первого сорта бентонитового формовочного сырья.

Интересные данные получены в процессе изучения отбеливающих свойств кремнистых глин, проведенного в Геологическом институте г. Казани С. Н. Беляевым (использовалось дистиллатное масло ТСП-22, имеющее кислотное число 0,005, цвет по КН-51—6,5 мм). Как видно из табл. 3, в естественном состоянии данные глины характеризуются

Таблица 3

Отбеливающие свойства кремнистых глин

| Адсорбент  | Порода             | Возраст                      | Результаты испытаний         |                                       |                      |
|--|--------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------|
|  |                    |                              | цвет по КН-51, мм            | кислотное число в мг КОН на 1 г масла | коэффициент отбелики |
| Тютнярь  |                    |                              |                              |                                       |                      |
| Валовая проба  | Глина кремнистая   | Pg <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 7,3                          | 0,012                                 | 1,12                 |
| Активированная 25 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       |                    | То же                        | Pg <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 9,2                                   | 0,012                |
| Сухановка  |                    |                              |                              |                                       |                      |
| Валовая проба  | " "                | Pg <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 9,7                          | 0,005                                 | 1,49                 |
| Активированная 25 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>       |                    | " "                          | Pg <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 12,5                                  | 0,0025               |
| Белогорка  |                    |                              |                              |                                       |                      |
| Проба активированная 25 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | " "                | Pg <sub>2</sub> <sup>2</sup> | 13,5                         | —                                     | 2,00                 |
| Биклянь  |                    |                              |                              |                                       |                      |
| Проба активированная 25 %-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Глина бентонитовая | N <sub>2</sub> ak            | —                            | 0,0025                                | 1,87—2,11            |
| Асканит  | То же              | N <sub>2</sub> ak            | 16,5                         | —                                     | 2,38                 |
| Гумбрин  | " "                | N <sub>2</sub> ak            | 11,0                         | —                                     | 1,7                  |
| Каменный Яр  | Опока              | Pg <sub>1</sub> <sup>1</sup> | —                            | —                                     | 2,10                 |
| Зикеево  | "                  | Cr <sub>2</sub>              | —                            | —                                     | 1,91                 |

сравнительно небольшой отбеливающей способностью. Однако они хорошо поддаются активации. Так, в результате обработки их в течение 6 ч 25 %-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> коэффициент отбеливания резко возрос и составил у Сухановских глин 1,90.

Следует отметить, что ценность кремнистых глин как адсорбентов в районах Поволжья в связи с наличием многочисленных месторождений чистых разновидностей опок высокого качества значительно теряется. Так, например, опоки Каменно-Ярского месторождения Астраханской области (одни из лучших в Поволжье) в естественном состоянии в опыте с дистиллатным маслом дали коэффициент отбеливания 2,1 при 1,91 у эталонной зикеевской опоки. В этом отношении они оказались равноценными коэффициентам активированных биклянских бентонитов.

Однако сам факт нахождения в палеогеновых отложениях месторождений монтмориллонитовых глин представляет большой интерес. Дело в том, что аналогичные глины широко развиты за пределами изученной территории в верхнемеловых отложениях Русской платформы, тасаранской свиты эоцена Тургая и Приаралья и т. д. Они также могут служить объектом для поисков месторождений глин высокого качества.

## ГЕНЕЗИС БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ ТИПИЗАЦИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПОИСКОВЫХ РАБОТ

### ГЕНЕТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗМЕЩЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Исследованиями последних лет залежи бентонитового сырья выявлены во многих районах СССР. Однако разведанные и благоприятные для разработки месторождения высококачественных бентонитовых глин все еще редки. Неблагоприятное географическое размещение промышленно важных месторождений бентонитовых глин сказывается отрицательно на степени их освоения, объеме добычи и переработке сырья.

Районы Центра, Северо-Запада, востока Украины, Северного Кавказа, Урала, Западной Сибири, Дальнего Востока и некоторые другие пока не имеют надлежащей разведанной и благоприятной для разработки сырьевой базы, поэтому вынуждены завозить бентонитовые глины за много тысяч километров или применять другие менее качественные виды сырья.

Определилась неотложная задача улучшить географическое размещение бентонитовых ресурсов страны путем выявления их на территории необеспеченных районов. Для решения ее должно быть в полной мере использовано знание генетических особенностей формирования бентонитовых глин, а также палеогеографические и стратиграфические закономерности размещения их месторождений. Решению этой проблемы и посвящена настоящая работа.

На вопросы генезиса и условия формирования бентонитовых глин обращали внимание многие исследователи. Большинство из них до последнего времени рассматривали бентонитовые глины как элювиальные-остаточные и вулканогенно-осадочные образования, возникшие *in situ* за счет наземного разрушения — выветривания или подводного изменения вулканогенных, вулканогенно-осадочных и изверженных пород. Таких взглядов с некоторыми отличиями в деталях о подводном или наземном разложении исходного материала придерживались А. Е. Ферман (1919), И. И. Гинзбург (1941), М. С. Швецов (1948), Д. С. Белякин, В. П. Петров (1950). Подобное представление о происхождении бентонитовых глин сложилось и в зарубежной науке. Так, в США термин «бентонитовые глины» продолжительное время (примерно до 1940 г.) применялся только для аналогов известных вайомингских глин, образование которых, как показал еще Хьюетт (Hewett, 1917), происходило путем разложения вулканических пеплов *in situ*.

Господствовавшее в отечественной и зарубежной науке представление об элювиальном и вулканогенном происхождении бентонитовых глин было отражено Б. Я. Меренковым в 1948 г. в требованиях промышленности к качеству минерального сырья и в 1962 г. с небольшими изменениями С. В. Потапенко и А. А. Вейхером в генетической классификации глин, принятой к руководству геологической службой СССР. Согласно этой классификации для бентонитовых и других промышленных видов глин рекомендуется единое подразделение на три следующие

щих генетических типа: элювиальный, осадочный и метаморфизованный. Авторы классификации отнесли все месторождения бентонитовых глин СССР и мира к элювиальному генетическому типу.

За последние годы в связи с развертыванием поисково-разведочных работ на бентонитовое сырье в СССР и ряде зарубежных стран накопился огромный фактический материал о распространении, характере и генезисе бентонитовых глин. Появились сообщения о находках промышленных месторождений бентонитовых глин гидротермального происхождения, сложного переотложенного генезиса (Bates, 1960) и терригенно- и коллоидно-осадочного (Кирсанов, 1948; 1961; Мачабели, 1963, 1965). Одна из попыток обобщения этого материала сделана в работах грузинских ученых Г. А. Мачабели (1963, 1965) и М. Л. Роква, Г. А. Мачабели, М. С. Мерабишвили (1970), выделивших уже четыре генетических типа бентонитовых глин: аутигенный, терригенный, гидротермальный и в корях выветривания.

Необходимо отчетливо представлять себе, что разработка классификации месторождений бентонитовых глин, имеющих, как правило, сложное происхождение с одновременным или последовательным участием в формировании различных процессов и источников образования глинистых минералов, дело весьма трудное. Нередко о генезисе даже крупных и уже давно эксплуатируемых месторождений (например, Асканском) существуют спорные суждения: еще не удалось установить какой процесс глинообразования для них был ведущим, решающим.

Анализируя многочисленные литературные материалы о генезисе и условиях формирования бентонитовых глин и глин вообще, а также сопоставляя их с результатами собственных долговременных исследований, автор пришел к выводу о необходимости обобщения нового накопленного материала. Первая попытка разработки генетической классификации месторождений бентонитовых глин была предпринята в 1964 г. и освещена в технико-экономическом обзоре по глинистому керамическому сырью СССР, составленному по заданию Министерства геологии СССР и Госстроя СССР. Тогда среди месторождений бентонитовых глин были выделены следующие четыре генетических типа: эффузивно-осадочный, осадочный, элювиальный и гидротермальный.

Месторождения бентонитовых глин СССР и мира подразделяются в генетическом отношении на следующие типы и подтипы:

1) элювиальные остаточные, образованные: а) путем наземного выветривания изверженных, метаморфических и пирокластических пород; б) путем выщелачивания мергелей и известковистых глин; 2) вулканогенно-осадочные, образованные путем подводного преобразования вулканических пеллов и туфов; 3) гидротермальные; 4) осадочные с подтипами, образованными: а) за счет кор выветривания изверженных и вулканогенных пород, а также перемыва месторождений бентонитовых глин элювиального и гидротермального происхождения; б) за счет продуктов разрушения осадочных пород.

Отличительные особенности выделенных генетических подразделений охарактеризованы ниже и иллюстрируются схемой (табл. 4).

*1. Элювиальные месторождения.* К этому генетическому типу относятся месторождения бентонитовых глин, образованных путем глубокого субаэрального выветривания и физико-химических изменений изверженных, метаморфических, пирокластических и осадочных пород. Таким путем могут быть образованы как обычные щелочноземельные (магниево-кальциевые), так и относительно редкие щелочные (калиево-натриевые) бентонитовые глины.

Местонахождения элювиальных монтмориллонитовых глин выявлены на территории Европейской части СССР в пределах Украинского кристаллического щита в Приднепровье и Среднем Побужье в древних и мезозойских корях выветривания по основным и ультраосновным из-

верженным породам (Литвиненко, Додатко, Хорошева, 1963; Лисицына, Газенко, 1967; Додатко, Романенко, 1969), в районах Приднестровья в корях выветривания по протерозойским изверженным породам (Яшкин, 1967), в центральной части Русской платформы в доэйфельских корях выветривания по кристаллическим породам архейского и протерозойского возраста (Ерошев-Шак, Нестеренко, 1967; Никитина, 1968), на территории Белоруссии в выветрелых туфогенных породах венда (Веретенников, Ляхович, 1968), а также на Урале в Орско-Халиловском районе (Гинзбург, 1947) и ряде других мест. По данным А. А. Никитиной (1968), средняя мощность монтмориллонито-гидрослюдистой зоны в доэйфельских корях выветривания по мусковит-биотитовым гнейсам в северной части Воронежской антеклизы равна 6—7 м, а содержание монтмориллонита в глинах этой зоны достигает 50—55%.

Следует отметить, что проведенное под руководством автора в 1969 г. ревизионное опробование и исследование глинистых пород, отобранных из обнажений и керновых материалов в пяти пунктах Приднестровья и Приднестровья в пределах Украины, показало, что встречающиеся здесь в древних корях выветривания монтмориллонитовые глины принадлежат к щелочноземельному типу. Они не отличаются чистотой и, как правило, имеют небольшую мощность, измеряемую редко метрами.

Механизм образования глинистых и других минералов в корях выветривания подробно описан в работах И. И. Гинзбурга (1947, 1963), В. П. Петрова (1967), А. П. Никитиной (1968), Н. А. Лисицыной (1968), В. П. Казаринова и др. (1969) и ряда других исследователей. Руководствуясь результатами этих и собственных исследований, автор пришел к выводу, что формирование бентонитовых глин, как и других полезных ископаемых, связанных с корами выветривания, определяется в основном тремя факторами: составом исходных материнских пород, климатом и тектоникой. Кроме того, значительную роль играют время — продолжительность процесса выветривания, а также характер процессов, последовавших за захоронением кор.

Наиболее благоприятными материнскими породами для образования элювиальных монтмориллонитовых глин являются ультраосновные, основные, иногда средние изверженные, метаморфические и пирокластические породы типа габбро, серпентинитов, дунитов, амфиболитов, перидотитов, лабрадоритов, базальтов, туфогенных образований и некоторых других.

Важную роль играет климат, определяющий соотношение физической и химической форм разложения материнских пород, а также характер вновь образуемых минералов. Для образования и устойчивого сохранения монтмориллонита, как показали исследования Н. М. Страхова и М. А. Ратеева, благоприятен гумидный — умеренный и теплый влажный климат.

Большое значение имеет также и тектоника района, определяющая рельеф, глубину профиля выветривания и возможность формирования коры выветривания.

В соответствии с известной стадийностью образования и преобразования глинистых минералов, можно полагать, что монтмориллонитовые и монтмориллонитосодержащие горизонты, представляющие интерес для поисков бентонитового сырья, приурочены к средней и частично к переходной, к нижней (корневой) зонам — зонам конечной гидратации и выщелачивания профилей кор выветривания. Верхняя зона последних — зона окисления и конечного гидролиза (Гинзбург, 1963), как правило, уже представлена каолинитовыми, галлуазитовыми, гиббситовыми и охристыми глинистыми образованиями, а также железняками.

Промышленных месторождений бентонитовых глин, принадлежащих бесспорно к элювиальному генетическому типу, пока не выявлено.

Генетическая классификация месторождений бентонитовых глин

| Генетический тип месторождений | Подтип   | Способ образования   | Среда                            | Структурно-тектонический район   | Основные источники материала   | Минеральный тип образуемых глин                                       | Месторождения  |
|--------------------------------|--|--|----------------------------------|--|--|---|--|
| I. Элювиальный остаточный      | 1. По изверженным, метаморфическим и пирокластическим породам  | Образование in situ путем наземного выветривания изверженных, метаморфических и пирокластических пород   | Суша                             | Районы активной тектонической и вулканической деятельности                 | Ультраосновные, основные, реже средние изверженные, метаморфические и пирокластические породы                            | Щелочной и щелочноземельный   | Аспиндское в Грузии, Таль-Юрахское в Магаданской обл., Верхне-Убаганское в Северном Казахстане, глины кор выветривания в области Украинского щита и на Южном Урале, Браньянское у г. Моста, в Чехословакии |
|                                | 2. По осадочным породам  | Путем выщелачивания мергелей и известковистых глин   | То же                            | То же  | Глинистая часть карбонатных пород  | Щелочноземельный  | Костюковичское в Белоруссии  |
| II. Вулканогенно-осадочный     |  | Образование путем подводного преобразования (гальмиролиза) вулканических пеплов и других вулканогенно-осадочных пород  | Морская щелочная                 | " "  | Вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы  | Щелочной и щелочноземельный   | Гумбрийское в Грузии, Ханларское в Азербайджане, Огланлинское в Туркмении, Азкамарское в Узбекистане, Пыжевское в Хмельницкой обл., Камалинское в Восточной Сибири, Вайомингское в США                     |
|                                |  |  | Пресноводная                     | " "  | То же  | Щелочноземельный  | Сандерс-Дефайанс в штате Аризона в США   |
| III. Гидротермальный           |  | Путем гидротермального изменения вулканогенных и изверженных пород   | Континентальная или морская      | " "  | Андезито-базальтовые порфириды, трахито-базальтовые туфы и др.   | Щелочной и щелочноземельный<br>Магнезиальные, содержащие литий и фтор | Саригюхское в Армении, Асканское в Грузии, Даш-Салахлинское в Азербайджане, остров Понцо в Италии, Хаттари в Японии и др., Гектор в штате Калифорния в США   |
| IV. Осадочный                  | 1. Переотложенный за счет кор выветривания изверженных, вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород | Путем переотложения и диагенетического изменения продуктов кор выветривания изверженных, вулканогенных, вулканогенно-осадочных пород, а также путем перемыва первичных месторождений бентонитовых глин     | Морская щелочная<br>Пресноводная | Платформенные районы, удаленные от зон вулканической деятельности<br>То же | Гранитовые, гранодиоритовые, гранитогнейсовые и другие изверженные, метаморфические и эффузивные породы                  | Щелочноземельный<br>То же   | Черкасское на Украине, Келесское, Дарбазинское и Андреевское в Казахстане, Портерс-Крик в штате Миссури и Туингс в штате Джорджия в США<br>Григорьевское в Донбассе, Подсинское в Восточной Сибири         |
|                                | 2. Терригенно- и коллоидно-осадочный   | Путем переотложения и диагенетического изменения аллотигенного материала и раскристаллизации коллоидно-дисперсных продуктов разрушения осадочных пород в гумидной и аридной климатических зонах литогенеза | Лагуно-морская слабо щелочная    | " "  | Терригенный и коллоидный монтмориллонитовый и хлорито-гидро-слюдистый материал — продукт разрушения осадочных пород суши | " "   | Биклянское, Нурлатское, Тарн-Варское, Смышляевское и другие в Поволжье   |

II. *Вулканогенно-осадочные месторождения.* К этому генетическому типу относятся вулканогенно-осадочные месторождения бентонитовых глин, образованные *in situ* путем подводного преобразования вулканических пеплов и других пирокластических пород. Преобладающая часть месторождений этого типа формировалась на дне морских водоемов за счет разложения пепла и, по-видимому, частично за счет синтеза хемогенных продуктов, источником которых служили подводные извержения, а также извержения вулканов на побережье и островах. Морская щелочная восстановительная среда весьма благоприятна для преобразования пепла в монтмориллонит. Такое преобразование, как показал Р. Е. Грим, происходило вскоре после накопления пепла или почти одновременно с его накоплением, т. е. главным образом в стадии седиментогенеза и частично диагенеза. Процесс подводного преобразования — гальмиролиза получил первоначальное объяснение у К. Гуммеля (Hummel, 1922). При этом процессе в щелочной среде происходит девитрификация стекла пеплов, разрушение последнего путем вхождения в его состав большого количества воды (Петров, 1967), разложение до гидроокислов (кремния, алюминия и др.), затем коагуляция последних в гели и раскристаллизация в монтмориллонит. По заключению Слоутера и Ирли (Slaughter, Earley, 1965), исследовавших минералогию бентонитов Вайомингского месторождения в США, диагенез пепла в морской среде идет по схеме:  $\text{стекло} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{монтмориллонит} + \text{цеолит} + \text{SiO}_2 + \text{металлические ионы в растворе}$ . По данным других исследователей (Fieldes, 1955; Amonie, Wada, 1962; Alonso, Besoain, Catalina, 1963; Юревич, Соколова, 1967 и др.), стадийное преобразование пепла в монтмориллонит идет по еще более сложной схеме: гидроокислы алюминия  $\rightarrow$  аллофан бескальциевый  $\rightarrow$  бейделлит  $\rightarrow$  монтмориллонит. При этом, как установлено теперь, исходный пепел должен содержать некоторое количество  $\text{MgO}$ , так как пепел, лишенный окиси магния, не изменится в монтмориллонит. Сохранившийся после разложения пепла избыток кремния остается в глине и дает начало кристобалиту, который всегда фиксируется в заметных количествах. Другая избыточная часть окиси кремния является источником свободной окиси кремния и, по Р. Е. Гриму, сосредоточивается в твердых кремниевых слоях, подстилающих или перекрывающих многие бентониты. По данным Г. С. Дзоценидзе (1969), исследовавшего детально Гумбрийское и другие месторождения Кавказа, выносимые при бентонитизации из пеплов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{SiO}_2$ , используются для образования аморфного опала, лимонита, а также глауконита, опоковидных песчаников и опок на тех участках моря, куда вулканический пепел попадал в гораздо меньшем количестве.

По заключению Г. С. Дзоценидзе (1969), процесс монтмориллонитизации пеплового и другого вулканического материала нередко сопровождался образованием цеолитов. Интересные суждения о химико-минералогических процессах, происходящих при разложении вулканического стекла в обстановке морского диагенеза, высказал М. А. Ратеев (1968). Он установил последовательность преобразования миоценовых вулканических пеплов Западной Камчатки и показал, что монтмориллонит там «...является в основном продуктом перестройки сильно гидратированного силикатного каркаса на поверхности обломков стекла и замещает последние в их пределах, образуя агрегаты мельчайших тонкочешуйчатых частиц». Цеолитовые же минералы, по его данным, могут и непосредственно осаждаться из растворов, о чем свидетельствуют более значительные размеры их кристаллов.

Наличие избыточных щелочей в пеплах при щелочной среде морских водоемов обуславливает, по-видимому, возможность образования в них именно щелочных бентонитовых глин. Реликтовая пепловая структура и наличие сохранившихся осколков неизмененного вулканического

стекла не оставляют сомнения в источнике исходного материала. Однако, как отмечает Н. М. Страхов, в процессе подводного вулканогенно-осадочного породообразования неизбежно должно происходить хемогенное образование глинистых минералов, пока еще не замеченное прямыми методами исследований. В связи с этим он указывает, что «...изучение минералогии и химии морских вулканогенно-осадочных толщ становится одним из очень актуальных вопросов теории вулканогенно-осадочного литогенеза, способных пролить свет на крупные вопросы геохимии этих толщ» (Страхов, 1965).

Вне всякого сомнения, что в процессе формирования вулканогенно-осадочных залежей в морской среде с повышенным содержанием свободного кремнезема определенную роль играли и биогенные факторы. Об этом свидетельствует нахождение в бентонитовых глинах обильной морской микрофауны, состоящей из фораминифер и радиолярий, остатков рыб, диатомей и др. Наглядным подтверждением такого вывода может служить Огланлинское месторождение в Туркмении.

Вулканогенно-осадочным путем в морских условиях сформировались многие лучшие месторождения щелочных бентонитовых глин мира, и в том числе известное Вайомингское, а также аналогичная ему по качеству группа месторождений в США: в районе поднятия Блэк-Хилс, в юго-восточной части Монтана и западной части Южная Дакота (Bates, 1960).

Вулканогенно-осадочные месторождения характеризуются относительной однородностью, выдержанностью по простиранию на значительной площади. Высокая дисперсность глин и почти полное отсутствие в них постороннего терригенного материала позволяют предполагать, что с суши поступало ничтожное количество материала. Наиболее чистые разности морских вулканогенно-осадочных бентонитовых глин иногда являются белыми, почти безжелезистыми. К таким особо ценным разновидностям относятся глины Пыжевского и частично Огланлинского и Азкамарского месторождений.

В редких случаях месторождения бентонитовых глин вулканогенно-осадочного типа могут быть сформированы и в континентальных пресноводных условиях, например, месторождение кальциевых бентонитовых глин Сандерс-Дефайанс в штате Аризона, США (Bates, 1960). Залежи промышленных бентонитов здесь приурочены к формации Бидахочи (плиоцен) континентального происхождения. Эта формация распространена ограниченно и приурочена к району истоков р. Литл-Колорадо. Предполагается, что исходный материнский материал — стекловатый пепел — выпадал на неровную поверхность суши и сноился с нее в карманы и углубления. Девитрификация и гидролиз этого материала, по данным Т. А. Кирша и В. Д. Келлера (Kiersch, Keller, 1955), происходили в пресноводных бассейнах. Во всех залежах бентонитов встречаются прослойки песка и алевролита, в промышленных они составляют менее 4%. По данным Р. Л. Бейтса (Bates, 1960), в районе месторождения Сандерс-Дефайанс отмечаются постепенные переходы от чистых гомогенных монтмориллонитовых глин до песчаниковидных мучнистых туфов.

III. *Гидротермальные месторождения.* К этому генетическому типу в СССР принадлежат крупное Саригюхское месторождение в Армении, Асканское в Грузии и Дашсалахлинское в Азербайджане.

Уникальное Саригюхское месторождение высококачественных щелочных бентонитовых глин образовалось за счет гидротермального изменения андезито-базальтовых порфиритов и их туфов верхнемелового возраста. О таком происхождении, по данным Н. П. Тугуши (1961), Г. А. Мачабели (1965), а также ревизионного обследования, проведенного автором в 1969 г., свидетельствуют следующие факты: 1) наличие в глинах пирита, галенита, магнетита, пиролюзита, барита, а в при-

контактных зонах и кристаллов аметиста; 2) постепенные переходы бентонитовых глин в порфиры; 3) монтмориллонизация вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород в приконтактных частях порфиритов; 4) наличие в районе распространения глин гидротермальных выделений агатов и марганца. Саригюхские бентонитовые глины отличаются высокой коллоидальностью и сложены почти чистым натриевым монтмориллонитом. Они характеризуются повышенной магниальностью (3—4%) и относительно высоким содержанием гидроокислов железа (4—6%).

Даш-Салахлинское месторождение щелочных бентонитов расположено в западной части Азербайджана в непосредственной близости от Саригюхского месторождения. Оно имеет аналогичный верхнемеловой возраст и близкий генезис. Как показывают полевые наблюдения, Даш-Салахлинские бентониты, имеющие мощность до 100 м и более, образованы путем гидротермального изменения альбитофинов. В пользу такого вывода говорят наблюдаемые в расчистках постепенные переходы бентонитовых глин в альбитофиры, оглинивание последних в приконтактных частях, а также макроскопически видимые в глинах гидротермальные выделения марганца. Дашсалахлинские глины, как и Саригюхские, состоят в основном из щелочно натриевого монтмориллонита, отличаются высокой коллоидальностью и повышенной набухаемостью.

Доводы о гидротермальном происхождении эоценовых бентонитовых глин Асканской группы месторождений подробно изложены в работах Г. С. Дзоценидзе (1969), А. А. Твалчрелидзе и др. (1959), Г. А. Мачабели (1965) и М. А. Ратеева (1967, 1968). Однако ряд исследователей (Роква, 1941, 1959; Белянкин и Петров, 1950) считает Асканское месторождение элювиальным, образованным путем сложного поверхностного выветривания пемзового «андезито-трахитового» (биотитового) туфа.

К гидротермальному типу относится наилучшее из зарубежных, не превзойденное по качеству месторождение белых безжелезистых щелочных натриевых бентонитовых глин на острове Понцо в Италии. Они обладают необычайно высокой связующей способностью и принадлежат к категории крайне редкого беложгущегося бентонитового сырья, дорого ценящегося на мировом рынке. Сюда же относится месторождение так называемых гекторитов (сапонитов) — магниальных триоктаэдрических бентонитовых глин у железнодорожной станции Гектор в штате Калифорния в США. По данным Л. М. Эймса, Л. В. Санда и С. С. Гольдича (Ames, Sand, Goldich, 1958), они имеют плиоценовый возраст, образованы путем изменения туфов и пеплов, отложенных в замкнутом щелочном озерном водоеме, богатом солями магния, под действием горячих источников. Гекториты содержат в значительных количествах адсорбированные из горячих вод литий ( $\text{Li}_2\text{O}$  более 1%) и фтор (до 4,75%), которые представляют самостоятельный интерес.

К гидротермальному генетическому типу относится группа месторождений высокосортных маложелезистых щелочных бентонитовых глин палеогенового и неогенового возраста в Японии. Среди них широко известно месторождение Бодай в префектуре Исикава, образованное путем изменения анортозитовых риолитов и туфов под воздействием горячих источников. Глины этого месторождения участками содержат, наряду с монтмориллонитом, в значительных количествах цеолиты и кристобалит (Суто и Хаяси, 1957). На месторождении Каминоама в префектуре Ямагата, на севере Японии, наряду с почти чистыми монтмориллонитовыми глинами, встречаются пласты бентонита, состоящие из смеси цеолитов с монтмориллонитом и кристобалитом. Подобную же характеристику имеют бентонитовые миоценовые глины месторождения Хаттари на острове Хоккайдо. Монтмориллонит, как и входящие в состав бентонитов цеолиты, типа клиноптилолита, образованы

за счет гидротермального изменения стекловатых туфов и пепла (Урасима Юкитаси, Сёя Юкко, Судзаки Юкити, 1966).

В последние годы месторождения гидротермальных бентонитовых глин открыты также в Венгрии (Иштенмейзейс, Банд, Комлашко, Мад), Румынии (Окна-Мудс в Трансильвании) и ряде других стран.

Образование гидротермальных бентонитовых глин в преобладающем числе случаев связано с вулканической деятельностью и, как правило, с заключительными стадиями ее (Дзоденидзе, 1969). Качественное разнообразие и содержание в них сопутствующих компонентов-примесей зависит не только от состава исходных пород, но и от состава термальных вод и их кислотности.

В настоящее время образование монтмориллонитовых глин и сопутствующих им минералов путем воздействия горячих источников на продукты вулканической деятельности наблюдаются во многих районах мира и в том числе на Камчатке и Курильских островах. Процессы современного гидротермального метаморфизма пород в вулканических областях детально освещены в работе С. И. Набоко (1966).

IV. *Осадочные месторождения.* Все промышленные залежи бентонитовых глин осадочного происхождения приурочены к выделенным и охарактеризованным Н. М. Страховым гумидной и аридной зонам литогенеза. В ледовой климатической зоне литогенеза месторождения бентонитовых глин описываемого типа не известны. Как отмечает Н. М. Страхов, в формировании глинистых осадков в гумидной и аридной зонах принимают участие механические седиментационные, диагенетические, а при определенных условиях и хемогенные процессы. В гумидной зоне, по Н. М. Страхову и М. А. Ратееву, ведущим процессом в формировании глинистых осадков является механический. Автор разделяет это представление, но не может согласиться с высказываниями Ч. Уивера (Weaver, 1958) о том, что роль диагенетических преобразований глинистых минералов в водоемах гумидной зоны ничтожна, а аутигенное образование вообще исключено. Как будет видно далее, факты противоречат такому суждению.

Формирование переотложенных — осадочных месторождений бентонитовых глин имеет сложное происхождение. Общим и ведущим процессом здесь является только переотложение исходного обломочного и коллоидно-дисперсного материала с размываемой суши в бассейн седиментации. Но поскольку состав материнских пород разнообразен, то образуемые за счет их размыва залежи глин неизбежно унаследуют это разнообразие.

Важное значение для формирования осадочных залежей бентонитовых глин как в гумидной, так и особенно в аридной зонах литогенеза имеет также гидрохимическая среда водоемов. Щелочная среда морских водоемов, к которым приурочена преобладающая часть месторождений описываемого типа, благоприятствует преобразованию хлоритогидрослюдистых продуктов выветривания и раскристаллизации гелей в монтмориллонит, т. е. способствует обогащению принесенного обломочного монтмориллонитсодержащего глинистого материала диагенетическим и хемогенным монтмориллонитом. В кислой гидрохимической среде, наоборот, происходит разубоживание уже принесенного монтмориллонита путем существенного превращения его в гидрослюду, а частично даже и в каолинит. О значительном влиянии гидрохимических и других факторов среды на формирование и сохранение глинистых минералов свидетельствуют убедительные факты, приводимые в работах М. С. Швецова (1948), М. Ф. Викуловой (1958 г.), А. Г. Коссовской (Копелиович, Коссовская, Шутов, 1961), Г. А. Мачабели (1963, 1965), В. А. Франк-Каменецкого (1967), И. Д. Зхуса (1966), А. А. Ныrkова (1968) и др. Наконец, необходимо отметить, что формирование осадочных залежей бентонитовых глин сопровождалось в ряде случаев и

осаждением пеплового материала — продукта близкой или отдаленной вулканической деятельности.

В тектоническом отношении формирование месторождений осадочных бентонитовых глин относится к районам и эпохам ослабленной тектонической деятельности. Это хорошо подтверждается на примере поволжской группы месторождений, приуроченной к эпохе максимального развития акчагыльской трансгрессии и началу регрессии. По данным М. З. Закирова (1966), к эпохе ослабленной активности тектогенеза относятся месторождения бентонитовых глин средне- и верхнепалеогенового возраста в Приташкентском районе, Ферганской депрессии, Сурхандарьинской области и некоторых других районах Средней Азии. В тектонически активных районах месторождений бентонитовых глин осадочного типа не зарегистрировано. В таких районах, как правило, развиты лишь грубообломочные и песчано-алевритовые полимиктовые глинистые породы.

Согласно данным Р. Л. Бейтса (Bates, 1960), С. В. Потапенко и А. А. Вейхера (1962) и исследованиям Н. В. Кирсанова (1948, 1961, 1966), осадочные месторождения бентонитовых глин формируются в основном в морских, лагунно-морских и реже в озерно-лагунных условиях.

В палеогеографическом отношении в гумидной климатической зоне литогенеза промышленные залежи бентонитовых глин формируются чаще всего в мелководных прибрежных условиях. В аридной же климатической зоне их образование тяготеет к более отдаленным от берега и застойным участкам морских водоемов. К прибрежным участкам здесь, по М. З. Закирову (1966), приурочено образование глин смешанного состава, а к краевым лагунным — накопление палыгорскитовых глин.

Сопоставляя минеральный состав отечественных и зарубежных месторождений бентонитовых глин осадочного типа, можно прийти к выводу, что почти все они в минералогическом отношении принадлежат к категории щелочноземельных. Чем объяснить тот факт, что среди переотложенных осадочных месторождений промышленных залежи глин щелочного типа отсутствуют? Почему из продуктов кор выветривания, полученных за счет разрушения разнообразных пород суши или даже месторождений щелочных глин, формируются, как правило, только щелочноземельные залежи? По-видимому, исходный материал еще на водосборах, а затем и при транспортировке речными водами претерпевает выщелачивание. Пресноводные взвеси, поступая в морской водоем — полуэлектrolит, претерпевают коагуляцию и обменные преобразования, очевидно, в основной массе уже в прибрежных условиях. Вследствие постоянного высокого содержания в морской воде катионов кальция и магния, а также более высоких их энергий связи последние вытесняют одновалентные с малой энергией связи катионы  $H$  и частично  $Na$ , способствуя преобразованию щелочного монтмориллонита в щелочноземельный. Гидрослюдисто-хлоритовые продукты выветривания также превращаются в морской среде в щелочноземельный монтмориллонит и смешаннослойные монтмориллонит-гидрослюдистые минералы.

Морская среда в течение продолжительного времени на больших площадях остается почти неизменной, а потому, при известном постоянстве сносимого в нее с суши благоприятного для образования монтмориллонитовых глин материала, создает условия для формирования мощных залежей, выдержанных по простиранию на больших площадях, измеряемых сотнями тысяч квадратных километров. По этой причине месторождения бентонитовых глин осадочного генетического типа как в СССР, так и за рубежом отличаются большими запасами, измеряемыми миллионами, а иногда и десятками миллионов тонн.

Месторождения бентонитовых глин переотложенного — осадочного генетического типа в зависимости от вещественного состава исходных материнских продуктов подразделяются на два крупных подтипа.

К первому генетическому подтипу относятся месторождения, образованные за счет кор выветривания изверженных, вулканогенных, вулканогенно-осадочных пород, а также путем перемива первичных месторождений бентонитовых глин элювиального, вулканогенно-осадочного и гидротермального происхождения. Представителем этого подтипа является Черкасское месторождение, детально исследованное Ф. Д. Овчаренко, Н. Г. Кириченко и др. (1966). Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин расположено в центральной части Украинского кристаллического щита. В сложении последнего принимают участие докембрийские осадочно-метаморфические, интрузивные и эффузивные породы, представленные разного рода гнейсами, гранитами, гранодиоритами и пегматитами.

Месторождение бентонитовых глин приурочено к морским средне- и верхнемиоценовым отложениям. Продуктивная толща глин подразделяется на пять слоев, отличающихся литолого-минералогическими особенностями: первый — верхний слой представлен полиминеральной глиной и практического значения не имеет; второй, средней мощностью около 6 м, сложен кальциевыми монтмориллонитовыми бентонитовыми глинами с повышенным содержанием  $Fe_2O_3$  (5—8%); третий, средней мощностью около 3 м, сложен почти целиком палыгорскитом (магнезиальным алюмосиликатным минералом парамонтмориллонитом), близким по химическому составу к аттапульгитам из США. Палыгорскитовые глины нередко обнаруживают реликтовую структуру амфиболитов (спайность под углом  $124^\circ$ ). Четвертый слой, средней мощностью около 2 м, сложен монтмориллонито-палыгорскитовыми глинами; пятый — нижний слой, залегающий в виде линз, представлен грубодисперсными глинами гидрослюдисто-монтмориллонитового состава, участками с примесью палыгорскита.

Черкасское месторождение сформировалось в сильно щелочном морском водоеме за счет переотложения и диагенетического изменения продуктов коры выветривания кристаллического щита. При этом процессы диагенеза, по данным Ф. Д. Овчаренко и др. (1966), играли важную роль. Доказательством этого служит тот факт, что в корах выветривания кристаллических пород фиксируются лишь каолинит, гидрослюда и монтмориллонит, а палыгорскит отсутствует. Бесспорно, последний возник лишь в самом водоеме за счет изменения амфиболитов, реликты которых часто отмечаются в глинах. Минералы монтмориллонит и гидрослюда в глинах имеют несомненно как обломочное, так и диагенетическое происхождение. При том, по данным украинских ученых, диагенез в формировании этих минералов играл ведущую роль.

Интересный дополнительный материал о сложности формирования месторождений бентонитовых глин описываемого подтипа дает анализ генезиса Келесского (Кингракского) и других месторождений Приташкентского района, приуроченных к прибрежным лагунно-морским отложениям эоценового возраста. На Келесском месторождении, по данным М. З. Закирова (1961, 1966), отмечены три горизонта бентонитовых глин, разделенных между собой двумя прослоями песчаников. Первый — верхний горизонт мощностью 5—10 м представлен в основном щелочными глинами, средний имеет мощность до 25 м и нижний, мощностью 8 м, представлен щелочноземельными магниевыми-кальциевыми монтмориллонитовыми глинами с примесью магнезиальных силикатов — сепиолита и палыгорскита. Источником материала для образования бентонитовых глин служили продукты выветривания магматических (интрузивных и эффузивных) и осадочно-метаморфических (пес-

чано-карбонатно-сланцевых) пород горных сооружений, окружающих Приташкентский район. Bentonитовые глины возникли в основном за счет размыва и переотложения палеогеновой коры выветривания монтмориллонитового состава и нижних горизонтов юрской коры выветривания каолинового и латеритного профиля. По данным М. З. Закирова (1966), при формировании Келесского и других соседних с ним месторождений, наряду с характером сносимого в водоем исходного материала, главную роль играла щелочная среда, обусловившая стадийное превращение продуктов выветривания в глины монтмориллонитового и бейделлитового состава. По его же мнению, здесь была не исключена возможность образования монтмориллонитовых глин и путем синтеза из коллоидных растворов. В процессе формирования описываемых месторождений господствовали аридные условия литогенеза, о чем свидетельствует наличие в глинах в качестве примесей минералов сепиолита и палыгорскита. Однако находки прослоев песков и горючих сланцев (Сурхандарьинская низменность) позволили М. З. Закирову сделать вывод, что временами в описываемом районе был жаркий, но влажный климат гумидного характера. Следует отметить, что исследованиями М. С. Мерабишвили, Г. А. Мачабели и др. (1963) в бентонитовых глинах Келесского месторождения обнаружены реликты слабо измененного вулканического стекла. Это позволяет предполагать, что в формировании глин в подчиненном отношении принимают участие и гальмиролитические процессы.

Близкое к описанному происхождение имеют Андреевское, Ильдарсайское и другие месторождения Приманракской группы в Восточном Казахстане, а также залежи серо-зеленых глин Азкамарского месторождения (Юревич, Соколова, 1969), где диагенетическое преобразование материала не играло такой большой роли, а имело явно подчиненное значение. К описываемому генетическому подтипу относится также Подсинское месторождение в Восточной Сибири — единственное в СССР промышленное месторождение четвертичного возраста. Сформировано оно в пресноводном водоеме за счет переотложения и изменения коры выветривания вулканогенных пород палеозойского возраста (Евсеев, 1938), а также песчано-глинистых пород «самохвальской свиты» верхне- и среднекаменноугольного возраста, содержащей прослойки бентонитовых глин. Каменноугольные бентонитовые глины, по данным М. С. Мерабишвили, Г. А. Мачабели и др. (1963), являются продуктом диагенетического изменения вулканогенного терригенного материала в прибрежных морских бассейнах. Продуктивная четвертичная толща бентонитовых глин сложена в основном щелочноземельным монтмориллонитом с примесью смешаннослойных глинистых образований, гидрослюды и каолинита. Содержание в ней монтмориллонита более значительно, чем в каменноугольных глинах. Очевидно, обогащение этим минералом произошло за счет как механической дифференциации, так и диагенетического преобразования неизмененного палеозойского вулканогенного материала.

К первому генетическому подтипу осадочных глин может быть отнесена большая часть месторождений бентонитовых глин морского происхождения, расположенных в США на территории прибрежных равнин Атлантического океана и Мексиканского залива. Сюда, в частности, относятся крупные залежи бентонитовых глин в формации Портер-Крик (группа Мидуэй, палеоцен) в штатах Миссури, Иллинойс, Кентукки, Теннесси и Миссисипи, а также глины округа Туигс в штате Джорджия (группа Джаксон, верхний эоцен), описанные Р. Л. Бейтсом (Bates, 1960). Залежи глин отличаются большой мощностью, выдержанностью по простиранию на огромных площадях, но нередко характеризуются относительно невысоким качеством вследствие присутствия примесей песчаного и гидрослюдистого глинистого материала. Наличие

в глинах тонких прослоев известняков с ископаемой фауной не оставляет сомнения в морском происхождении.

Ко второму генетическому подтипу относятся терригенно- и коллоидно-осадочные месторождения бентонитовых глин платформенного типа, образованные путем переотложения и диагенетического изменения аллотигенного материала и раскристаллизации коллоидно-дисперсных продуктов разрушения осадочных пород. Представителями этого подтипа являются месторождения щелочноземельных бентонитовых глин в Поволжье. Формирование их происходило в краевых частях Акчагыльского морского бассейна (верхний плиоцен) в относительно слабосолоноватых заливах и бухтах лагунно-морского типа за счет переотложения и диагенетического изменения сносимого с суши терригенного и коллоидно-дисперсного материала.

Наличие в поволжских бентонитовых глинах фауны типа *Cardium dombra* Andrus и *Avimactra subcaspia* Andrus подтверждает их морское происхождение. В продуктивной толще глин нередко присутствуют песчано-глинистые пресноводные прослои с обугленными растительными остатками, а иногда и пропластками бурого угля. Подобные разрезы отражают именно прибрежные морские условия седиментации, которые при колебаниях уровня моря на короткое время сменялись континентальными озерно-болотными условиями. В ряде месторождений Поволжья в продуктивных толщах бентонитовых глин встречаются прослои и отдельные включения мелкокристаллического гипса, свидетельствующие об осолоненности и мелководности водоемов осадкообразования. Основным материнским источником для формирования поволжских бентонитовых глин в отличие от первого подтипа являлись нормальные терригенные осадочные породы пермского и мезо-кайнозойского, особенно юрского, мелового возраста, глинистая часть которых представлена существенно монтмориллонитом на 30—50%, редко выше. Содержание монтмориллонита в бентонитовых глинах Поволжья составляет в среднем 70—80%. Предколлоидные и коллоидные фракции глин размером менее 0,001 и 0,0001 мм сложены почти полностью монтмориллонитом и в небольшом количестве аллофаном. Это свидетельствует о том, что в формировании описываемых глин важную роль играл диагенез, сопровождавшийся хемогенными процессами глинообразования — осаждением гелей и их раскристаллизацией. Начало синтетическому монтмориллониту в иловом диагенезе могли дать, в частности, продукты разрушения неустойчивых компонентов осадка (триоктаэдрических слюд и др.).

Возможным второстепенным источником поставляемого в водоем исходного материала могли служить пыль и пепел — продукты вулканической деятельности, интенсивно проходившей в позднеплиоценовое время на Кавказе, в Восточном Закаспии и ряде других районов страны. Тонкие прослои вулканического пепла отмечены автором и другими исследователями в акчагыльских отложениях в районе оз. Индер в низовьях р. Урал, в Саратовском Заволжье и в неогене Воронежской области (с. Горелки). Таким образом, не исключена возможность участия в формировании бентонитовых глин Поволжья и гальмиролитических процессов. Следует отметить, однако, что непосредственно в бентонитовых глинах Поволжья реликты вулканических стекол пока не зарегистрированы.

В последнее время месторождения бентонитовых глин аналогичного же осадочного происхождения исследованиями Казанского геологического института выявлены в неогене, палеогене и нижнемеловых отложениях Поволжья, районах Центра, Волго-Вятского края, Северного Кавказа и Южного Урала. Подобные же месторождения бентонитовых глин обнаружены Ю. Н. Брагиным (1965) в триасе на востоке Украины.

Предложенная и кратко охарактеризованная генетическая классификация месторождений бентонитовых глин безусловно не претендует на исчерпывающую полноту отражения всех особенностей их формирования, но вполне может служить основой для теоретических обобщений и прогнозных изысканий. Принадлежность глин к тому или иному генетическому типу определяет их минералогический тип, качество сырья, величину месторождений, методику поисков и условия разработки.

Распределение балансовых промышленных запасов месторождений бентонитовых глин СССР по описанным генетическим типам характеризуется данными, приведенными в табл. 5.

Таблица 5

**Распределение промышленных запасов бентонитовых глин СССР по генетическим типам (на 1 января 1971 г.)**

| Генетический тип   | Месторождения |              | Запасы по категориям А+В+С <sub>1+2</sub> |              |
|--|---------------|--------------|---|--------------|
|  | число         | %            | млн. т                                    | %            |
| Элювиальные остаточные . . . . .                                     | 1             | 3,0          | 0,57                                      | 0,1          |
| Вулканогенно-осадочные . . . . .                                     | 12            | 36,3         | 69,12                                     | 11,4         |
| Гидротермальные . . . . .  | 2             | 6,1          | 67,97                                     | 11,2         |
| Осадочные . . . . .  | 18            | 54,6         | 467,77                                    | 77,3         |
| в том числе:   |               |              |   |              |
| за счет кор выветривания изверженных и вулканогенных пород . . . . . | 9             | 27,3         | 235,09                                    | 38,9         |
| за счет продуктов разрушения осадочных пород . . . . .               | 9             | 27,3         | 232,68                                    | 38,4         |
| <b>Итого . . . . .</b>   | <b>33</b>     | <b>100,0</b> | <b>605,43</b>                             | <b>100,0</b> |

Анализ данных, приведенных в табл. 5, позволяет сделать следующие выводы:

1. Из общего фонда разведанных промышленных месторождений бентонитовых глин на долю вулканогенно-осадочных приходится 12 преимущественно небольших месторождений щелочных и щелочноземельных глин (36,3%) с суммарными запасами по категории А+В+С<sub>1+2</sub> в количестве 69,12 млн. т, что составляет 11,4% балансовых запасов страны. Исключение составляют Камалинское (запасы 29,6 млн. т) и Огланлинское (запасы 14,5 млн. т) месторождения.

2. К гидротермальному генетическому типу относятся два (Саригюхское и Асканское) месторождения высококачественных щелочных и щелочноземельных глин с запасами 67,97 млн. т (11,2% от общих запасов).

3. К элювиальному генетическому типу принадлежит лишь одно небольшое Липовецкое месторождение низкокачественных глин на Дальнем Востоке с общими балансовыми запасами в 570 тыс. т (0,1% запасов страны).

4. Преобладающая часть промышленных месторождений (18 из 33) представлена щелочноземельными глинами и принадлежит к осадочному генетическому типу. На их долю приходится 77,3% промышленных запасов. Причем около половины запасов этого типа (38,9%) — на месторождения, образованные за счет переотложения продуктов кор выветривания изверженных, вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород. Остальная часть запасов (38,4%) относится к осадочным месторождениям, образованным за счет переотложения и диагенетического изменения продуктов разрушения нормальных осадочных пород.

Установлено, что преобладающее количество разведанных месторождений бентонитовых глин СССР (23 из 33, или около 70%), включающее представителей вулканогенно-осадочного и гидротермального генетического типов, а также первого подтипа переотложенных месторождений, в той или иной степени связаны с процессами разложения, переотложения и преобразования вулканогенных, вулканогенно-осадочных и изверженных пород. Именно эти месторождения, как видно на карте размещения генетических типов (рис. 7), расположены в гор-

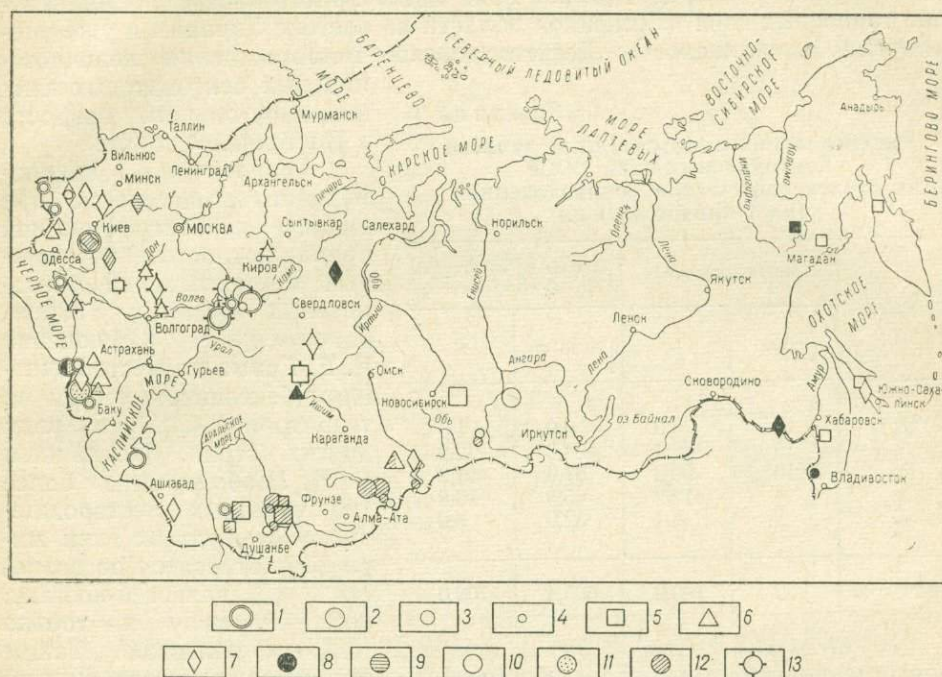


Рис. 7. Генетические типы месторождений бентонитовых глин СССР

1 — эксплуатационные, неосваиваемые; 2 — крупные (более 20 млн. т); 3 — средние (10—20 млн. т); 4 — мелкие (менее 10 млн. т); 5 — не учтенные балансами ВГФ; 6 — перспективные для разведки; 7 — рекомендуемые для ревизионно-пробовательского исследования. Элювиальный: 8 — подтип по изверженным и пирокластическим породам; 9 — подтип по осадочным породам; 10 — вулканогенно-осадочный; 11 — гидротермальный, осадочный; 12 — образованные за счет кор выветривания изверженных, вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород; 13 — образованные путем переотложения и диагенетического изменения продуктов разрушения осадочных пород

ных окраинных районах страны. Совершенно особняком в пределах Русской равнины расположена Поволжская группа месторождений осадочного происхождения платформенного типа, не связанная с переотложением или изменением вулканогенных или изверженных пород. На других огромных равнинных пространствах европейской и азиатской частей страны промышленные месторождения бентонитовых глин пока не выявлены.

Представление о терригенном и коллоидно-осадочном типе образования бентонитовых глин на равнинных территориях вдали от зон вулканической деятельности было впервые высказано автором еще в 1940—1948 гг., но получило признание лишь в шестидесятые годы, в связи с открытием в Поволжье крупных промышленных месторождений первоклассных формовочных и адсорбционных бентонитовых глин. Несомненно, что подобные поволжским щелочноземельные бентонитовые глины нормального осадочного типа могут быть обнаружены и на других равнинных территориях страны, ранее считавшихся для поисков бентонитового сырья бесперспективными. К таким территориям,

в частности, относятся бассейн Среднего и Нижнего Дона, Донецко-Приднепровский район, Прекавказье, Южная Белоруссия, Западная Сибирь и некоторые другие. Интересные выводы позволяют сделать данные табл. 6.

Промышленные месторождения бентонитовых глин СССР преимущественно мезокайнозойского возраста. Из 200 выявленных месторождений и проявлений бентонитовых глин СССР к юрским и более древним отложениям приурочены немногие (около 10%). Среди них практический интерес представляют пока лишь Григорьевское месторождение триасовых глин в Донецкой области на востоке Украины и уже упомянутые Камалинское и Десятихуторское месторождения щелочноземельных бентонитовых глин каменноугольного возраста в Восточной Сибири.

Таблица 6

Распределение промышленных запасов бентонитовых глин СССР по стратиграфическим подразделениям (на 1 января 1971 г.)

| Возраст        | Месторождения |       | Запасы по категориям А+В+С <sub>1+2</sub> |       |
|----------------|---------------|-------|---|-------|
|                | число         | %     | млн. т                                    | %     |
| Q <sub>4</sub> | 1             | 3,0   | 6,0                                       | 1,0   |
| N              | 16            | 48,4  | 434,3                                     | 72,0  |
| Pg             | 10            | 30,3  | 67,6                                      | 11,2  |
| Cr             | 4             | 12,2  | 65,5                                      | 10,8  |
| C              | 2             | 6,1   | 32,0                                      | 5,0   |
| Итого          | 33            | 100,0 | 605,4                                     | 100,0 |

образом, повсеместно подавляющая часть бентонитовых месторождений принадлежит к молодым отложениям (рис. 8). При этом установлено, что месторождения бентонитовых глин палеозойского возраста, как правило, характеризуются более низким качеством сырья и фактически промышленностью почти не используются.

Чем же объяснить, что так широко распространенные в мезокайнозойе монтмориллонитовые глины, образование которых происходит и в современных условиях, в палеозойских и более древних отложениях встречаются редко и не отличаются присущими бентонитам высокими специфическими качествами (связующей способностью, пластичностью, адсорбцией и др.)?

Известно, что условия, благоприятные для образования монтмориллонитовых тонкодисперсных глин, в частности интенсивная вулканическая деятельность (важный поставщик исходного материала) и щелочная среда в водоемах, где происходит осадконакопление, неоднократно имели место и в отдаленные докембрийские времена. По-видимому, причина этого явления заключается не столько в генезисе бентонитов, сколько в неустойчивости структуры слагающего их минерала монтмориллонита, весьма чувствительной к изменениям термодинамических и физико-химических условий среды, происходящим после формирования залежей.

Еще Р. Е. Грим подметил, что в докембрийских отложениях на территории США и ряда других стран монтмориллонитовые глины встречаются редко и преимущественно уже в видоизмененном — метаморфизованном состоянии. Например, в ордовике Иллинойса и Аппалачей прослеживаются слои так называемого метабентонита, в котором монт-

мориллонит почти полностью разрушен уплотнением и метаморфизован. Р. Е. Грим пришел к выводу, что при повышении давления минералы группы монтмориллонита дегидратируются и, адсорбируя калий и магний, превращаются в гидрослюды.

Интересные сходные наблюдения о характере палеозойских бентонитов в США опубликованы Ч. Е. Уивером (Weaver, 1958). По его данным, вулканогенно-осадочные калиевые бентониты, зарегистрированные в ордовике Центральной Пенсильвании и девоне Западной Вирджинии, фактически сложены смешаннослойными глинистыми ми-

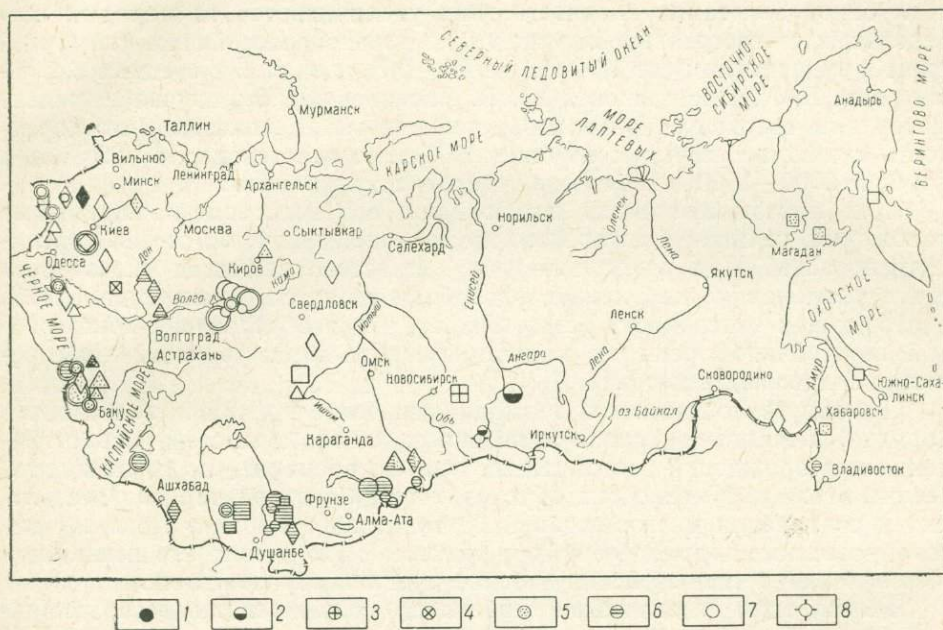


Рис. 8. Геологический возраст месторождений бентонитовых глин СССР

1 — протерозой; 2 — карбон; 3 — пермь; 4 — триас; 5 — мел; 6 — палеоген; 7 — неоген; 8 — антропоген

нералами, среди которых гидрослюдистые слои играют ведущую роль, а монтмориллонитовые — явно подчиненную. Преобладание гидрослюды в составе глинистых минералов ряда древних осадочных пород отмечал Г. Б. Мильнер. По его мнению, это обстоятельство также является следствием консолидации и давления. Подобные явления отмечены и в пределах СССР. Так, нижнепермские вулканогенно-осадочные бентониты Заломненского месторождения в Западной Сибири не являются чисто монтмориллонитовыми. Еще менее качественными, практически некондиционными, являются так называемые «типичные» К-бентониты, описанные А. А. Шантаром (1968) среди пермских вулканогенно-осадочных отложений в области южного склона Чаткальского хребта Тянь-Шаня в Средней Азии. По его данным, они состоят из беспорядочно чередующихся смешаннослойных глинистых минералов, среди которых на долю гидрослюдистых прослоев приходится 70—80%, а на долю монтмориллонитовых всего 30—20%. Такая же картина наблюдалась нами и другими исследователями в метабентонитах ордовика на территории Эстонской ССР и протерозоя (борщово-ярские слои) на территории Молдавии и Западной Украины.

Вопросам изучения структурных превращений глинистых минералов, происходящих в осадках после их захоронения, посвящены многочисленные работы советских ученых. Так, исследованиями А. В. Копелиовича, А. Г. Коссовской и В. Д. Шутова (1961) доказано, что оп-

ределяющими весь ход структурно-минералогических преобразований в течение глубинного эпигенеза являются давление и в значительно меньшей степени температура. При этом основным процессом переработки — аргиллитизации глинистого вещества в условиях платформы — является гидрослюдизация его. Источником калия, необходимого для перестройки решетки, являются полевые шпаты, высвобождающие его при растворении под давлением. Мы разделяем мнение Р. Е. Грима и вышеуказанных исследователей. Результаты проведенных в СССР многих тысяч определений физических свойств глинистых пород по различным стратиграфическим подразделениям позволяют заключить, что с глубиной залегания плотность глин увеличивается от молодых четвертичных и неогеновых отложений к древнепалеозойским (кембрийским и ордовикским) от 1,7—2,2 до 2,5—2,7 г/см<sup>3</sup>, т. е. в среднем в 1,3—1,4 раза. Б. К. Прошляков и Ю. В. Васильев (1969), изучая керновые материалы сверхглубокой аралсорской скважины, показали, что пористость глинистых пород к глубине 1500 м снижается на 18—22%, а к глубине 3000—3500 м все глины переходят в аргиллиты.

Как показывают наши наблюдения, все палеозойские глинистые отложения, начиная с татарского яруса, в той или иной степени аргиллитизированы. При аргиллитизации глинистого вещества способность его к размоканию, набуханию, адсорбции теряется, а коллоидальность и связующая способность резко падают, что и обусловлено перестройкой неустойчивой решетки монтмориллонита в более устойчивые решетки гидрослюд и хлорита.

Таковы геологические и термодинамические причины планетарного порядка, лежащие в основе выявленных закономерностей распространения месторождений бентонитовых глин во времени — по стратиграфическим этажам. Именно они обуславливают благоприятность образования и сохранения месторождений бентонитового сырья в молодых мезокайнозойских подразделениях и редкость нахождения его неизмененных залежей в палеозойских и более древних образованиях.

Выявленные генетические особенности формирования месторождений бентонитовых глин позволяют объяснить закономерности их территориального размещения, а в совокупности с установленными закономерностями распространения во времени — по стратиграфическим этажам, дают теоретическую основу для прогнозных изысканий, направленных на улучшение географии ресурсов этого сырья.

#### **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО, ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО И ОСАДОЧНОГО (ТЕРРИГЕННОГО) ТИПОВ**

В данном разделе рассматриваются общие вопросы изучения условий бентонито- и глинообразования и некоторые конкретные примеры формирования бентонитов гидротермального, вулканогенно-осадочного и терригенного типа.

#### **Общие вопросы изучения условий бентонито- и глинообразования**

Резкое усиление поисково-разведочных работ на бентониты, наблюдающееся в последнее время у нас в стране, должно сопровождаться и соответствующим изучением генезиса бентонитов, т. е. условий и процессов их формирования. Условия формирования бентонитов многие литологи понимают преимущественно как физико-химическую среду осадконакопления, которая, по их мнению, способна коренным образом преобразовывать глинистые минералы континентального стока или даже синтезировать их вновь. Но во всех ли типах литогенеза и для всех

ли минералов речных взвесей, поступающих в бассейны седиментации, возможно аутигенное глинообразование?

Наиболее оптимальна обстановка аутигенеза глин для отложений вулканогенно-осадочного типа. Это связано с обилием в осадках нестабильных витрокластических компонентов, а в ряде случаев и с непосредственным влиянием на них термальных (фумарольных) вод в областях активного вулканизма. Здесь могут идти не только коренные преобразования, но и синтез необычных слоистых силикатов с аномальными стехиометрическими соотношениями элементов, как это предполагал Н. М. Страхов (1963).

Весьма благоприятна обстановка для аутигенного глинообразования и в аридных бассейнах, особенно высоких степеней осолонения, начиная примерно с сульфатно-хлоридной стадии. Этот вывод подтверждается нашими работами по среднему и верхнему карбону Русской платформы и палеогену Ферганы, Пастуховой по девону Тувы, Люка по триасовому эвапоритовому бассейну Франции и др.

Гораздо менее благоприятна обстановка для аутигенеза глин при морском гумидном типе литогенеза. При обилии атмосферных осадков в отложениях гумидной зоны часто преобладает наиболее устойчивый терригенный материал, который сохранился при интенсивном выветривании на континенте. Кроме того, этот материал подвергается здесь воздействию вод или иловых растворов в диагенезе, как правило, недосыщенных силикатообразующими элементами (алюминием, калием, магнием, кремнеземом). Поэтому, по-видимому, не случайно, что наши выводы о минимальных возможностях синтеза глинистых минералов или слабой их аградации в чисто терригенных свитах совпали с выводами Ж. Милло (1968).

Но картина будет резко меняться при наличии в осадках гумидной зоны неустойчивых минералов, например вулканических стекол, триоктаэдрических слюд и др. Быстрое частичное выщелачивание и растворение этих минералов может легко насыщать катионами иловые воды и благоприятствовать аградации или даже синтезу новообразований. Это показано в работах А. Г. Коссовской (1962) по мезозою Виллюйской впадины (преобразование триоктаэдрических слюд), Н. В. Кирсанова (1966) для бентонитов Поволжья, Г. А. Мачабели (1965) на ряде других месторождений бентонитов. Необходимо подчеркнуть важность работ, изучающих историю образования отдельных минералов (Коссовская, Дриц, Александрова, 1963). Эти исследования в дальнейшем могут явиться базисом для определения соотношений аутигенных и аллотигенных минералов глин.

Нельзя не учитывать и различий бассейнов в пределах гумидной зоны, где в полосе, граничащей с аридными областями, или на каких-то аномальных участках, в отдельных мелководных наплатформенных морях могут создаваться повышенная соленость, обилие катионов и щелочная среда, благоприятные для аградации неустойчивых компонентов и даже синтеза минералов, как, например, в некоторых бентонитах Поволжья. Таким образом, наш вывод о минимальных возможностях преобразования и отсутствия синтеза аутигенных минералов касается лишь гумидного литогенеза с терригенным типом седиментации и стабильным характером минералов (каолинит, диоктаэдрические слюды мусковитового ряда и др.) для стадий седиментогенеза и илового диагенеза. Поэтому неправильно, как это делает Г. А. Мачабели (1965), распространять нашу общую генетическую концепцию глинообразования, изложенную в монографии 1964 г., на бентонитообразование. Последнее, если не считать терригенного типа, развивается почти целиком по неустойчивому витрокластическому пепловому материалу. Необходимо подчеркнуть, что аутигенность глин не совсем ясна, как, например, карбонатов, поступающих растворенными с водосбора и

кристаллизующихся в осадке. Аутигенность очень трудно доказать для глин, но теперь не только надо верить в нее, но и доказывать стадийностью минералообразования, политипией и полиморфией, степенью разупорядоченности, сопоставлением, где это возможно, комплекса глинистых минералов синхронных морских и континентальных осадков, распределением минеральных видов по гранулометрическим фракциям, размерам частиц и т. д. Любой факт доказанной аутигенности очень важен, потому что на него можно опираться в дальнейших генетических построениях.

Но если же мы будем в дальнейшем продолжать только говорить об аутигенности, не доказывая ее, то мы ни на шаг не сдвинемся в построении современной достоверной генетической концепции глинообразования, поскольку во многих работах по глинам эти вопросы упускаются.

Но, исследуя аутигенность глин, нельзя забывать, что на формирование бентонитов влияет не только физико-химическая среда бассейна, но и другие важные факторы осадконакопления, такие, как тектонический режим, климат, петрография областей сноса, тип вулканизма, характер транспорта пирокластов, интенсивность и минералогия речного выноса глинистых и терригенных продуктов и др. Поэтому мы считаем правильнее полагать, что формирование глинистых минералов, в том числе и бентонитов, подчинено формационному контролю, который включает влияние всех этих физико-географических, или ландшафтно-географических, формационных факторов, а не только физико-химию среды осадконакопления.

Недостатком некоторых генетических концепций является рассмотрение аутигенности глин вне стадий осадочного породообразования. Так, например, Милло (Millot, 1964) зачисляет в диагенез все аутигенные процессы глинообразования, в том числе имеющие место в катагенезе (в готовой породе), т. е. в обстановке, резко отличной от стадии седиментогенеза или илового диагенеза в понимании Н. М. Страхова, А. Г. Коссовской, В. Д. Шутова, Н. В. Логвиненко и др. Далеко не всеми иностранными авторами усвоено учение о стадиях осадочного породообразования, разработанное нашими советскими литологами: Н. М. Страховым, А. Г. Коссовской, В. Д. Шутовым, А. В. Копелиовичем и др. Этим и объясняется, что многие иностранные литологи, пока четко не отличают диагенез от катагенеза, как это видно из новейшей сводки по геологии глин (Ж. Милло, 1964). Мы же в своих работах рассматриваем всюду локализацию глинистых минералов в бассейнах или процессы их преобразования только в седиментогенезе или диагенезе, совершенно не касаясь стадии катагенеза, в которой аутигенное глинообразование весьма интенсивно. Это обстоятельство нередко является источником разногласий в вопросах генезиса глин и осложняет изучение наиболее ранних стадий формирования бентонитов — седиментогенеза и диагенеза, в которых и без того много неясностей.

Так, например, еще не совсем ясен вопрос о степени изменения вулканических стекол в стадию седиментогенеза современных морей и океанов. Давние наблюдения Ниба (Neeb, 1943) на острове Ява и наши новые данные по Средиземному морю (Ратеев и др., 1966) указывают на свежесть современных витрокластов в верхнем слое осадков. В то же время исследования Вардани (Wardani, 1958) как будто указывают на преобразование современных пеплов в монтмориллонит. Г. А. Мачабели (1965) предполагает, что свежесть вулканических стекол в современных осадках — частный случай.

Имеются неясности, связанные и с термином «гальмиролиз». Первоначально под ним понимался только процесс подводного разложения вулканических пеплов на дне морского бассейна. Теперь же он переносится (Мачабели, Кирсанов и др.) на древние вулканогенно-осадочные

породы. Тем самым утверждается наличие этого процесса в диагенезе. Сам термин подвергался критике Н. М. Страховым и едва ли его можно применять.

Не ясна и реконструкция самих условий формирования бентонитов. Так, например, нередко по солевому составу поглощенного комплекса глинистых пород реконструируется физико-химическая среда бассейна, а результаты относятся ко времени осадконакопления и глинообразования. Однако З. В. Пушкина (1965) и И. Л. Нестерова (1965) на уникальном материале морской скважины Каспия (Аляты-море) с постепенным переходом современных осадков в плиоценовые показали, что формирование поглощенного комплекса и солевого состава поровых вод связано с постседиментационными (в том числе с эпигенетическими) процессами, а также с влиянием подземных пластовых вод. Поэтому далеко не всегда поглощенный комплекс глинистых или бентонитовых пород может захороняться неизменным и являться орудием восстановления гидрохимической обстановки времени осадконакопления. Эту проблему, имеющую большое значение не только для глинообразования, но и для литологии вообще, следовало бы исследовать и решить физико-химикам и гидрогеологам при объективном и комплексном подходе к данному вопросу.

Теперь рассмотрим изучение процессов преобразования родоначального пеплово-туфогенного материала в бентонитовые глины, которые совершаются, по-видимому, в основном в стадию илового диагенеза. В литературе с давних пор утвердилось мнение о переходе витрокластических компонентов осадков и пород в морских условиях непосредственно в монтмориллонит, в континентальных — иногда в гидрослюда почти без всяких переходных фаз (Slaughter, Earley, 1965 г.; Петров, 1967 и др.). Однако такой вывод в значительной степени обусловлен исследованием лишь конечных продуктов преобразования.

Но для того чтобы обнаружить направленность и последовательность преобразования родоначальных пирокластов, мы вынуждены отойти от традиционного подхода к бентонитам как минеральному сырью с их адсорбционными свойствами, технологической оценкой и т. д. Чтобы отыскать промежуточные фазы преобразования, мы должны детально исследовать не только чистые сорта глин, но и найти переходы малоизмененных реликтовых пород к различным этапам их глинизации, выяснять структурные преобразования глинистых минералов на каждом этапе, общую направленность и последовательность преобразований в зависимости от характера вулканизма или осадконакопления и, наконец, время или стадию пороодообразования, на которой происходят эти изменения.

### Формирование бентонитов гидротермального типа

В данном разделе кратко изложены первые результаты исследований этапов гидротермального изменения вулканогенных пород эоцена Асканского месторождения бентонитов. Асканское месторождение бентонитовых глин гидротермального происхождения. Это доказали грузинские геологи А. А. Твалчрелидзе, Г. С. Дзоценидзе, Н. И. Схиртладзе, Г. А. Мачабели и подтвердил М. А. Ратеев при личном осмотре месторождения в 1964 г.

Признаки, указывающие на воздействие гидротерм при формировании Асканского месторождения, недавно были сведены Г. А. Мачабели (1965). «Асканские бентониты, — пишет он, — в большинстве случаев сохраняют пемзовую структуру, что указывает на их образование по пемзовидным трахитовым туфам, имевшим первоначально большую пористость и проницаемость. Эта первоначальная, весьма пористая залежь пемзового, туфового материала в кровле и подошве подвергалась

интенсивному воздействию гидротермальных растворов с типичной глинизацией пород, пиритизацией, цеолитизацией, «серицитизацией», хлоритизацией и окварцеванием. При этом глины вблизи лежащего бока у контакта с сильно измененными породами содержат крупные выделения сульфидов: галенита, сфалерита, пирита и халькопирита. На гидротермальные изменения пород, на наш взгляд, указывает и наличие в толще аскангеля совершенно свежих кристаллов пирита и биотита, которые вряд ли могли бы сохраниться в коре выветривания».

Признаки регионального выветривания с каолиновой корой в верхней части разреза месторождения являются, по-видимому, наложенными на готовую бентонитовую залежь, сформировавшуюся первоначально под воздействием гидротермальных растворов. Учитывая это, мы рассматриваем Асканское месторождение в качестве примера гидротермальных изменений пирокластов. Это подтверждается и некоторым сходством минеральных преобразований как в Аскане, так и в заведомо гидротермальном месторождении Саригюх Армянской ССР.

Если исследовать глинистые минералы андезито-трахитовых туфов от мало измененных к более глинизированным разностям, то наблюдается закономерная смена комплексов или ассоциаций. По рентгенографическим анализам наших образцов, выполненных Б. П. Градусовым (Ратеев и Градусов, 1970), можно выделить пять этапов преобразования.

На начальном этапе по стекловатой массе образуется аутигенная диоктаэдрическая гидрослюда 1М с высоким содержанием  $K_2O > 8\%$  и  $Al_2O_3 > 26\%$ . Образование этой гидрослюды сопровождается появлением цеолитов и кварца.

На втором этапе преобладают смешаннослойные минералы с чередованием пакетов слюды и монтмориллонита с соотношением  $A : B \approx 90 : 10$ .

На третьем этапе при полном замещении стекла преобладает смешаннослойный минерал с соотношением слюда-монтмориллонитовых пакетов  $A : B \approx 80 : 20$ . Кроме того, обнаруживается небольшая примесь триоктаэдрического хлорита, цеолитов и кварца.

На четвертом этапе доминирует смешаннослойный минерал типа слюда-монтмориллонит с соотношением пакетов  $A : B \approx 60 : 40$ .

Конечный пятый этап представлен монтмориллонитом (типичным аскангелем) с отсутствием бейделлитовых слоев после обработки литием по методу Грин-Келли.

Таким образом, главной чертой преобразования является здесь генерация аутигенной диоктаэдрической высокощелочной гидрослюды 1М ( $K_2O > 8\%$ ) при слабых степенях изменения пород и смена ее в дальнейшем смешаннослойным компонентом с частично упорядоченным чередованием пакетов слюды (А) и разбухающих слоев монтмориллонита (В). При этом наблюдается закономерное и постепенное убывание пакетов гидрослюдистого типа и соответствующее возрастание разбухающих монтмориллонитовых слоев.

При рассмотрении данного ряда невольно встает вопрос: с чем связана подобная последовательность минералогических преобразований этих вулканогенных пород с обилием стекла? Сравнение химического состава аутигенной диоктаэдрической гидрослюды с составом вулканических стекол указывает на дефицит  $Al^{3+}$  и  $K^+$ , задерживающий преобразование стекол в аутигенную высокощелочную гидрослюду путем одной структурной перестройки, без привноса элементов. Эта добавка атомов  $Al^{3+}$  и  $K^+$  (отчасти  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$  на последующих этапах) могла быть связана с привносом их в составе гидротерм.

Скопления пеплово-пемзовых первоначально рыхлых продуктов были легко доступны воздействию гидротермальных растворов (фумарольного и мафеттового типов). Более горячие растворы имели хлоридную форму, остывая, они насыщались карбонатами, что усиливало

растворение пирокластов и переход в раствор катионов  $K^+$  и  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$ .

По мере выноса наиболее подвижного катиона калия усиливалась активизация  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$ , взаимодействие которых является, по Хавкинсу и Рою (Hawkins and Roy, 1963), главным условием образования монтмориллонита. Но так как состав вулканических стекол асканских вулканогенных пород основной с сравнительно пониженным процентным содержанием  $SiO_2$ , то растворяющегося  $Si(OH)_4$  на первых этапах преобразования здесь хватало только на построение решеток смешаннослойных минералов с частично упорядоченным чередованием пакетов гидрослюд и монтмориллонита, а не отдельной монтмориллонитовой фазы, для образования которой требуется большее количество кремнезема. Величина рН растворов, насыщенных  $CO_2$ , по Хавкинсу и Рою, могла контролировать образование либо иллита, либо монтмориллонита. Наконец, имеет значение и динамика растворов. При недостатке последних гидротермальные преобразования идут только путем замещения стекловатой массы без нарушения контуров частиц, как в Аскане. При обилии растворов контуры пирокластов нарушаются, возникают обособленные аутигенные образования глинистых минералов, что может осложнять или частично нарушать и последовательность преобразований, как, например, в месторождении Саригюх.

#### Некоторые особенности формирования бентонитовых глин вулканогенно-осадочного типа

Формирование бентонитовых глин при вулканогенно-осадочном процессе мы рассмотрим на примере морских миоценовых отложений Западной Камчатки. На побережье Охотского моря к северу от устья р. Тигиль в утхолокской свите воямпольской серии среднего и нижнего миоцена широко развиты прослои пеплово-туфогенных пород андезитового состава, преобразующиеся в диагенезе в бентонитовые глины. В одном из обнажений, в 4 км к северу от р. Аманиной, нам удалось наблюдать снизу вверх переход охристой пепловой глины в серую туфогенную глину с биотитом, пиритом и конкрециями кальцитового состава. Последняя сменяется на зеленоватую глину с конкрециями доломита, кальцита и анкерита, выше которой залегают серые бентонитовые глины с пиритом. Прослой пеплов и глин связаны между собой постепенными переходами и формировались в морском бассейне при ничтожном поступлении терригенного материала. Пепловый материал, помимо вулканического стекла, представлен кислыми плагиоклазами, биотитом, оплавленными зернами кварца и другими, которые составляют в сумме не более 2% от всей породы.

Последовательное рентгенографическое изучение глинистой части пород от пепловых прослоев до бентонитовых глин, выполненное М. Б. Хейровым (Ратеев, Хейров, Шантар, 1967), обнаружило ряд переходных этапов преобразования витрокластов, отличающихся своеобразными комплексами глинистых минералов. При этом особенно интересна связь этих комплексов с эволюцией физико-химической среды диагенеза.

Так, в бескарбонатной, слабоокислительной обстановке витрокласты пепловых прослоев замещаются высокоглиноземистым минералом монтмориллонитовой группы — бейделлитом в понимании Грин-Келли. Последний, как известно, уточнил самостоятельность бейделлитового минерала, структурный заряд которого исходит из замещения кремния алюминием в тетраэдрических слоях. Замещение  $Si^{4+}$  на  $Al^{3+}$  в тетраэдрах, т. е. бейделлитизация, на начальном этапе возможно, здесь из-за неподвижности  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$ , закрепленных в силикатном каркасе стекол.

На втором этапе аградации витрокластов при терригенно-карбонатном типе осадконакопления, благодаря некоторой активизации катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и особенно  $\text{Mg}^{2+}$  начинается частичное растворение  $\text{Si}^{4+}$  из стекол, которое приводит к генерации промежуточных смешанно-слоистых минералов с неупорядоченным чередованием бейделлитовых и монтмориллонитовых пакетов.

На третьем этапе в условиях обилия карбонатов, особенно доломита, при появлении гипса, наряду с бейделлитом и промежуточными смешанно-слоистыми минералами (идущими на убыль) появляется отдельная фаза монтмориллонита. Это определяется соотношением подвижных форм  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ . Хавкинс и Рой, основываясь на экспериментах Илера и Грюнера, считают, что  $\text{Mg}^{2+}$  играет косвенно важную роль в построении кристаллической решетки монтмориллонитовых минералов. Дело в том что  $\text{Mg}^{2+}$  усиливает растворение  $\text{Si}^{4+}$  из силикатов в морской воде.

Наконец, в конечном этапе в восстановительной среде с наличием сульфидов тончайшие пеплы преобразовывались в мономинеральные бентонитовые глины монтмориллонитового состава. Эта последовательность преобразований от более глиноземистых минералов бейделлитового типа через промежуточные смешанно-слоистые типы (Б—М) к более кремнеземистым согласуется с данными А. Л. Юревича и А. А. Соколовой по изменению верхнеплиоценовых пепловых туфов Юго-Западной Туркмении. Однако в миоцене Западной Камчатки данные преобразования обусловлены сменой физико-химической среды диагенеза и, возможно, вариацией витрокластического материала от различных эрупций. В верхнем плиоцене Туркмении тонкие прослойки пепла преобразовывались в одинаковых условиях осадконакопления, но находились на различном удалении от вероятных вулканических очагов. Процесс преобразования витрокластов относится к стадии диагенеза для миоцена Западной Камчатки, это подтверждается идентичностью комплекса глинистых минералов в конкрециях и вмещающих бентонитах, которые не успели приобрести новых признаков по сравнению с минералами, «запечатанными» в конкрециях.

#### **Возможности формирования бентонитов осадочного (терригенного) типа**

Здесь нам хотелось бы рассмотреть возможности формирования бентонитов монтмориллонитового состава при нормальном осадочном процессе без участия пирокластического материала. Главным источником монтмориллонита при этом являются коры выветривания, из которых он поступает в озерные или морские бассейны, а также перетолжение его из нижележащих пород, содержащих монтмориллонит. Данные по почвообразованию и современным осадкам показывают, что монтмориллонит — довольно широко распространенный минерал. Из работ Н. И. Горбунова (1963) известно, что монтмориллонит распространен не только на обширных пространствах гумидной умеренной зоны, но также в субтропической и даже тропической зонах при замедленном дренаже. Как существенный компонент монтмориллонит обнаружен нами в речных взвесах Чорохи, Риони, Кубани, Куры, Сырдарьи, Амударьи и других рек. Довольно широко распространен он в современных морях: Черном, Японском, Аральском, Каспийском, Карском, Чукотском и других.

В древних корах выветривания многие авторы (Лисицына, Газенко, 1967; Разумова, 1961; Pedro, 1968) выделяют подгоризонты монтмориллонитовых, монтмориллонито-гидрослюдистых и монтмориллонит-каолинитовых глин не только на основных породах, в том числе различных эффузивах, но частично и на кислых при затрудненном дренаже. Нередко монтмориллонит ассоциируется со смешанно-слоистыми мине-

ралами типа иллит-монтмориллонита. Считается, что монтмориллонит в корях выветривания образуется по темноцветным минералам (Лисицына, 1967) или по триоктаэдрическим слюдам (Коссовская, Дриц, Александрова, 1963), являясь переходной фазой к каолиниту. Монтмориллонит выносятся в большом количестве из кор выветривания континентальных пород, что подтверждает составленная нами пространственная схема размещения монтмориллонита в осадках Мирового океана (Ратеев и др., 1966). Эта схема показывает, что полосы максимальных концентраций монтмориллонита располагаются в экваториальной зоне и ограничиваются теми же широтами, что и каолинит, не считая азональных максимумов, связанных с вулканизмом, которые накладываются на общую зональность. Мы думаем, что такой характер локализации монтмориллонита является лучшим подтверждением возможности выноса монтмориллонита из кор выветривания с континента в морские и океанические бассейны. К тому же, как известно, монтмориллонит обладает минимальными размерами частиц, примерно на порядок меньшими, чем у каолинита, что способствует его выносу. Агрегация монтмориллонита в приустьевых зонах моря не так велика, как это полагает И. Д. Зхус (1966). По наблюдениям Е. Ф. Белевич процент агрегатов глинистых минералов во взвесах дельты р. Воли не превышает 15—20% от общего их количества. Таким образом, вынос монтмориллонита из кор выветривания в морские бассейны — реальный факт. Этот вынос несомненно существовал и в древнее геологическое время, особенно в кайнозое и мезозое. В палеозое продукты выноса из кор большей частью изменены в катагенезе. Но для формирования залежей бентонитов промышленного значения недостаточно одного выноса монтмориллонита с водосбора в бассейн, а нужны еще и другие благоприятные условия осадконакопления. Важными факторами, от которых зависит формирование глин, если не мономинеральных, то преимущественно монтмориллонитовых, являются: морфология бассейна, в который выносятся монтмориллонит, гидрохимия этого бассейна, платформенный тектонический режим, благоприятный для созревания кор и постепенного их размыва и переотложения по горизонтам. В морфологии бассейна важны его размеры и характер береговой линии. В крупных морских бассейнах без заливов и песчаных кос лучше происходит дифференциация монтмориллонита, чем других минералов. В других случаях, при наличии заливов, отшнурованных от моря, главная часть монтмориллонита будет осаждаться в прибрежной зоне. Поскольку древние коры выветривания, как указывает Н. М. Страхов (1963), плохо сохраняются, т. е. обычно они не сохраняются в виде элювия, а переотлагаются в озера или моря, то это обстоятельство может маскировать их роль в формировании бентонитов и поэтому может казаться, что осадочные терригенные бентониты формируются почти целиком за счет размыва более древних отложений, содержащих монтмориллонит. Но, разумеется, последний процесс является ведущим в формировании осадочных бентонитов данного типа в силу того, что при нем происходит как бы вторичное обогащение осадков монтмориллонитом, вынесенным в начале из кор выветривания, а затем вторично перемытым и переотложенным из нижележащих отложений, сформированных первоначально за счет размыва кор выветривания. Генерация аутигенного монтмориллонита в морях гумидной зоны с нормальной соленостью возможна, с нашей точки зрения, главным образом за счет преобразования неустойчивых компонентов осадка — триоктаэдрических слюд, вулканического стекла, частично хлорита. При повышенной солености с карбонатами и сульфатами и более стойкие минералы могли преобразовываться в диагенезе, но каолинит в морских осадках, конечно, является аллотигенным и, по-видимому, только разупорядочивается, а не исчезает целиком.

**КЛИМАТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГУМИДНОЙ ЗОНЫ ЛИТОГЕНЕЗА  
В ЭПОХУ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВОЛЖСКИХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН  
ПЛИОЦЕНОВОГО ВОЗРАСТА**

Промышленные и перспективные для разведки месторождения бентонитовых глин приурочены преимущественно к верхней части среднеакчагыльского и нижней части верхнеакчагыльского подъярусов (Башлеву, Кирсанов, 1966; Сабитов, Щербинина, 1966). Горизонт темно-серых тонкодисперсных монтмориллонитовых глин прослежен в меридиональном направлении от г. Советска в Кировской области до г. Астрахани. Формирование его происходило в прибрежной зоне акчагыльского бассейна, характеризующейся колебанием береговой линии и сменой морских условий озерно-болотными.

Бентонитовые глины Поволжья формировались в условиях слабой тектонической деятельности. Это был период покоя, когда погружение платформы, приведшее к трансгрессии акчагыльского бассейна, еще не сменилось движениями восходящего знака, впоследствии способствовавшими регрессии моря с территории Поволжья. В таких условиях климатические особенности гумидной зоны несомненно должны были определить характер и тип выветривания, предшествующий образованию большинства осадочных пород. Глинистые же минералы, как отмечали И. И. Гинзбург (1947), Л. Б. Рухин (1953), М. А. Ратеев и др. (1966), И. Д. Зхус (1966), в наибольшей степени отражают влияние климата на характер продуктов выветривания.

Палеоботанические материалы (Ананова, 1956, 1965; Баранов, 1959; Гричук, 1954; Дорофеев, 1956, 1957; Кац Н. Я., Кац С. В., 1962 и др.) показывают, что в акчагыльское время на территории Поволжья существовала лесная растительность таежного типа, характеризующаяся видовым разнообразием доминирующих форм, примесью листопадных древесных растений, в том числе и широколиственных. Полярные флоры в Поволжье неизвестны. Можно установить следующие фазы развития растительного покрова, связанные с ходом температурных колебаний и изменениями влажности воздуха.

Первая фаза — раннеакчагыльское время. Повсеместно отмечаются сравнительно еще теплые климатические условия, способствовавшие произрастанию на территории Поволжья широколиственно-хвойных лесов богатого видового состава, сохранивших небольшой процент реликтовых форм среди хвойных и покрытосемянных растений. Наиболее оптимальные климатические условия характерны для рубежа раннего и среднего акчагыла.

Вторая фаза — среднеакчагыльское время. Вследствие увеличения влажности воздуха и снижения среднегодовых температур леса приобретают таежный облик. Состав растительных сообществ обогащается представителями темнохвойных, сокращается участие лиственных древесных растений.

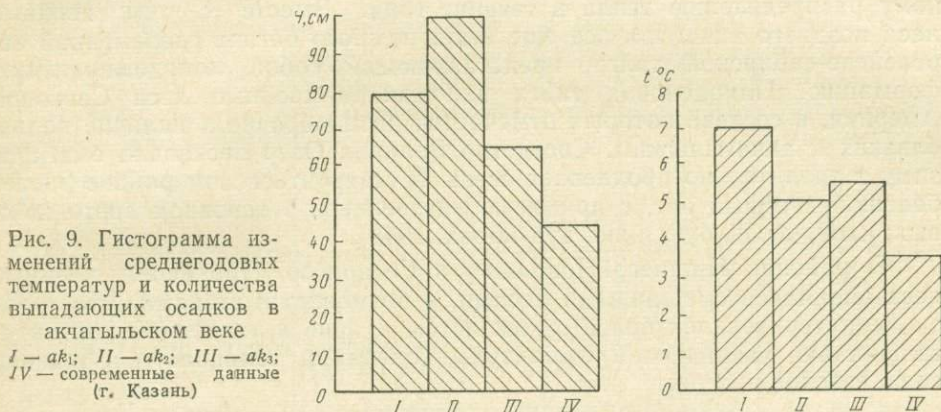
Третья фаза — позднеакчагыльское время. При еще сравнительно низких температурах увеличивается сухость климата. Растительность постепенно теряет темнохвойный элемент, происходит осветление хвойных лесов, возрастает роль листопадных растений, из наиболее засухоустойчивых пород (клен, ясень, липа, дуб). В благоприятных условиях местообитания развиваются травянистые группировки из маревых, полыней, злаков, меньше разнотравья.

Изменения среднегодовых температур и количества выпадающих осадков на протяжении акчагыльского века можно видеть из приведенной гистограммы (рис. 9). Отмечается зональность плиоценовой флоры, по своему субширотному характеру приближающаяся к современной (Кузнецова, 1970).

В раннеакчагыльское время широколиственно-хвойные леса занимали площадь к северу от Самарской Луки. Хвойные имели примесь темнохвойных пород по сравнению с лесами южных районов, где преобладали светлохвойные, более значительной была примесь широколиственных и реликтовых форм. В юго-западной части Прикаспийской низменности в это время существовали степные пространства.

В среднеакчагыльское время таежные леса распространились далеко на юг. Однако их состав и соотношение основных компонентов были не везде одинаковы. В бассейне р. Камы, Куйбышевском Заволжье широко развились сосново-еловые леса обедненного состава, на равнинах Южного Заволжья среди хвойных присутствовали тсуга, пихта, в большем количестве широколиственные.

В позднеакчагыльское время общее осветление хвойных лесов в южных районах сопровождалось возрастающим участием в расти-



тельных формациях лиственных растений, развитием пространств занятых травами. Появились формации дубов, сосновых боров, березняков, приспособленных к более интенсивному солнечному освещению, возросшей сухости и зимним заморозкам.

Ландшафты открытых пространств в Поволжье с древесной растительностью, приуроченной лишь к овражно-балочной сети и долинам рек, типичны уже для раннеапшеронского времени, когда некоторое потепление на фоне усиливающейся континентальности климата привело к смещению растительных зон к северу.

Во время образования бентонитовых глин Поволжья среди древесных пород преобладали представители голарктических родов, некоторые из них и сейчас произрастают на Восточно-Европейской равнине: ель европейская (*Picea excelsa* L.), сосна обыкновенная (*Pinus silvestris*), осина (*Populus tremula* L.), береза приземистая (*Betula humilis* Schrank), крушина (*Rhamnus frangula* Mill.), жимолость лесная (*Lonicera xylosteum* L.), дуб обыкновенный (*Quercus robur* L.), клен платановидный (*Acer platanoides* L.), лещина (*Corylus*), калина (*Viburnum*), бересклет (*Euonymus*). Некоторые формы имеют близкие связи с сибирскими и дальневосточными растениями: сосна кедровая (*Pinus sibirica* (Rupr. Mayr.)), ель сибирская (*Picea obovata* Ldb.), ель тяньшаньская (*Picea schrenkiana* L.), пихта сибирская (*Abies sibirica* Ldb.), ольха (*Alnus quadrangula* Апанова), вяз (*Ulmus rotundata* Апанова), липа (*Tilia incerta* Апанова), близкая липе маньчжурской (*T. mandshurica*). Другие же принадлежат растениям, в настоящее время сохранившимся в Северной Америке и Восточной Азии: сосна ваймутова (*Pinus strobus*), пихта сильная (*Abies firma* Sieb. et Lucc.), тсуга канадская (*Tsuga canadensis*), псевдотсуга (*Pseudo-*

*tsuga*), гикорь (*Carya*), бальзамический тополь (*Populus balsamoides* Гоерр.), вейгелла японская (*Weigela japonica*), хамеципарис (*Chamaecyparis*), кетелерия (*Keteleeria*). Европейский элемент принадлежит ели сербской (*Picea omorica*) и липе (*Tilia platyphyllos*). Среди недревесной растительности, наряду с видами, широко известными для Восточно-Европейской равнины, отмечаются вымершие формы: *Salvinia tuberculata*, *Sparganium crassum*, *Potamogeton pygmaeus*, *Stratiotes intrmedius*, *Dulichium vespiforme*, *Ranunculus scelerateides*, *Decodon globosus*, *Euryale tatarica*.

Данные спорово-пыльцевого анализа позволяют установить, что в лесах северных районов Поволжья преобладали хвойные, главным образом сосновые, при участии ели, пихты, тсуги. Хвойные леса слагались из ряда древесных пород, т. е. имели сложное строение, хотя по сравнению с раннеакчагыльскими и были заметно обеднены за счет выпадения из их состава форм наиболее требовательных к равномерному распределению тепла в течение года. Вместе с тем хвойные леса позднего акчагыла все еще были намного богаче современной европейско-сибирской тайги, представляющей собой монодоминантную формацию. Плиоценовая тайга напоминает хвойные леса Северной Америки, в составе которых отмечается разнообразие и наличие видов, близких к акчагыльским. Соседство Великих Озер несколько смягчает зиму и значительно продлевает осень. В Лаврентьевском районе растет большой хвойный лес, с примесью лиственных, в основном светолюбивых: клен, ясень, бук, липа, дуб (Боли, 1948).

В районах Нижнего Поволжья и Северного Прикаспия хвойные леса сменялись смешанными лесами, а возможно и степями. Этот район характеризовался более сухим летом и ярче выраженной континентальностью, увеличением амплитуды колебаний температур в течение года, сезонов и суток.

Климат современной тайги, по А. И. Толмачеву (1954), отличается резко выраженной сезонностью, умеренно-теплым летом, продолжительной и холодной зимой. Область произрастания современной тайги характеризуется среднемесячными температурами самого теплого месяца от  $+13$  до  $+19^\circ$  и самого холодного от минус  $10$  до минус  $30^\circ$ , при годовой сумме осадков  $400-500$  мм. Акчагыльская тайга, естественно, характеризовалась более мягким климатом. Она содержала определенный процент реликтовых форм, требовавших для своего произрастания довольно теплых климатических условий; к тому же высокая зимостойкость современных елей и пихт не унаследована ими от общих предков этой группы, а приобретена в ходе позднейшего приспособления к условиям более холодного климата (Толмачев, 1954). Присутствие в позднеакчагыльских лесах летнего дуба, клена, вяза, липы, ольхи, орешника, бересклета, позволяет считать, что продолжительность теплого периода с температурой выше  $+10^\circ\text{C}$  составляла не менее четырех, а возможно почти пять месяцев в году, о чем свидетельствует присутствие граба. Ареалы современного распространения представителей акчагыльской флоры и климатические показатели этих районов (табл. 7) позволяют говорить о климате времени формирования бентонитовых глин Поволжья как умеренном (бореальном), с ясно выраженной сезонностью и среднегодовыми температурами  $4-7^\circ$ . Нежаркое лето имело среднемесячные температуры самого теплого месяца, не превышающие на севере  $18-20^\circ\text{C}$ , на юге — возможно достигающие  $23^\circ\text{C}$ . Умеренно-холодная зима отличалась наличием снежного покрова. Температура самого холодного месяца была в пределах минус  $10-12^\circ\text{C}$ . Количество осадков (до  $500-800$  мм) и высокая влажность воздуха (особенно в течение вегетационного периода) на севере территории, к югу заметно снижались (осадки до  $300-500$  мм).

Климатические показатели районов современного произрастания  
представителей акчагыльской флоры

| Вид растения   | Район   | Широта | Температура |      |                    | Осад-<br>ки, см | Литературные<br>источники    |
|--|---|--------|-------------|------|--------------------|-----------------|------------------------------|
|  |   |        | январь      | июль | средняя<br>годовая |                 |                              |
| Ель европейская ( <i>Picea excelsa</i> L.)                 | Восточноевропейская тайга:                            |        |             |      |                    |                 |                              |
| Ель сибирская ( <i>Picea obovata</i> L d b.)               | Сыктывкар   | 61°40' | -16,0       | 16,8 | 0,1                | 51              | Кеппен, 1938                 |
| Сосна обыкновенная ( <i>Pinus silvestris</i> L.)           | Киров   | 58°36' | -15,1       | 18,1 | 1,3                | 59              | То же                        |
| Сосна кедровая сибирская ( <i>Pinus sibirica</i> Rupr. M.) | Вологда   | 59°14' | -12,0       | 17,6 | 2,4                | 58              | " "                          |
| Пихта сибирская ( <i>Abies sibirica</i> L d b.)            | Западносибирская тайга                                |        |             |      |                    |                 |                              |
| Лиственница ( <i>Larix</i> )                               | Тобольск  | 58°12' | -19,8       | 17,6 | -0,3               | 44,1            | Алисов, Берлин, Михель, 1954 |
| Ива ( <i>Salix</i> )                                       |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Осина ( <i>Populus tremula</i> L.)                         |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Береза ( <i>Betula</i> )                                   |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Ольха ( <i>Alnus</i> )                                     |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Сосна белая веймутова ( <i>Pinus strobus</i> )             | Лаврентьевский лес США:                               |        |             |      |                    |                 |                              |
| Хемлок (тсуга) ( <i>Tsuga canadensis</i> Carr.)            |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Липа ( <i>Tilia</i> )                                      | Порт-Артур  | 48°27' | -14,3       | 17,1 | 2,3                | 57              | Кеппен, 1938                 |
| Клен ( <i>Acer</i> )                                       | Квебек  | 40°48' | -12,4       | 18,9 | 3,8                | 105             | Боли, 1948                   |
| Вяз ( <i>Ulmus</i> )                                       | Монреаль  | 45°30' | -10,8       | 20,8 | 5,8                | 103             | Кеппен, 1938                 |
| Дуб ( <i>Quercus</i> )                                     | Миннеаполис   | 44°59' | -10,6       | 22,5 | 7,0                | —               | Алисов, Берлин, Михель, 1954 |
| Береза ( <i>Betula</i> )                                   |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Граб ( <i>Carpinus</i> )                                   |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Псевдотсуга ( <i>Pseudotsuga</i> )                         | Влажный тихоокеанский лес Канады и северо-запада США: |        |             |      |                    |                 |                              |
| Хамеципарис ( <i>Chamaecyparis</i> )                       | Порт-Симпсон  | 54°34' | 1,1         | 13,3 | 7,1                | 232             | Боли, 1948                   |
| Тсуга ( <i>Tsuga</i> )                                     |   |        |             |      |                    |                 |                              |
| Гикорь ( <i>Carya</i> )                                    | Аппалачский лес района озера Онтарио:                 |        |             |      |                    |                 |                              |
| Граб ( <i>Carpinus</i> )                                   | Торонто   | 43°39' | -5,5        | 20,1 | 6,9                | 84              | То же                        |
|  | Саун-Бенд   | 41°39' | -4,1        | 23,0 | 9,7                | 89              | " "                          |
| Ель сербская ( <i>Picea omorica</i> Boile)                 | Горный хвойный лес Динарских гор:                     |        |             |      |                    |                 |                              |
| Ель европейская ( <i>Picea excelsa</i> Link.)              | Сараево   | 43°52' | -0,7        | 18,8 | 9,5                | 89              | Кеппен, 1938                 |
|  | Казань  | 55°47' | -13,0       | 20,0 | 3,5                | 43,7            | Алисов, Берлин, Михель, 1954 |

Таковы климатические особенности гумидной зоны литогенеза в эпоху формирования поволжских бентонитовых глин плиоценового возраста. Как могли они влиять на накопление мощных толщ монтмориллонитовых глин, имеющих в настоящее время большое промышленное значение?

Во-первых, через посредство энергичного химического выветривания. По Н. М. Страхову, для таежно-подзолистой зоны умеренного климата (со средней годовой температурой ниже  $10^{\circ}$ ) в современную эпоху свойственно довольно энергичное выветривание, в результате которого в элювии образуется гидрослюдисто-монтмориллонитово-бейделлитовый горизонт. И. Д. Седлецкий (1937) указывал на содержание коллоидно-дисперсных минералов группы бейделлит-монтмориллонита в почвах умеренного пояса.

Во-вторых, климат влияет на преобразование продуктов выветривания и разрушение материнских пород в условиях транспортировки и седиментации. Монтмориллонит в условиях умеренно-влажного климата сохранял структуру, а гидрослюды при щелочной среде морского водоема легко могли преобразовываться в монтмориллонит уже в стадии седиментации или самого раннего диагенеза (Коссовская и др., 1964). Образование монтмориллонита из слюдистого минерала подтверждается результатами рентгеноструктурных исследований, в частности, Нурлатского месторождения (Кирсанов, Власов, Сабитов, 1965).

В-третьих, достаточно теплые климатические условия (не ледовые) и щелочная среда бассейна седиментации вполне допускают аутигенное происхождение определенной части монтмориллонита в акчагыльском бассейне. Наряду с диагенетическими преобразованиями механически внесенного глинистого материала, в значительной степени гидрослюдистого, образование монтмориллонита было возможно и из соединений Al, Si, Fe, Mg и др., поступающих в бассейн из выветривающихся пород в форме коллоидных и истинных растворов.

Зона умеренного гумидного климата в акчагыльском веке протягивалась и к западу от Поволжья, в районы Дона, Предкавказья, юга Украины, где отлагались осадки андреевских, яманьских слоев, гудилловской толщи и кьяльницкого яруса.

Не лишено смысла предположение о наличии в них монтмориллонитовых глин, аналогичных поволжским. Сходство геологического строения и климатических условий несомненно следует учитывать при прогнозировании этих районов на бентонитовое сырье.

#### НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГИДРОТЕРМАЛЬНОМУ ГЕНЕЗИСУ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

В последнее время проблема гидротермального генезиса монтмориллонитовых глин привлекает внимание многих исследователей: Н. И. Набоко, Г. А. Мачабели, М. А. Ратеева, Барна, Грима, Урасима Юкие, Шергарю и др. В настоящее время известен ряд крупных месторождений монтмориллонитовых глин, образованных в результате гидротермального изменения липаритовых пеплов, андезитов, риолитовых туфов и других изверженных пород под воздействием горячих источников.

Образование монтмориллонитовых глин наблюдается на термальных площадках в районе Киреунских термальных источников (температура  $95^{\circ}$ ) в Срединном Камчатском хребте. На поверхности образуются цветные тонкодисперсные глины светлых (розовые и серые) и бурых тонов. Иногда видна структура исходной породы — лавы и туфа. Глины в основной своей массе состоят из монтмориллонита и нонтронита (Набоко, 1959).

Примером образования монтмориллонитовых глин на глубине 80 м служит месторождение Вайракей в Новой Зеландии. Минимальная температура образования монтмориллонитовых глин здесь 20°, максимальная 120°. На этом месторождении (Steiner, 1953) около поверхности залегают каолиниты с опалом; ниже среди глинистых минералов появляется алунит, который распространяется до глубины 18 м; ниже 27 м преобладающими минералами становятся монтмориллонит и пирит, на глубине 30 м появляется сидерит. С глубины 30 м преобладающим новообразованием является цеолит-клиноптилолит, который заполняет пустоты. В области развития гидротерм Вайракей изменению подвергались однотипные породы, по составу близкие к дацитам. В Стимбуутских источниках Невады (США) монтмориллонитовые глины с цеолитами образуются под воздействием щелочных вод при 95°.

Гидротермальные растворы, связанные с подводными извержениями, способны образовывать крупные месторождения бентонитов. Во многих случаях продукты гидротермального изменения представляют смесь нескольких глинистых минералов. Присутствие магния особенно благоприятствует образованию монтмориллонита. Гидротермальное происхождение бентонитов доказывается, помимо геологических наблюдений, наличием сфалерита, галенита и пирита, микроскопически определяемых в отмытой крупной фракции.

В последние годы получены новые данные, указывающие на гидротермальное происхождение ряда месторождений монтмориллонитовых глин как у нас в СССР, так и за рубежом. Рассмотрим ряд месторождений гидротермального происхождения с учетом их стратиграфического положения. В палеозое известно одно месторождение бентонитов Боггабри (штат Новый Южный Уэльс, Австралия). Бентониты здесь образовались в результате гидротермальной переработки среди риолитов, фельзитов, андезитов и цехштейнов (верхнепермского возраста).

К мезозойским отложениям приурочены весьма значительные месторождения монтмориллонитовых глин. Из отечественных месторождений выделяются Саригюхское (Армянская ССР) и Ново-Ильинское (Читинская обл.). Бентонитовые глины Саригюхского месторождения залегают среди туфопесчаников, порфириров и мандельштейна, встречаются участки оглинившегося туфа туронского возраста. Материнскими породами монтмориллонитовых глин Саригюхского месторождения (Авакян, 1968) явились субинтрузивные смоляно-черные андезито-базальты, внедрившиеся в виде силл, небольших лакколитов и даек мощностью 120—150 м. Процесс преобразования материнских вулканических пород в монтмориллонитовые глины протекает быстро, если соотношение  $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$  к  $SiO_2$  в материнских породах близко к 1 : 5. Для саригюхских глин это соотношение составляет 1 : 5,4.

На интенсивность преобразования черных андезито-базальтовых порфириров в бентониты большое влияние оказывали их фильтрационные свойства. Наличие в толще пород трещин отдельности создавало благоприятную среду для проникновения гидротермальных растворов и для циркуляции последних по всей толще породы. Наряду с монтмориллонитом здесь образовались цеолиты и халцедон.

Монтмориллонитовые глины Саригюхского месторождения образуются лишь за счет стекловатой фазы, тогда как плагиоклаз остается почти неизменным, а оливин и пироксены не достигают стадии монтмориллонитизации.

О гидротермальном происхождении саригюхских глин свидетельствуют следующие факторы: 1) наличие в глинах пирита, галенита, магнетита, рутила, ильменита, барита; 2) постепенные переходы глин в свежие порфириды; 3) наличие на территории месторождений агата и марганца; 4) глины повсеместно сохраняют реликты и останцы материнских черных порфириров, с прожилками кварца, кальцита и

вкрапленностью пирита; 5) оглинены все вмещающие вулканогенно-осадочные породы в приконтактовых частях, особенно подстилающие туфопесчаники. Изменение туфопесчаников выражается в бентонитизации вулканогенного материала.

В Ново-Ильинском (Читинская область) месторождении бентонит образовался за счет гидротермального изменения туфов кварцевых порфиров; нижнего мела. Встречается в виде примеси пирит и барит (Блох, 1959).

Современные гидротермальные процессы происходят на Японских островах, где сосредоточено более 200 вулканов, в том числе 30 действующих, с развитыми вокруг них метаморфизованными породами. Месторождения монтмориллонитовых глин и кислой земли (Окапо, Takeshi, 1962) сосредоточены в Северной Японии. Большинство из них встречаются исключительно в районах распространения риолитов, риолитовых туфов и сланцев третичного возраста.

Некоторые месторождения монтмориллонитовых глин и кислой земли образовались в результате гидротермальной деятельности и последующего изменения под воздействием поверхностных подземных вод. Во многих местах выветрелая поверхность бентонитовых глин превращается в кислую землю. Это происходит в результате реакций со слабо кислой поверхностной водой.

Так, на месторождении Бодай (префектура Исикава) бентониты, залегающие между анортозитовыми риолитами и туфами, образовались в результате действия горячих источников после образования вулканических пород. Преобладает К-монтмориллонит, из примесей встречены цеолит и кристобалит. На о. Хоккайдо известно месторождение Хаттари. Считается, что бентониты Хаттари образовались при диагенезе и гидротермальном изменении риолитовых стекловатых туфов, о чем свидетельствует наличие в описываемом районе гидротермальных сульфидных руд. Наблюдается связь бентонитов с зональным распределением цеолитов (Урасима Юкие и др., 1964).

На месторождении Йокоте (префектура Акита) Na-бентониты залегают в переслаивании туфов и туфогенных пород. Образовались они в результате разложения пемзового туфа и пемзы; из примесей часты цеолиты. В образовании цеолитсодержащих бентонитовых глин большую роль играли гидротермальные растворы или воды горячих источников.

Гидротермальный генезис для месторождений бентонитов кайнозойского возраста приведен немногими авторами. Так, по данным Г. А. Мачабели (1965), типичным представителем гидротермального генезиса бентонитов в СССР является группа Асканских месторождений Грузинской ССР: Цихисубанское и Ванискедское. Они представлены двумя разновидностями — Na (аскангель) и Ca (асканглина) монтмориллонитовых глин. Аскангель и асканглина образовались в результате гидротермального изменения трахиандезитов *in situ*. Процессы преобразования шли сверху вниз: аскангель вверху замещен асканглиной.

Переход пемзовидных трахитовых туфов в монтмориллонитовые глины происходил путем воздействия газов и паров, выделившихся из тех же вулканических очагов, откуда выбрасывались трахитовые туфы. Субазральными процессами верхние горизонты бентонитовой залежи из натриевых разновидностей (аскангель) преобразованы в кальцийсодержащие (в обменном комплексе) монтмориллониты (асканглина). Совершенно свежие зерна пирита, присутствующие в аскангеле, в значительной степени преобразованы в гидроокислы железа в асканглине. Вместе с этим там, где аскангель перекрыт мощной пачкой туфобрекчий, асканглина отсутствует. В последнее время М. А. Ратеев (1967) подтверждает гидротермальную природу асканских бентонитов. Он считает, что асканские глины в большинстве случаев сохраняют пемзовую

структуру, что указывает на их образование по пемзовидным трахитовым туфам, имевшим первоначально большую пористость и проницаемость (Мачабели, 1965). На гидротермальные изменения пород указывает и наличие в толще аскангеля совершенно свежих кристаллов пирита и биотита, которые не могли бы сохраниться в коре выветривания.

В результате изучения родоначальных пемзовых андезито-трахитовых туфов (Ратеев, 1968), превратившихся в монтмориллонитовые глины Асканского месторождения, выявлено пять этапов, характеризующихся как степенью интенсивности гидротермальных образований, так и сменой соответствующих комплексов глинистых минералов. Из зарубежных месторождений кайнозойского возраста следует указать на ряд венгерских, румынских и американских месторождений.

В Венгрии известны месторождения кальциевых монтмориллонитовых глин Иштенмезейское, Комлошка и Токайхедьяля. Иштенмезейское месторождение образовалось среди третичных туфов в результате их гидрохимического разложения, бентониты месторождения Комлошка — за счет гидротермального изменения риолитовых туфов в краевых участках массива пироксеновых андезитов; бентониты месторождения Токайхедьяля, расположенного в северо-восточной части Венгрии, — в результате гидротермального изменения липаритовых пеплов и частично андезитов в промежуток времени от эоцена до сармата.

В Румынии из вновь изученных месторождений гидротермальный генезис имеет два месторождения Окна-Муреш и в районе Орашул-Ноу. Бентонит Окна-Муреш сложен монтмориллонитом и небольшим количеством иллита. По мнению румынских исследователей Шергариу, Мирца и Ионеску (Chergariu, Mirsa, Ionescu, 1964), этот бентонит образовался за счет изменения туфа «Гэдэренъ» под воздействием гидротермальных растворов. Изучение бентонитов в районе Орашул-Ноу и Ракша, бассейн Оашулуй (Sagatovici Al., 1965), показало, что они возникли в результате гидротермального преобразования андезитов, перлитов, дацитов, игнимбритов, а также туфов и туффитов сарматского возраста под действием щелочных термальных вод.

В США (шт. Калифорния) на месторождении Гектор у г. Барстоу бентонит с травертином, имеющий в подошве андезиты (гекторит — Li-Mg-монтмориллонит), образовался в результате гидротермального изменения вулканического туфа в засоленном бассейне.

Второе месторождение литиевых бентонитов Лилье (Norton, 1965) расположено в 40 км к юго-западу от г. Прескотта и в 16 км к северо-западу от Киркланда, район Явапай (шт. Аризона) и является одним из группы монтмориллонитовых месторождений на западе США, содержащих литий. Повышенное содержание лития объясняется присутствием в глинах гекторита. Месторождение первоначально имело озерное происхождение, однако переход осадков в бентонит произошел под действием гидротермальных растворов. Гекторит возник в результате гидротермального изменения вулканического пепла или лавы основного состава при средней температуре. Промышленная толща месторождения образовалась из тонких прослоев гекторита в результате процессов интенсивной складчатости и дробления. В виде примеси в гекторите обнаружены кальцит и натриевый плагиоклаз в количестве менее 1%, также цеолиты (клиноптилолит). Месторождения литиевых бентонитов редко встречаются в природе. Известно, что литиевый монтмориллонит служит связкой при получении изоляторов из асбеста и стеклянного волокна (Hartwell, 1965).

Своеобразие свойств, иногда очень высокое качество, наличие необычных разновидностей и временами большие запасы заставляют обратить особое внимание на месторождения гидротермальных бентонитовых глин, проводить их поиски и изучение.

## К ВОПРОСУ О ПЕРСПЕКТИВАХ ВЫЯВЛЕНИЯ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА ТЕРРИТОРИИ СССР

В основу разработки поисковых критериев вообще и, в частности, на бентонитовые глины естественно должны быть положены закономерности геологического размещения и условия формирования месторождений. Заметим, что вопрос генезиса бентонитов ряда промышленных скоплений, несмотря на большое к нему внимание со стороны многочисленных исследователей, до сих пор не достаточно ясен и остается предметом различного толкования. В связи с этим решение поставленной перед нами задачи перспектив выявления месторождений бентонитовых глин в значительной мере осложняется.

Обобщение имеющегося в нашем распоряжении фактического материала, а также фондовых и литературных данных позволило месторождения бентонитовых глин Советского Союза сгруппировать в следующие пять генетических типов: аутигенные или вулканоген-бентониты, терригенные, смешанные или обломочно-диагенетические, гидротермальные и субаэральные (Мачабели, 1965). Среди них наиболее распространены осадочные месторождения, включающие первые три генетических типа.

Известные в СССР месторождения бентонитовых глин сконцентрированы в основном в полосе южных широт, территориально охватывая Сахалинскую область, Кузбасс, Казахстан, республики Средней Азии и Закавказья, Закарпатье и Молдавию. Среди промышленных месторождений в этом отношении несколько особняком стоят бентониты Поволжья, частично Черкасской области и др.

География промышленных скоплений бентонитов определяется, естественно, геологическими особенностями, а также в некоторой степени и геологической изученностью региона. Месторождения бентонитовых глин часто располагаются в областях интенсивной вулканической деятельности. Следует подчеркнуть, что материнскими породами бентонитов всех отмеченных генетических типов почти всегда служат магматические породы и продукты их переотложения.

Наибольшее количество месторождений бентонитовых глин приурочено к мезо-кайнозойским осадочным, вулканогенно-осадочным и вулканогенным породам. В образованиях домезозойского возраста бентониты встречаются значительно реже из-за специфической природы монтмориллонита, разбухающая кристаллическая решетка которого при глубоком эпигенезе и метаморфизме необратимо сжимается. Межслоевые катионы Na, Ca и Mg, как известно, замещаются калием, что обуславливает прочное закрепление силикатных слоев и, в конечном счете, преобразование монтмориллонита в гидрослюда. Вопрос сохранения палеозойских бентонитов на Камалинском месторождении в Красноярском крае, Заломненском в Западной Сибири, Бахмутовском и других в Донбассе является предметом специального обсуждения.

Остановимся кратко на генетической классификации бентонитовых месторождений. Аутигенные месторождения бентонитовых глин образованы в результате подводного изменения вулканического пепла, а также разнообразных вулканогенных пород и продуктов их дезинтеграции. Реликты пепловой структуры и вулканического стекла обнаружены нами в бентонитах месторождений Вахрушевского на Сахалине, Первомайского в Магаданской области, Азкамарского в Узбекистане, Огланлинского в Туркмении, Алибайрамлинского и Ханларского в Азербайджане, Гумбрийского и других в Грузии, Курцевского, Горбского и Пыжевского на Украине, а также в палеозойских месторождениях бентонитов: Заломненского в Сибири и Камалинского в Красноярском крае. Следует отметить, что из-за специфических условий пре-

образования стекла в монтмориллонит часто реликты пепловой структуры совершенно стираются.

Бентониты, образованные при изменении вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород, сравнительно с монтмориллонитовыми глинами, возникшими за счет пепла, обычно несколько худшего качества. Однако витрокластические, пемзовые и другие стекловатые разновидности вулканогенных пород легче преобразуются в бентониты, и они в меньшей степени загрязнены уцелевшими от диагенетических процессов измененными первичными минералами эффузивных образований. Такие бентониты встречаются в пределах Горбского, Ахалцихского и других месторождений.

Бентонитовые глины всех названных выше месторождений аутигенного генетического типа формировались в мелководных прибрежно-морских, озерных и лагунных бассейнах.

Месторождения бентонитов терригенного и смешанного генетического типов образованы главным образом за счет переотложения монтмориллонитовых, гидрослюдистых и хлоритовых кор выветривания, а также в результате размыва гидротермальных скоплений монтмориллонитовых глин. В зависимости от вещественного состава продуктов кор выветривания, слагающих водосборные площади, фациальных условий водных бассейнов и степени изменения первичного материала месторождения бентонитовых глин данного генетического типа разделяются на несколько подтипов.

В тех случаях, когда терригенный монтмориллонит осаждается в бассейнах с повышенным значением водородного потенциала и порога коагуляции, то монтмориллонит сохраняется, а также образуются дополнительные порции за счет гидрослюды, хлорита и, возможно, галлуазита. Причем кристаллическая решетка минералов монтмориллонитовой группы приобретает обычно более высокую организацию. К данному подтипу относятся бентонитовые глины Приманракской и Черкасской групп месторождений. Когда же глинистые продукты кор выветривания (с преобладанием монтмориллонита) накапливаются в бассейнах, обогащенных фитогенным материалом, тогда монтмориллонит в процессе литогенеза преобразуется, по нашему мнению, в двухслойные минералы глин и неупорядоченные смешаннослойные образования. Такая картина воспроизводится нами в глинах Ахалцихского (угленосный горизонт), Заломненского, Биклянского, Смышляевского и других месторождений.

В условиях быстрой седиментации интересующий нас обломочный материал не успевает подвергнуться диагенетическому изменению. В месторождениях, относимых к данному подтипу (Подсинское, Келесское и др.), глины, как правило, полиминерального состава, вместе с тем они содержат ощутимую примесь кварца, полевых шпатов, слюд и других минералов, имеющих алевритовую, а иногда и псаммитовую размерность.

Примерами месторождений гидротермального генетического типа являются бентонитовые глины Цихисубани, Ванискеди в Грузинской ССР и Саригюх в Армянской ССР, которые произошли в результате действия термальных вод и фумарол на палеогеновые и меловые вулканогенные и вулканогенно-осадочные породы среднего и основного состава. К данному генетическому типу, а возможно, и к аутигенному, должны быть отнесены монтмориллонитовые глины, развитые в олигоценовых марганценосных отложениях юга Европейской части Советского Союза. Наибольшее количество качественных щелочных бентонитов приходится на аутигенный генетический тип. Высококачественными являются также гидротермальные Na-бентониты.

Наиболее качественны бентонитовые глины месторождений терригенного генетического типа, в период формирования которых на них

накладывались физико-химические процессы, протекающие в иловых водах осадков при их диагенезе. В месторождениях субаэрального генетического типа качественные бентонитовые глины пока не выявлены.

Бентониты аутигенного и гидротермального генетических типов нередко содержат реликты более или менее свежего вулканического стекла, что в ряде случаев не влияет отрицательно на качество глин. Если в сложении таких глин принимает участие меньше 60% монтмориллонита, они все же могут рассматриваться как качественные сорбенты. Повышенное содержание в бентонитах аморфных соединений кремнезема (опал, кристобалит и др.) в большинстве случаев также не снижает качество глин.

Ряд факторов, основанных на результатах литературного материала по вулканизму, литологии и фациально-палеогеографического анализа, а также рассмотренные выше общие генетические соображения позволяют считать, что месторождения высококачественных бентонитовых глин могут быть обнаружены в первую очередь в областях распространения мелового и кайнозойского вулканизма. Химико-минералогический состав магматических пород обычно не имеет решающего значения.

Основными критериями для формирования осадочных бентонитов следует считать: условия медленной седиментации, сравнительно растянутый период вулканической деятельности, продолжительное время соприкосновения осадочного материала с морской водой, сравнительную геоморфологическую старость водосборных площадей и природу органического мира.

Для типичных терригенных месторождений труднее разработать поисковые критерии, так как не всегда можно предугадать степень изменения глинистых минералов в пределах питающей провинции и особенно бассейна аккумуляции, а также условия переотложения и литогенеза. Однако отмеченные в предыдущем абзаце особенности распространяются и на глины терригенного генетического типа.

Тектонические признаки также имеют важное значение в том отношении, что в районах, где интенсивно проявлены пликвативные и особенно дизъюнктивные дислокации, глины загрязняются. Вместе с тем значительно осложняются горнотехнические условия разработки месторождений. Здесь же следует отметить, что глинам терригенного генетического типа сравнительно редко присущи такие свойства качественных бентонитов, какими являются: интенсивное набухание в воде, характерные трещины усыхания (своеобразная структура в приповерхностных выходах, напоминающая цветную капусту), жирность на ощупь, раковистый излом и т. д. В районах распространения бентонитов часто наблюдаются оползневые явления, благодаря чему создается своеобразный рельеф, и др.

На основании изложенного попытаемся конкретизировать предпосылки возможного выявления новых месторождений бентонитовых глин. В породах палеозойского возраста качественные бентониты могут быть, по всей вероятности, обнаружены лишь двух генетических типов — аутигенные и субаэральные. В частности, в Красноярском крае и прилегающих к нему районах бентониты следует искать в геологических разрезах, сложенных среднекарбонными туффитами и аргиллитами. Именно к ним и приурочены качественные монтмориллонитовые глины Камалинского месторождения, в выявлении которого большая заслуга принадлежит коллективу КИМС.

Перспективы расширения запасов имеются и за пределами известных месторождений: в Кузбассе — Заломненского, в Донецкой области — Григорьевского и других соответственно среди нижнекарбонных и нижнетриасовых отложений. Что касается ордовикских и силурийских отложений Прибалтики, к которым приурочены маломощные пропласт-

ки так называемых метабентонитов, то среди них чистые монтмориллоновые глины, по-видимому, не могут быть выявлены. Образованные из вулканического стекла монтмориллониты из-за интенсивно проявившихся здесь процессов эпигенеза преобразовались в гидрослюду и неупорядоченный смешаннослойный материал монтмориллонит-гидрослюдистого типа. Более мощные скопления последнего, наподобие месторождений Скандинавского полуострова, очевидно, могут быть выявлены в республиках Советской Прибалтики. Такие глины могли бы удовлетворить местную потребность промышленности в адсорбентах.

В корах выветривания, особенно широко развитых на Украине и в других частях Русской платформы, могут быть выявлены палыгорскитовые и, возможно, монтмориллоновые глины, в первую очередь в пределах распространения древних известковистых и вулканогенно-осадочных образований.

Следует отметить, что на перспективах выявления новых месторождений бентонитов на территории Закавказья и Средней Азии, нет надобности останавливаться, так как в этих регионах сосредоточено значительное количество эксплуатируемых месторождений, полностью обеспечивающих местную потребность разнообразных отраслей народного хозяйства.

Значительный интерес представляет Зайсанская впадина в Восточном Казахстане, где монтмориллоновые глины Таганского и других месторождений залегают в верхнемеловых отложениях (Ерофеев, 1964). В Советском Союзе они, пожалуй, единственные представители высококачественных глин в числе месторождений смешанного терригенно-диagenетического типа. Перспективы выявления промышленных скоплений бентонитов в Зайсанской депрессии огромны.

Бентониты аутигенного генетического типа выявлены очень давно в меловых отложениях Магадана (Первомайское месторождение). Здесь высококачественные щелочные бентониты, расположенные среди пластов бурого угля, песчаников и аргиллитов, являются продуктом изменения вулканического пепла. Перспективы выявления таких бентонитов имеются не только за пределами указанного месторождения, но и в соседней Камчатской области, а также в ряде районов Восточной Сибири.

В отдельных районах Русской платформы (Центральные районы Советского Союза, Белоруссия, Молдавия) имеются предпосылки обнаружения промышленных скоплений щелочных бентонитов аутигенного генетического типа. На это указывает широкое распространение здесь верхнемеловых силицитов, с которыми пространственно и, очевидно, генетически связаны монтмориллониты и высококремнистые цеолиты (морденит и др.). О широком развитии таких пород сказано в работах В. Н. Соболевской, В. А. Забелина, В. С. Васильева, А. А. Григялиед, В. Г. Каджан и др. Вместе с тем продукты вулканических извержений обнаружены в разных стратиграфических горизонтах мела. Нам представилась возможность изучить несколько образцов маастрихтских опоквидных пород из Саратовского района. В них, обнаружено около 40% Na-монтмориллонита. Отметим, что источником ачкагыльских бентонитов Поволжья являются указанные выше породы, что ранее отмечалось и Н. В. Кирсановым.

Большие перспективы выявления бентонитовых глин имеются в палеогеновых и неогеновых образованиях. Так, в районах распространения олигоценых марганценосных отложений (Чиатурский, Никопольский, Мангышлакский и другие бассейны) бентониты, тесно ассоциирующие с высококремнистым цеолит-клиноптилолитом, могут широко применяться как специфические природные сорбенты. Бентониты типа дашуковских могут быть открыты среди неогеновых отложений Белоруссии.

Щелочные разновидности бентонитов выявлены, как известно, в Центральных и Западных районах СССР сравнительно в небольших количествах, и вообще запасы таких глин ограничены. Монтмориллонит, как отмечалось выше, встречается в месторождениях аутигенного и гидротермального генетического типов и поэтому они заслуживают наибольшего внимания. Условия для формирования такого типа глин, по нашему мнению, имеются, с одной стороны, на территории Сахалинской и Камчатской областей и, с другой на территории Молдавии, Украины и, возможно, в Центральных районах Советского Союза.

#### ПРОГНОЗНАЯ ОЦЕНКА ВОСТОЧНЫХ РАЙОНОВ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР НА БЕНТОНИТОВОЕ СЫРЬЕ НА ПРИМЕРЕ МЕЛОВЫХ И ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В восточных районах Европейской части СССР в стратиграфическом разрезе глины распространены во всех системах, но качество и количество их изменяются в значительных пределах. Преобладающим типом пород становятся глины в отложениях верхней перми, мезозоя (кроме отложений верхнего мела) и кайнозоя. Исследованиями было установлено, что перспективными на бентонитовое сырье являются ачкагыльские, эоцен-олигоценые и нижнемеловые отложения. В нижнемеловых и палеогеновых отложениях рассматриваемой территории промышленных месторождений бентонитов пока нет. Однако эти отложения привлекают к себе внимание, поскольку среди них выявлено высококачественное бентонитовое сырье.

Образование бентонитовых глин в осадках платформенного типа связано в основном с перетолжением обломочного материала с размываемой суши в бассейн седиментации. Предположение о терригенно-осадочном типе бентонитов в платформенных условиях впервые было высказано Н. В. Кирсановым (1948). Эти теоретические представления позволили авторам выявить в нижнемеловых и эоцен-олигоценых отложениях 34 месторождения и проявления бентонитовых и бентонитоподобных глин данного генетического типа.

Меловые и палеогеновые отложения на исследуемой территории распространены главным образом к западу от Волги, в пределах Среднего и Нижнего Поволжья. Отдельными пятнами они встречаются в Кировской области, в Саратовском Заволжье и Башкирском Предуралье.

Глины монтмориллонитового состава тонкодисперсные, безызвестковистые, повышенной связующей способности и высокой емкости обменных катионов были выявлены в нижнем меле, в частности, в гетеривском, аптском и альбском ярусах, а также в среднем и верхнем палеогене (царицынская, киевская, майкопская свиты).

В литологическом отношении осадки нижнего мела не отличаются большим разнообразием. В подавляющем большинстве это различные глинистые породы. Пески и алевролиты имеют здесь подчиненное значение. Роль последних в разрезе нижнего мела увеличивается лишь в южных и западных частях исследуемой территории. Несмотря на широкое развитие глин в отложениях нижнего мела, наиболее дисперсные разности их, представляющие определенный интерес, весьма ограниченно распространены. Основная масса наиболее качественных глин приурочена к области Вятско-Камского и Ульяновско-Саратовского прогибов, а также к дизъюнктивным мульдам Оренбургского Предуралья.

Глины эти представлены однородными, большей частью жирными и пластичными разностями, содержащими незначительное количество песчано-алевритового материала и, как правило, они безызвестковистые, нередко обогащены тонкорассеянным органическим материалом, который совместно с гидроокислами железа придает окраске глин раз-

нообразные оттенки. Для исследуемых глин характерно присутствие пирита, гипса, а также сидеритовых и известково-глинистых конкреций. Основным породообразующим минералом глин является монтмориллонит с незначительной примесью гидрослюды и каолинита. Последние обычно более характерны для фракции размером больше 0,001 мм и становятся породообразующими лишь в песчаных разностях глин, распространенных южнее широты Саратова, а также в западных районах, но уже за пределами исследуемой территории.

Верхнемеловые и палеоценовые отложения по всей площади распространения сложены в основном карбонатами и кремнисто-песчаными образованиями и поэтому бесперспективны в отношении поисков среди них бентонитового сырья.

Стабилизация тектонического режима Русской платформы в эоцене сказалась в резком уменьшении приноса грубообломочного материала в бассейн седиментации, в котором в это время шло интенсивное накопление глинистого материала. Качество эоценовых глин рассматриваемой территории неодинаково. Так, в Среднем Поволжье в труевских, калининских и вершаутских слоях глины представлены кремнистыми разностями. В Башкирском и Оренбургском Предуралье они отличаются грубодисперсностью и известковистостью. И хотя глины эти сложены в основном монтмориллонитом, технологические свойства не позволяют отнести их к бентонитовому типу. Южнее широты Саратова развиты глины в различной степени песчаные, среди которых встречаются и тонкодисперсные, безизвестковистые разности. В связи с этим целесообразно кратко охарактеризовать перспективы бентонитовосности данного района.

На всей площади распространения нижнеэоценового морского бассейна в пределах Нижнего Поволжья шло накопление кварцево-гlaubконитовых песков (пролейская свита). В царицынское время в связи с углублением бассейна вновь устанавливаются благоприятные условия для накопления кремнистых и песчано-глинистых осадков. Однако в конце царицынского времени снова отмечается обмеление бассейна вплоть до полного его осушения (Леонов, 1967). По имеющимся данным царицынские глины Волгоградского Поволжья сложены в основном гидрослюдой с примесью монтмориллонита, галлуазита, хлорита (Ротко, 1954). Количественное распределение основных глинистых минералов на площади не везде одинаково. Так, в области Балыклейских дислокаций царицынские глины сложены типичным разбухающим монтмориллонитом. Бентонитовые глины приурочены здесь к отложениям нижнего горизонта царицынской свиты. Они сохранились от размыва в виде останца на отложениях пролейской свиты. В зоне грабена, по-видимому, сохранился не один, а несколько останцов пород царицынской свиты, перспективных в отношении поисков бентонитового сырья. В частности, можно назвать следующие пункты выхода их на поверхность: южнее с. Белогорки (2 км), северная окраина с. Белогорки (4—5 км); западнее с. Караванки; водораздел балок Штурменной и Песчаной, в районе г. Шихан.

Начало среднего эоцена характеризуется опусканием всей южной части Русской платформы и расширением трансгрессии палеогенового бассейна в ее пределы. Отложения среднего эоцена мечеткинской (бучакской) и киевской свит в пределах Нижнего Поволжья распространены ограниченно. Встречаются они пятнами в Балыклейском и Сестринском грабенах, но в основном южнее с. Дубовки. Глины среднего эоцена встречаются по всему разрезу, но преобладают они в отложениях киевской свиты. Глины верхней части киевской свиты по внешнему виду светло-серые с зеленоватым оттенком, участками фиолетово-розовые, при высыхании несколько светлеют, жирные, практически безизвестковистые, массивной текстуры. Подобные глины пред-

ставляют интерес в отношении поисков бентонитового сырья. Подтверждается это прогнозными работами Н. Н. Варнавского и других исследователей в Воронежской области, которые определили принадлежность вскрышных глин Бутурлиновского месторождения охр к бентонитовому формовочному сырью. Аналогичные глины встречаются также на северо-западе Волгоградской области в пределах Нехаевского и Добринского районов и в других местах.

Олигоценовые глины Волго-Ветлужского междуречья, южной части Предуральяского прогиба и Нижнего Поволжья, за исключением формации майкопского типа, не представляют интереса в отношении бентонитонности. Отличаются они грубодисперсностью, известковистостью и полиминеральностью, основными породообразующими минералами являются гидрослюда и каолинит с примесью монтмориллонита.

Однообразная толща темно-серых и зеленовато-серых, алевритовых, участками тонкодисперсных, безизвестковистых майкопских глин привлекает к себе внимание. В отложениях среднего майкопа Центрального Предкавказья известны проявления бентонитовых глин пеплового происхождения в виде тонких прослоев мощностью в 2—5 см. Однако выявление промышленных запасов глин данного генетического типа мало перспективно. В этом отношении наиболее интересны отложения верхнего майкопа, среди которых выявлены в Волгоградской области первосортные бентонитовые формовочные глины терригенно-осадочного генетического типа (Вишневая Балка). Подобные глины могут быть выявлены также в зурамакентском и ольгинском горизонтах Центрального и Восточного Предкавказья.

Основные физико-химические и технологические свойства нижнемеловых и палеогеновых бентонитовых глин показывают, что состоят они в основном из частиц размером 5 мк (табл. 8). Среднее содержание их в палеогеновых глинах составляет 63% и в нижнемеловых 69, в том числе на долю мелкопелитовых частиц падает соответственно 24,6 и 42%. Песчаный материал в глинах практически отсутствует. Глины рассматриваемых продуктивных толщ в большинстве своем

Таблица 8

Среднее содержание пелитовых частиц, обменных катионов и формовочные свойства глин

| Отложения                               | Содержание частиц, % |                 |                 | Состав и содержание обменного комплекса, мг·экв |                  |                  |                 |                |       | Прочность формовочных смесей на сжатие, кг/см <sup>2</sup> |                      |                        |
|---|----------------------|-----------------|-----------------|---|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------|--|----------------------|------------------------|
|   | количество в анализе | меньше 0,005 мм | меньше 0,001 мм | количество в анализе                            | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | сумма | количество в анализе                                       | во влажном состоянии | в высушенном состоянии |
| Готеривские<br>Аптские<br>Альбские      | 25                   | 71              | 48              | 25  | 30,5             | 10,0             | 0,9             | 1,6            | 43,0  | 27   | 1,10                 | 3,8                    |
|   | 21                   | 64              | 34              | 21  | 25,0             | 18,0             | 4,3             | 2,7            | 50,0  | 12   | 1,07                 | 3,6                    |
|   | 6                    | 72              | 43              | 6   | 35,4             | 9,6              | 4,1             | 2,9            | 52,0  | 4  | 1,04                 | 3,9                    |
| Среднее                                 | 52                   | 69              | 42              | 52  | 30,3             | 12,5             | 3,1             | 2,1            | 48,0  | 43   | 1,07                 | 3,8                    |
| Царицынские и<br>Киевские<br>Майкопские | 9                    | 75              | 44,8            | 7   | 33,6             | 12,1             | 1,5             | 8,4            | 55,6  | 3  | 1,27                 | 5,53                   |
|   | 5                    | 50,9            | 28,9            | 4   | 26,4             | 12,8             | 2,1             | 3,5            | 44,8  | 5  | 1,26                 | 4,28                   |
| Среднее                                 | 14                   | 63              | 24,6            | 11  | 30,0             | 12,4             | 1,8             | 6,0            | 50,2  | 8  | 1,27                 | 4,91                   |

Примечание: Анализы произведены в НИИЛИТМАШ (Москва).

безызвестковистые и относятся к группе полукислых разностей. По составу и содержанию обменных катионов описываемые глины щелочно-земельные магниевые-кальциевые. Сумма поглощенных катионов сравнительно низкая и в среднем не превышает 50 мг·экв, достигая лишь в единичных случаях 80—90 мг·экв на 100 г породы. По формовочным свойствам исследуемые глины относятся ко второму, реже к первому сорту формовочного бентонитового сырья (ГОСТ 3226—65). Они отличаются высокой связующей способностью, достаточной для того, чтобы производить в них отливку расплавленного металла по наиболее прогрессивному сырому методу. Кроме того, описываемые глины могут быть использованы как сырье для производства высококачественного керамзита и глинистых буровых растворов. Комплексы исследования глин с применением современных методов свидетельствуют об их монтмориллонитовом составе. Причем среднее содержание порообразующего монтмориллонита в мелкопелитовой фракции достигает 70—80%. В виде незначительной примеси присутствуют гидрослюды и каолинит, а также в единичных случаях в альбских и верхнемайкопских глинах — цеолиты.

Основная масса глинистых минералов продуктивных горизонтов образовалась в морских условиях, куда они поступали с суши за счет размыва и переотложения (иногда неоднократного) верхнепермских и мезозойских осадков, глинистая часть которых представлена главным образом монтмориллонитом. Своим распределением в осадках нижнего мела и палеогена глинистые минералы обязаны скорее всего степени дисперсности и гидродинамическому режиму бассейна седиментации, чем физико-химическим условиям этой среды. Очевидно, именно этим можно объяснить преобладание монтмориллонита, имеющего повышенную дисперсность и низкий порог коагуляции, над другими минералами в мелкопелитовой фракции исследуемых глин.

Основная масса порообразующего монтмориллонита аккумуляровалась в относительно глубоководных и обособленных депрессиях. К периферии этих бассейнов и в зонах взмучивания, как правило, монтмориллонита мало, вплоть до полного его вытеснения гидрослюдами и каолинитом. Подобная картина в распределении глинистых минералов наблюдалась М. А. Ратеевым (1964) при изучении глинистых минералов в осадках Аральского моря.

Таким образом, в образовании и размещении тонкодисперсных монтмориллонитовых (бентонитовых) глин намечаются некоторые закономерности: приуроченность их к определенным горизонтам отдельных стратиграфических подразделений нижнего мела и палеогена, осадки которых образовались в трансгрессивную фазу эпиконтинентального морского бассейна в наиболее пониженных, тектонически спокойных и обособленных участках (Ульяновско-Саратовский прогиб, Вятско-Камская впадина и др.), характеризующихся застойными водами, в пределах развития прибрежно-морских и мелководных фаций.

Детальные прогнозные исследования позволили выявить среди нижнемеловых, средне- и верхнепалеогеновых отложений семь площадей, перспективных на бентонитовое сырье: Верхне-Камская, Саранская, Ульяновская, Сызранская, Черепановская, Белогорская, Городищенская. Расположены они в пределах Кировской, Ульяновской, Куйбышевской, Оренбургской, Волгоградской, Воронежской областей и Мордовской АССР (рис. 10).

Верхне-Камская площадь представляет наибольший интерес. В ее пределах готеривские бентонитовые глины являются вскрышными породами крупнейшего в стране эксплуатируемого месторождения фосфоритов. Эти глины представляют собой формовочное бентонитовое сырье первого и второго сорта. Площадь распространения названных глин огромна. Прогнозные запасы их неограничены, что в сово-

купности с благоприятными экономическим и географическим положением площади может сделать ее бентонитовой сырьевой базой союзного значения.

Белогорская и Городищенская площади в Волгоградской области приобретают интерес, поскольку в Нижнем Поволжье бентониты дефицитны. Продуктивная толща приурочена соответственно к царичинским и майкопским отложениям.

Бентониты отличаются высоким качеством, особенно на Белогорской площади.

Другие площади (Ульяновская, Сызранская, Саранская, Черепановская) являются, на наш взгляд, резервными, поскольку в Среднем Поволжье создана крупная база бентонитных глин среди акчагыльских отложений.

В заключение хочется отметить, что в процессе дальнейшего изучения известных, а также вновь открытых месторождений бентонитов терригенно-осадочного типа некоторые высказанные здесь положения будут уточняться и дополняться. Однако авторы надеются, что уже сделанные рекомендации помогут геологам в проведении поисково-разведочных работ на бентонитовое сырье в новых перспективных районах.

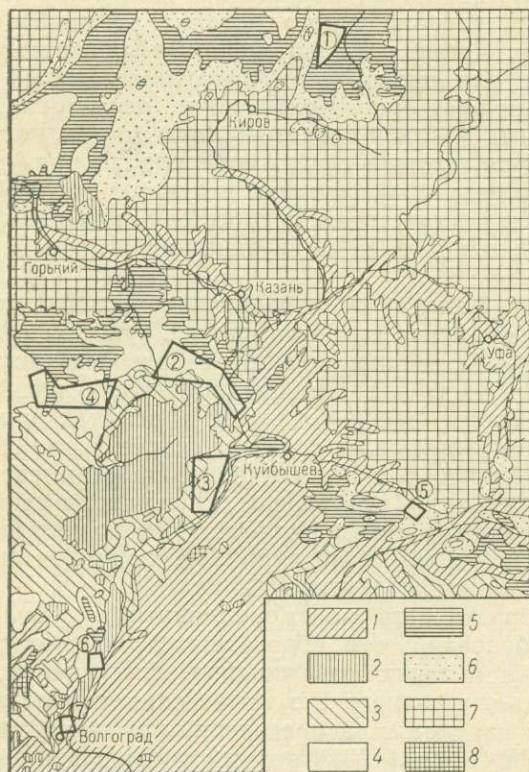


Рис. 10. Прогнозная карта меловых и палеогеновых отложений востока европейской части СССР на бентонитовое сырье

Площади, перспективные на бентонитовое сырье (цифры в кружках): 1 — Верхне-Камская, 2 — Ульяновская, 3 — Сызранская, 4 — Саранская, 5 — Черепановская, 6 — Белогорская, 7 — Городищенская; 1 — акчагыль; 2 — палеоген; 3 — верхний мел; 4 — нижний мел; 5 — юра; 6 — нижний триас; 7 — верхняя пермь; 8 — верхний карбон

#### ГЛАВНЕЙШИЕ ПОИСКОВЫЕ КРИТЕРИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН УЗБЕКИСТАНА

Разработка поисковых критериев качественных глин, необходимых для раз-

личных отраслей народного хозяйства, имеет важный научный и практический интерес.

К числу наиболее известных критериев для поисков монтмориллитовых (бентонитовых) глин относится жирность (на ощупь), тонкодисперсность и набухаемость в дистиллированной воде. Перечисленные признаки хотя и играют важную роль при поисках качественных глин, но не могут полностью удовлетворить запросы геологопоисковиков. Опыт поисково-ревизионных и разведочных работ, проведенных в последние годы Министерством геологии Узбекской ССР, позволяет заключить, что без научно обоснованного метода поисков геологоразведочные работы мало эффективны и поглощают огромное количество денежных ресурсов.

Учитывая вышеизложенное и весь проанализированный материал по палеогеографии, тектонике и условиям образования эоценовых от-

ложений Узбекистана, автор выявил шесть главнейших поисковых критериев бентонитовых глин: стратиграфический, тектонический, фациальный, палеоклиматический, геоморфологический и текстурный.

**Стратиграфический критерий.** На основании анализа накопленного нами фактического материала установлено, что на территории Узбекской ССР бентонитовые глины приурочены в основном к верхнемеловым и палеогеновым отложениям. Верхнемеловые глины широко распространены и перспективны для поисков бентонитового сырья на всей территории Узбекистана. В палеогеновых отложениях перспективными являются: 1) исфаринские и ханабадские слои в Приташкентском районе и Ферганской депрессии; 2) сузакские слои в Сурхандарьинской области; 3) сузакские и алайские слои на Кызылкумском поднятии и 4) олигоценые отложения в Каракалпакской АССР. Вполне вероятно, что дальнейшие исследования внесут коррективы в данный критерий.

**Тектонический критерий.** Многолетние исследования глин Узбекистана привели автора к выводу, что монтмориллонитовые глины могли образоваться при следующих условиях: 1) спокойном платформенном режиме; 2) незначительном привносе грубого обломочного материала; 3) увеличении рН среды. Второе условие часто является следствием первого. Таким образом, основной фактор, благоприятствующий образованию монтмориллонитовых глин, — это ослабление тектогенеза. Известно, что спокойный тектонический режим существовал на территории Узбекистана в период начиная с позднего триаса и до палеогена включительно. Отложения этого периода содержат монтмориллонитовые глины. Усиление тектонических движений, например в неогене, вызвало образование глин гидрослюдистого состава.

Детализируя тектонический критерий, можно указать, что при поисках следует использовать структурный план территории. Установлено, что монтмориллонитовые глины приурочены к крыльям конседиментационных антиклинальных и брахиантиклинальных структур, причем дисперсность глин увеличивается по мере удаления от ядра антиклинали. Также высококоллоидальные глины встречаются в углубленных участках межгорных депрессий (например, южная и юго-восточная части Ферганской впадины).

**Фациальный критерий.** Бентонитовые глины Узбекистана — морские полифациальные образования. По В. И. Попову (Попов и др., 1963), тонкоотмученные глины представляют собой осадки центрально-отстойно-иловой фациальной зоны. Монтмориллонитовые бентонитовые глины Узбекистана обязаны своим происхождением аллотигенно-аутигенному минералообразованию. Они образовались в морском бассейне с нормальной и выше нормальной соленостью в отдаленных от берега участках с сероводородным заражением (Келес, Приташкентский район, Шорсу, Камыш-баши, Ферганская депрессия, Кокайты, Дехканабад-Сурхандарьинская и Кашкадарьинская области, Бешбулак, Кызылкумское поднятие и др.). В этой фации иногда встречаются прослои щелочного бентонита.

Глины иного минерального состава относятся к другим фациям. Так, полиминеральные монтмориллонит-гидрослюдистые глины приурочены к прибойно-иловой фации, гидрослюдистые (с примесью монтмориллонита и каолинита) — к фации волноприбойного пояса, палыгорскитовые — к лагунным фациям.

**Палеоклиматический критерий.** Согласно Н. М. Стрехову, образованию монтмориллонитовых, а также палыгорскитовых глин благоприятствует аридный климат. С этой точки зрения палеогеновые отложения Узбекистана, образовавшиеся в условиях аридного климата, перспективны для поисков глин указанных минеральных составов.

Геоморфологический критерий. Особенности рельефа также могут являться косвенными признаками для поисков бентонитовых глин. При изучении глин Узбекистана установлено, что на участках выходов качественных бентонитовых глин наблюдаются углубления рельефа в виде седловины. Менее качественные (карбонатизированные) глины образуют приподнятые участки, возвышенности.

Кроме того, монтмориллонитовые глины образуют своеобразный мелкобугристый рельеф вспучивания в случаях, если они обнажаются в ядрах антиклиналей.

Текстурный критерий. Кроме хорошо известного поискового признака — пухляк (поверхность, похожая на цветную капусту, которую приобретают монтмориллонитовые глины в местах их обнажения), автором установлено, что для районов распространения этих глин характерны полигональные трещины усыхания. Размеры трещин в ширину колеблются от капиллярных до 5—10 см.

Применение всех рассмотренных критериев в геологической практике позволит производственным организациям вести поисковые и разведочные работы на монтмориллонитовые (бентонитовые) глины с наименьшими затратами и наибольшей эффективностью.

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ РЕСУРСЫ И ВАЖНЕЙШИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

### РЕСУРСЫ БЕНТОНИТОВОГО СЫРЬЯ СССР И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО УСИЛЕНИЮ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Бентонитовые глины — ценный, но пока еще относительно малоизученный тип минерального сырья. На территории СССР выявлено более 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин. Однако из них разведано и взято на баланс по состоянию на 1 января 1971 г. всего лишь 33 месторождения (бентонитовых формовочных, бентонитовых адсорбционных и просто адсорбционных глин) с суммарными балансовыми запасами в количестве 605,44 млн. т, в том числе по категориям  $A+B+C_1$  245,5 млн. т. Из этого числа 50,5 млн. т (20 %) относятся к щелочному типу, а остальные к щелочноземельному.

Типичными представителями щелочных (натриевых) бентонитовых глин являются глины Саригюхского (Армянская ССР), аскангель Асканского (Грузинская ССР), оглангель Огланлинского (Туркменская ССР), глины Даш-Салахлинского (Азербайджанская ССР) и некоторых других месторождений.

Представителями щелочноземельных (кальциево-магниевых и магниевых-кальциевых) бентонитовых глин являются глины поволжских месторождений, глины II слоя Черкасского и килы Курцевского месторождения (Украинская ССР), асканглина Асканского (Грузинская ССР), ~~огланглина Огланлинского (Туркменская ССР) и некоторых других месторождений.~~

Географическое размещение разведанных и взятых на учет ВГФ месторождений бентонитового сырья по республикам и укрупненным экономическим районам страны далеко еще неблагоприятно. Оно наглядно характеризуется данными, приведенными в табл. 9, и иллюстрируются картой (рис. 11), на которой дополнительно показаны разведываемые или представляющие интерес для разведки месторождения, не учтенные ВГФ.

Процент запасов глин, разведанных по высоким промышленным категориям, относительно низок: по  $A+B$  16,3% (или 98,3 млн. т) и  $A+B+C_1$  40,5% (или 245,5 млн. т). Преобладающая часть балансовых запасов бентонитового сырья (59,5% от общих запасов, или 359,9 млн. т) исследована недостаточно и разведана лишь по категории  $C_2$ .

Ведущее место в стране по разведанным запасам бентонитового сырья занимают Закавказский, Поволжский и Казахстанский экономические районы. На их территории сосредоточено более 70% балансовых запасов сырья, разведанного по категориям  $A+B+C_1$ .

В Закавказском экономическом районе выявлено свыше 50 месторождений бентонитовых глин. Среди них разведаны и эксплуатируются четыре с суммарными запасами по категориям  $A+B+C_1$  64,6 млн. т (26,3% запасов страны). Следует отметить, что закавказ-

## Промышленные запасы бентонитовых глин СССР на 1 января 1971 г.

| Республика, экономический район  | Число месторождений | Запасы бентонитовых глин по категориям |                             |       |                         | Забалансовые запасы, млн. т |
|----------------------------------|---------------------|--|-----------------------------|-------|-------------------------|-----------------------------|
|                                  |                     | A+B, млн. т                            | A+B+C <sub>1</sub> , млн. т | %     | C <sub>2</sub> , млн. т |                             |
| Северо-Западный . . . . .        | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Центральный . . . . .            | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Волго-Вятский . . . . .          | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Центрально-Черноземный . . . . . | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Поволжский . . . . .             | 8                   | 25,73                                  | 57,78                       | 23,53 | 172,72                  | —                           |
| Северо-Кавказский . . . . .      | 1                   | 4,80                                   | 4,92                        | 2,00  | —                       | —                           |
| Уральский . . . . .              | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Западно-Сибирский . . . . .      | 1                   | 0,86                                   | 3,18                        | 1,30  | —                       | —                           |
| Восточно-Сибирский . . . . .     | 3                   | 2,32                                   | 36,86                       | 15,02 | 1,17                    | —                           |
| Дальневосточный . . . . .        | 1                   | 0,33                                   | 0,33                        | 0,13  | 0,25                    | —                           |
| Итого по РСФСР . . . . .         | 14                  | 34,04                                  | 103,07                      | 41,98 | 174,14                  | —                           |
| Донецко-Приднепровский . . . . . | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Юго-Западный* . . . . .          | 4                   | 3,84                                   | 7,38                        | 3,00  | —                       | 0,13                        |
| Южный . . . . .                  | 1                   | 0,06                                   | 0,06                        | 0,03  | —                       | 1,21                        |
| Итого по УССР . . . . .          | 5                   | 3,90                                   | 7,44                        | 3,03  | —                       | 1,34                        |
| Прибалтийский . . . . .          | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Закавказский . . . . .           | 4                   | 28,00                                  | 64,60                       | 26,31 | 10,85                   | 1,77                        |
| Среднеазиатский . . . . .        | 4                   | 11,72                                  | 19,82                       | 8,05  | 2,35                    | 1,50                        |
| Казахстанский . . . . .          | 6                   | 22,33                                  | 50,68                       | 20,63 | 172,59                  | —                           |
| Белорусский . . . . .            | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Молдавский ССР . . . . .         | —                   | —                                      | —                           | —     | —                       | —                           |
| Всего по СССР . . . . .          | 33                  | 99,99                                  | 245,51                      | 100,0 | 359,93                  | 4,61                        |

\* Сюда не включены запасы Черкасского месторождения в количестве 108 млн. т, учтенные ВГФ как обычные формовочные глины. Среди них 18,7 млн. т являются кондиционными бентонитовыми.

ские месторождения разведаны по высоким категориям и запасы их по категории A+B, равные 28,0 млн. т, составляют 35% соответствующих запасов страны.

Наилучшими по качеству являются щелочные глины Саригюхского месторождения в Армении, Асканского в Грузии, а также Даш-Салахлинского в Азербайджане. Сырье Асканского, Гумбрийского и Ханларского месторождений в количестве до 140 тыс. т перерабатывается на трех местных заводах глинопорошков — Махарадзевском и Гумбрийском в Грузии и Кировабадском в Азербайджане. Бентонитовые же глины Саригюхского месторождения в количестве свыше 100 тыс. т в год перерабатываются на порошки на Ильском заводе в Краснодарском крае и на Константиновском заводе в Донецкой области Украинской ССР. На базе Саригюхского месторождения Министерство нефтяной промышленности СССР строит Иджеванский комбинат по добыче и переработке бентонитового сырья. Мощность его по выпуску естественных бентонитовых порошков для нужд нефтебуровых работ и черной металлургии должна достигнуть к 1975 г. 700 тыс. т. В 1971 г. в небольших масштабах вошло в эксплуатацию Даш-Салахлинское месторождение.

Выявленные в Закавказье месторождения бентонитовых глин могут служить основной базой для поставок в районы Европейской части СССР дефицитного щелочного сырья, для полного удовлетворения потребностей республик Закавказья и поставок на экспорт. Районы Закавказья перспективны для поисков новых месторождений бентонитового (в том числе щелочного) сырья. В этом отношении уже сейчас представляют практический интерес Кобыстанская, северная Али-Байрамлинская площади в Азербайджане и Нюэмберянская в Армении.

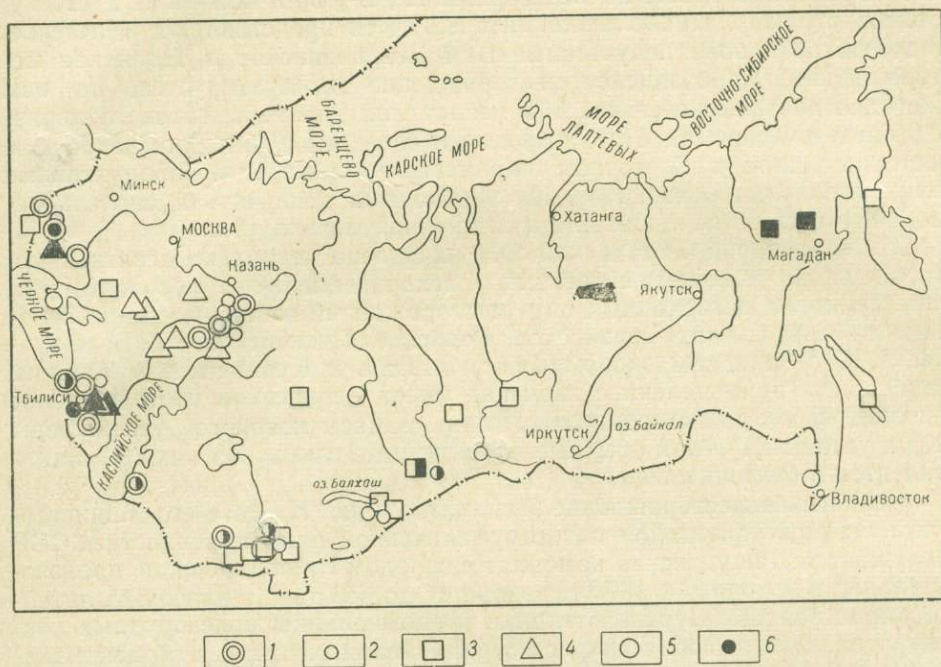


Рис. 11. Схематическая карта месторождений бентонитовых глин СССР

1 — эксплуатируемые; 2 — неиспользуемые; 3 — не учтенные балансом ВГФ; 4 — перспективные для разведки; 5 — щелочноземельные; 6 — щелочные

В Поволжье зарегистрировано около 100 месторождений щелочноземельных бентонитовых глин. Из числа разведанных месторождений 8 взяты на союзный баланс. Суммарные балансовые запасы по ним оценены в 230,5 млн. т (38% общих запасов страны), в том числе по категориям А+В+С<sub>1</sub> в количестве 57,78 млн. т, или 23,5% соответствующих запасов страны. Из числа разведанных наиболее известны эксплуатирующиеся месторождения формовочных бентонитовых глин — Биклянского и Тарн-Варского в Татарской АССР и Смышляевское в Куйбышевской области, а также намечаемое к эксплуатации Верхне-Нурлатское месторождение на юге Татарской АССР.

На базе Биклянского месторождения в г. Альметьевске работает завод глинопорошков производительностью в 62 тыс. т для нужд нефтебуровых работ и литейного производства. На базе Верхне-Нурлатского месторождения намечается строительство завода бентопорошков мощностью в 200 тыс. т для нужд литейного производства Центра, востока Европейской части СССР и Урала. Бентонитовые глины Поволжья используются также для производства высококачественного керамзита на заводах городов Казани, Куйбышева, Нижнекамска и Альметьевска.

Месторождения Поволжья являются основной сырьевой базой для снабжения высококачественными щелочноземельными бентонитами

Европейской части СССР, Урала и отчасти Западной Сибири. В Поволжье за последние годы ежегодно добывается более 600 тыс. т бентонитовых глин, что составляет более 40% союзной добычи. Запасы бентонитового сырья в Поволжье могут быть увеличены за счет переоценки на более высокие категории балансовых запасов Чистопольской группы в Татарской АССР, а также разведки новых перспективных площадей в Куйбышевской области (Долматовская площадь) и Нижнем Поволжье (Белогорская площадь в Волгоградской области).

В Казахстане балансовые запасы щелочноземельного бентонитового сырья определены по категориям  $A+B+C_1$  в 50,7 млн. т (20,6% запасов страны). Наибольший интерес здесь представляют Келесское, Андреевское и пока не учтенные ВГФ Дарбазинское и Таганское месторождения. Дарбазинское месторождение эксплуатируется, на нем ежегодно добывается свыше 600 тыс. т глин для керамзитового производства в г. Ташкенте. На Таганском и соседнем с ним Динозавромском месторождениях в Восточном Казахстане выявлены продуктивные толщи щелочных бентонитов. Их необходимо доизучить и сделать переоценку запасов на сырье для нужд черной металлургии.

На территории Украинской ССР выявлено несколько десятков месторождений высококачественных щелочноземельных бентонитовых глин. Из числа разведанных пять месторождений взяты на союзный баланс запасов; из них Черкасское, Горбское, Пыжевское и Бережанское в Юго-Западном экономическом районе и Курцовское в Южном. Наибольшее промышленное значение имеет Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин, запасы которого утверждены ГКЗ и учтены ВГФ как обычные формовочные глины. Из них 18,7 млн. т относятся к бентонитовым.

Черкасское месторождение эксплуатируется. На базе его Министерством станкостроительной и инструментальной промышленности СССР сооружается Дашуковский комбинат с заводом глинопорошков, производительность которого к 1975 г. возрастет до 650 тыс. т для нужд литейного производства, буровой техники и окомкования железорудных концентратов. Для решения вопроса о рациональных путях и объемах эксплуатации Черкасского месторождения требуется безотлагательное проведение детальной доразведки с целью селективной переоценки запасов по группе формовочных бентонитов и сырья для окомкования железорудных концентратов.

Территория юго-западного района Украины перспективна для поисков светложущегося бентонитового сырья типа ныне вырабатываемого Пыжевского месторождения.

Довольно значительными разведанными запасами бентонитового сырья обладает Среднеазиатский район (8%, или 19,8 млн. т). Наиболее известно здесь Огланлинское месторождение щелочных и щелочноземельных бентонитовых глин в Туркменской ССР (запасы 14,3 млн. т), разрабатываемое трестом «Союзформматериалы». Огланлинское месторождение пока единственное в СССР, где есть реальная возможность выделить относительно значительные участки маложелезистых беложущихся бентонитов, соответствующих кондициям (ГОСТ 7032-54) для фарфорофаянсового и тонкокерамического производства. В настоящее время Огланлинское месторождение доразведывается с целью увеличения запасов и переоценки их для нужд черной металлургии и фарфорофаянсового производства. Огланлинское месторождение является реальной базой для полного обеспечения кондиционным сырьем Соколово-Сарбайского горнообогатительного комбината и других предприятий черной металлургии Сибири. В Средней Азии вторым эксплуатирующимся месторождением формовочных бентонитов является Азкамарское в Бухарской области Узбекской ССР (запасы 4,9 млн. т).

За последние годы относительно крупные запасы щелочноземельного

бентонитового сырья выявлены на территории Красноярского края в Восточно-Сибирском районе. Балансовые запасы их по категориям А+ +В+С<sub>1</sub> составляют 36,9 млн. т, или 15,0% от запасов страны. Наибольший интерес представляет Камалинское месторождение, глины которого пригодны для использования в литейном производстве, для изготовления буровых растворов и для ряда других целей (запасы 29,6 млн. т). В настоящее время производится доразведка месторождения с целью выявления наиболее качественных участков, благоприятных для открытой разработки В ближайшее время намечаются к вводу в эксплуатацию для нужд буровой техники и керамзитового производства месторождения Десятый Хутор и Подсиньское.

В Западно-Сибирском районе балансом полезных ископаемых учтено одно небольшое Любинское месторождение адсорбционных глин в Омской области. Запасы его оценены по категории В+С<sub>1</sub> в количестве 3,2 млн. т. По всей вероятности, глины этого месторождения могут быть использованы в практике нефтебуровых работ и литейном производстве. В настоящее время Любинское месторождение доразведывается.

На Дальнем Востоке промышленных запасов бентонитовых глин пока не выявлено. Здесь числится на балансе лишь одно небольшое Липовецкое месторождение адсорбционных глин в Приморском крае. Глины Липовецкого месторождения низкосортные, с примесью каолинита, и как адсорбенты практического интереса не представляют. Из других месторождений на Дальнем Востоке следует изучить Первомайское (щелочные глины) в Магаданской области и Вахрушевское (щелочноземельные глины) на Сахалине.

Небольшие промышленные запасы бентонитовых глин имеются в Южном и Северо-Кавказском экономических районах. В Северо-Западном, Центральном, Волго-Вятском, Центрально-Черноземном, Уральском, Прибалтийском, Белорусском и Молдавском районах, а также на востоке Украины промышленные залежи бентонитовых глин пока не выявлены.

Такова краткая характеристика ресурсов и особенностей размещения промышленных месторождений бентонитовых глин по районам СССР. Неблагоприятное географическое размещение промышленно важных месторождений бентонитового сырья наряду с некоторыми другими факторами сказалось отрицательно на объеме добычи и переработке его, которые еще не покрывают потребностей народного хозяйства.

Из 33 учтенных балансами ВГФ промышленных месторождений бентонитовых глин разрабатываются лишь 14. Кроме того, эксплуатируется не учтенное ВГФ Дарбазинское месторождение в Казахстане. Распределение объемов добычи по экономическим районам и отдельным учтенным балансами месторождениям характеризуется данными, приведенными в табл. 10.

Суммарная добыча бентонитового сырья за 1970 г. составила 1427 тыс. т (в том числе щелочного сырья было добыто 306 тыс. т, или 21,5%) при общей потребности в ней, определенной на 1970 г., в количестве около 2500 тыс. т.

При этом в виде порошка выпущено всего только 338 тыс. т (или 24%), а остальная масса поставлена в комовом виде. Переработка глин на порошки далеко отстает от потребностей на них, которые по не полностью учтенным данным, определены на 1970 г. в количестве 1570 тыс. т.

Производство активированных бентонитов в СССР практически находится на стадии организации и осуществляется в небольших масштабах на опытных заводах в городах Ленинграде и Махарадзе (Грузинская ССР). Строительство первых в СССР предприятий по промышленной активации бентонитов в городах Махарадзе и Баку осуществляется крайне медленно. Потребность в активированных бентонитах, определен-

Таблица 10

Объем добычи бентонитового сырья за 1970 г.

| Экономический район | Месторождение                                   | Добыча   |           |
|---------------------|---|----------|-----------|
|                     |   | тыс. т   | %         |
| Поволжский          | Биклянское, Тарн-Варское, Смышляевское          | 614      | 42,8      |
| Закавказский        | Гумбрийское, Асканское, Ханларское, Саригюхское | 551/241  | 38,5/17,0 |
| Юго-Западный        | Пыжевское, Горбское, Черкасское                 | 127      | 8,8       |
| Южный               | Курцевское                                      | 1        | 0,1       |
| Среднеазиатский     | Огланлинское, Азкамарское, Бешкентское          | 134/65   | 9,4/4,5   |
| Всего . . . . .     |   | 1427/306 | 100/21,5  |

Примечание. В знаменателе — в том числе щелочных глин.

ная на 1970 г. в количестве 40 тыс. т, покрывается частично за счет импорта из Италии, Чехословакии, Венгрии. В большей же части в качестве адсорбентов и катализаторов в СССР употребляются менее пригодные естественные адсорбенты — гумбрин и опоки, а также дорогостоящие синтетические препараты.

Структура потребления бентонитовых глин в СССР характеризуется данными, приведенными в табл. 11, где для сопоставления указаны и соответствующие материалы по США. Как видно из этих данных, общий объем бентонитовой продукции в СССР за последние десять лет возрос с 581 до 1427 тыс. т, т. е. почти в три раза. Однако развитие отечественной бентонитовой промышленности все еще существенно отстает от бентонитовой промышленности США. Следует отметить, что на долю США — крупнейшего производителя бентонитовой продукции в мире приходится около 75% объема добычи и переработки бентонитов капиталистических стран. В США вся бентонитовая продукция выпускается в переработанном виде: в виде естественных и активированных порошков, гранул, паст и других препаратов общим числом в несколько десятков наименований.

Основным традиционно крупным потребителем бентонитовых глин является буровая техника (38,0%), использующая их пока преимущественно в комовом виде. Предполагается, что в 1975 г. потребление бентонитовых глин в буровой технике по сравнению с 1970 г. возрастет более чем в два раза и при этом будет удовлетворяться преимущественно порошковыми бентонитами.

Вторым крупным потребителем бентонитового сырья начиная с 1964 г. стала строительная промышленность, где используются щелочноземельные разности глин в естественном виде для производства высококачественного керамзита с объемным весом 0,3—0,4 г/см<sup>3</sup>. В 1970 г. для этих целей использовано 343 тыс. т глин, или 24,1% союзной добычи. Кроме того, в том же году добыто около 600 тыс. т с неучтенного ВГФ Дарбазинского месторождения в Казахстане. В ближайшие 10 лет тенденция использования естественного щелочноземельного бентонитового сырья в больших количествах для нужд керамзитового производства сохранится.

В остальных отраслях народного хозяйства: литейном производстве, нефтепереработке, черной металлургии, химической и масложировой промышленности, в спецстроительстве, в сельском и некоторых других отраслях народного хозяйства бентонитовые глины могут использоваться, как правило, в переработанном порошковом, активированном и модифи-

## Структура потребления бентонитов в СССР

| Отрасли народного хозяйства                                       | Фактическое потребление |       |        |       |        |       |        |       |        |       |        |       | Проектное потребление |       |                     |       |
|---|-------------------------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-----------------------|-------|---------------------|-------|
|   | 1959                    |       |        |       | 1965   |       |        |       | 1970   |       |        |       | 1970                  |       | 1975                |       |
|   | СССР                    |       | США    |       | СССР   |       | США    |       | СССР   |       | США    |       | СССР                  |       | СССР                |       |
|   | тыс. т                  | %     | тыс. т | %     | тыс. т | %     | тыс. т | %     | тыс. т | %     | тыс. т | %     | тыс. т                | %     | тыс. т              | %     |
| Буровая техника . . . . .   | 350,0                   | 60,3  | 560,0  | 31,6  | 542,5  | 51,0  | 513,1  | 20,2  | 539,0  | 38,0  | 682,5  | 18,8  | $\frac{1000}{700}$    | 40,0  | $\frac{1500}{1000}$ | 30,0  |
| Литейное производство . . . . .                                   | 68,0                    | 11,7  | 462,5  | 26,0  | 146,5  | 14,0  | 653,2  | 25,6  | 217,3  | 15,3  | 786,0  | 21,6  | $\frac{600}{500}$     | 24,0  | $\frac{800}{600}$   | 14,0  |
| Нефтеперерабатывающая и химическая промышленность . . . . .       | 140,0                   | 24,1  | 386,5  | 21,8  | 134,0  | 13,0  | 585,8  | 22,9  | 137,0  | 9,5   | 666,6  | 18,4  | $\frac{160}{130}$     | 6,4   | $\frac{180}{150}$   | 3,6   |
| Черная металлургия (изготовление железорудных окатышей) . . . . . | —                       | —     | —      | —     | —      | —     | 406,0  | 15,8  | 148,0  | 10,3  | 786,0  | 21,6  | $\frac{240}{200}$     | 9,6   | $\frac{780}{657}$   | 15,6  |
| Сельское хозяйство . . . . .                                      | —                       | —     | 99,0   | 5,6   | —      | —     | 136,9  | 5,3   | —      | —     | 184,4  | 5,1   | —                     | —     | $\frac{60}{50}$     | 1,2   |
| Строительная промышленность . . . . .                             | —                       | —     | —      | —     | 236,0* | 21,2  | —      | —     | 343,7* | 24,1  | —      | —     | 450к                  | 18,0  | 1720                | 34,4  |
| Прочие (экспорт, керамика и др.) . . . . .                        | 23,0                    | 3,9   | 268,0  | 15,0  | 8,0    | 0,8   | 262,4  | 10,2  | 40,0   | 2,8   | 527,5  | 14,5  | $\frac{50}{40}$       | 2,0   | $\frac{60}{50}$     | 1,2   |
| Итого . . . . .   | 581,0                   | 100,0 | 1776,0 | 100,0 | 1067,0 | 100,0 | 2562,4 | 100,0 | 1427** | 100,0 | 3633   | 100,0 | $\frac{2500}{1570}$   | 100,0 | $\frac{5000}{2000}$ | 100,0 |

\* В это количество не вошли глины Дарбазинского месторождения в Казахстане, не учтенные балансом ВГФ, в количестве: 1965 г.—345 тыс. т и 1970 г.—610 тыс. т.

\*\* В том числе 306 тыс. т (21 %) щелочных.

Примечания. 1. Потребность на 1970 и 1975 гг. по отраслям народного хозяйства указана: в числителе — в комовом виде, в знаменателе — в том числе в порошках. 2. Данные по США за 1965 и 1970 гг. заимствованы из американского правительственного ежегодника Minerals Yearbook 1970, vol. 1, Washington, 1971.

цированном видах. В связи с этим общая емкость потребления бентонитовых глин в этих отраслях народного хозяйства в настоящее время определяется не их истинной потребностью, а уровнем фактического производства порошковых бентонитов.

Крупным потенциальным потребителем порошковых бентонитов является литейное производство. Его проектная потребность в бентопорошках на 1970 г. достигла 500 тыс. т. Удовлетворение нужд литейной промышленности в бентопорошках из-за отсутствия собственных заводов по переработке бентонитов осуществляется в ограниченных количествах и в 1970 г. составило всего лишь 217,3 тыс. т (15,3%). Большинство отечественных литейных предприятий из-за нехватки бентонитовых порошков вынуждено пользоваться огнеупорными или обычными некондиционными глинами, теряя при этом качество продукции и возможную экономию.

Значительным потребителем порошкового бентонитового адсорбционного сырья являются нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленности (9,5%). В южных районах для этих целей используются порошки из глин Гумбрийского, Асканского и отчасти Ханларского месторождений. В других районах страны нефтеперерабатывающие и нефтехимические предприятия вынуждены пользоваться импортными активизированными глинами или менее подходящими для этих целей отечественными опоками. Предполагается, что в наступившем пятилетии нефтеперерабатывающая, нефтехимическая и пищевая промышленности перейдут на использование отечественных активированных бентонитов.

В ближайшие годы емким потребителем бентонитового сырья станет черная металлургия, где щелочные бентонитовые глины используются в качестве связующего материала для производства окатышей из железорудных концентратов. В настоящее время производство окатышей освоено на фабриках Соколово-Сарбайского, Центрального и Криворожского горнообогатительных комбинатов. Для этих целей в 1970 г. потреблено 148 тыс. т бентонитовых порошков и глин (преимущественно щелочного типа).

В сельском хозяйстве страны бентонитовые глины до последнего времени не использовались и потребность их в этом направлении на 1975 г. определена сугубо предположительно. Следует отметить, что уровень исследований, проведенных учеными Грузии, Украины и Поволжья, а также продолжительный опыт разностороннего использования бентонитовых глин в практике сельского хозяйства США и Японии (Урасима и др., 1966) позволяют рекомендовать руководящим сельскохозяйственным органам начать производственные испытания и использование бентонитовых глин в сельском хозяйстве. Здесь они с успехом могут быть применены в качестве наполнителей для ядохимикатов, добавок в запесоченные почвы с целью улучшения их структурных свойств и регулирования водообмена, а также в качестве микродобавок в кормовые рационы животных и птиц с целью повышения эффективности использования кормов.

Перспективы использования бентонитов в народном хозяйстве велики и весьма разносторонни. Ближайшие возможные пути — направления и в известной мере состояние использования бентонитов в отечественной практике иллюстрируются составленной нами схемой (рис. 12).

Охарактеризованные выше особенности отечественной структуры потребления бентонитовых глин в народном хозяйстве позволяют заключить, что широкому развитию бентонитовой промышленности СССР наряду с недостаточно благоприятным географическим размещением большинства промышленных месторождений препятствует неудовлетворительное состояние переработки сырья на порошки и активированные препараты. В 1970 г. было изготовлено всего лишь 338 тыс. т бентопорошков, что составляет 24% от общего объема добытого сырья (табл. 12).



## Производство бентонитовых порошков на заводах СССР в тыс. т

| Заводы  | Годы |      |      |       |      |
|---|------|------|------|-------|------|
|   | 1959 | 1960 | 1965 | 1970  | 1975 |
| Гумбрыйский (Грузинская ССР) . . . . .        | 25   | 24   | 40   | 40    | 100  |
| Махарадзевский (Грузинская ССР) . . . . .     | 7,5  | 26   | 70   | 74    | 100  |
| Ильский (Краснодарский край) . . . . .        | 20   | 60   | 63   | 69    | 75   |
| Альметьевский (Татарская АССР) . . . . .      | 21,5 | 24   | 27,3 | 62    | 100  |
| Константиновский (Украинская ССР) . . . . .   | —    | —    | 33   | 48,5* | 100  |
| Горбский (Украинская ССР) . . . . .           | —    | —    | —    | 20    | 75   |
| Кировабадский (Азербайджанская ССР) . . . . . | —    | —    | —    | 25    | 25   |
| Черкасский (Украинская ССР) . . . . .         | —    | —    | —    | —     | 400  |
| Иджеванский (Армянская ССР) . . . . .         | —    | —    | —    | —     | 500  |
| Огланлинский (Туркменская ССР) . . . . .      | —    | —    | —    | —     | 100  |
| Нурлатский (Татарская АССР) . . . . .         | —    | —    | —    | —     | 200  |
| Азкамарский (Узбекская ССР) . . . . .         | —    | —    | —    | —     | 50   |
| Черногорский (Красноярский край) . . . . .    | —    | —    | —    | —     | 25   |
| Казахский (Азербайджанская ССР) . . . . .     | —    | —    | —    | —     | 100  |
| Смышляевский (Куйбышевская область) . . . . . | —    | —    | —    | —     | 50   |
| Итого . . . . .                               | 74,0 | 134  | 200  | 338,5 | 2000 |

\* Кроме того, каолининовых 20 тыс. т (Константиновка) и палыгорскитовых 10 тыс. т.

В соответствии с директивами и планами союзных министерств нефтедобывающей промышленности, станкостроения и инструментальной промышленности, а также черной металлургии на 1975 г. предусматривается выпуск бентонитовых порошков в количестве 2000 тыс. т, с учетом полного удовлетворения запросов на них.

Разрыв между ростом потребления бентонитовых глин и особенно переработкой их вынуждает многие промышленные предприятия пользоваться некондиционным сырьем или осуществлять перевозки комовых бентонитовых глин за тысячи километров. Это особенно касается районов массового потребления бентонитового сырья: Центра, Северо-Запада, а также Сибири и Дальнего Востока.

Дефицит в комовых бентонитовых глинах может быть покрыт за счет увеличения добычи на эксплуатируемых месторождениях, а также освоения новых месторождений (Любинского в Западной Сибири, Камалинского в Восточной Сибири, Келесского и Таганского в Казахстане и др.). Дефицит же порошковых бентонитов может быть устранен путем реконструкции действующих и ускорения строительства новых крупных заводов бентонитопорошков, рекомендованных в 1961 г. Экспертно-геологическим советом Министерства геологии СССР в качестве централизованных баз снабжения.

По рекомендуемому плану развития карьерного хозяйства по добыче бентонитовых глин и производства порошковых бентонитов к 1975 г. необходимо увеличить число эксплуатирующихся месторождений с 14 до 22, а число заводов по производству бентонитовых порошков — с 7 до 14 (табл. 13).

Для нужд нефтехимической и масложировой промышленности необходимо предусмотреть строительство заводов или цехов по производству адсорбентов и катализаторов:

1. На базе Асканского месторождения в Грузии за счет строительства
- 2-й очереди Махарадзевского завода . . . . . 15 тыс. т
2. На базе Саригюхского месторождения в Армении . . . . . 10 „

|   |           |
|---|-----------|
| 3. На базе Биклянского месторождения в г. Альметьевске Татарской АССР . . . . . | 10 тыс. т |
| 4. На базе Азкамарского месторождения в Узбекской ССР . . . . .                 | 10 "      |
| 5. На базе Черкасского месторождения в Украинской ССР . . . . .                 | 10 "      |

Активированная продукция бентонитов может служить предметом экспорта, а потому при рассмотрении вопроса о мощности заводов эта возможность должна быть полностью учтена.

Намечаемый план ускоренного развития бентонитовой промышленности требует усиления научно-исследовательских работ, и в первую очередь в области разностороннего изучения сырья уже выявленных промышленных месторождений с целью переоценки их запасов для нужд современных важнейших отраслей народного хозяйства. Следует иметь в виду, что глины ряда месторождений, учтенных балансами запасов, изучены недостаточно или односторонне. Отдельные мелкие месторождения, как, например, Липовецкое в Приморском крае, Лепсинское в Алма-тинской области и другие, практического интереса не представляют и подлежат списанию с баланса. Наоборот, такие известные крупные эксплуатирующиеся месторождения, как Черкасское на Украине и Дарбазинское в Казахстане, по группе бентонитового сырья балансами ВГФ до сих пор не учтены.

Черкасское месторождение — давно известное промышленно важное, может быть введено в комплексную эксплуатацию при дополнительных ревизионных исследованиях и детальной доразведке.

В соответствии с новыми данными о природе и генезисе бентонитов основными процессами их формирования следует считать осадочные, вулканогенно-осадочные, гидротермальные и элювиальные. В связи с этим поиски и разведка бентонитового сырья должны производиться как на геосинклинальных, так и на платформенных территориях. При этом следует иметь в виду, что бентониты щелочноземельного типа присущи всем генетическим типам и широко распространены. Бентониты щелочного типа являются более редкими. Промышленные залежи их пока обнаружены лишь среди гидротермальных и вулканогенно-осадочных образований. При разведке подобных месторождений запасы сырья должны в обязательном порядке подсчитываться отдельно для каждого минералогического типа.

В мировой практике особенно ценными считаются маложелезистые беложгущиеся бентониты, столь необходимые для фарфоро-фаянсовой и тонкокерамической промышленности. Залежи подобного сырья известны в СССР на Огланлинском и Азкамарском месторождениях. Они могут быть обнаружены в области развития альпийских складчатых сооружений на территории Закавказья, в Предкарпатье, а также в других горных районах — в местах развития бентонитов гидротермального и вулканогенно-осадочного происхождения. Подобные виды бентонитового сырья при проведении поисково-разведочных работ должны быть специально учтены и выделены для целенаправленного использования.

Экономико-географический анализ размещения промышленных и перспективных к освоению месторождений бентонитового сырья в совокупности с выявленными потребностями последнего по отдельным территориям позволяют наметить на ближайшие годы следующие важнейшие мероприятия.

I. По проведению детальных разведочных работ с целью оценки или переоценки сырья по дефицитным категориям:

1. Детальная доразведка Черкасского месторождения на Украине (в первую очередь в пределах строящегося карьера Дашуковского комбината) с подсчетом запасов сырья по группам:

а) бентонитового формовочного (ГОСТ 3226—65);

б) бентонитового для окомкования железорудных концентратов (ЧМТУ 9—36—1969);

Добыча бентонитовых глин и производство порошковых бентонитов

| Месторождение, административное положение                | Запасы на 1 января 1971 г. А+В+С <sub>1</sub> , тыс. т | Объем добычи за 1970 г., тыс. т | Мощности карьеров на 1975 г., тыс. т | Обеспеченность запасами рекомендуемых мощностей, годы | Завод по переработке глины в порошки, административное положение | Объем фактического производства порошков на 1970 г., тыс. т | Производство порошков на 1975 г., тыс. т | Потребители                         |
|--|--|---------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|--|-------------------------------------|
| <i>Поволжский район</i>                                  |  |                                 |                                      |   |  |   |  |                                     |
| Бикляинское, Татарская АССР                              | 2 4887   | 312                             | 500                                  | 50  | Альметьевский, Татарская АССР                                    | 62,0  | 100                                      | Поволжье, Урал, Западная Сибирь     |
| Верхне-Нурлатское (вместе с Гарн-Варским) Татарская АССР | 8 020  | 66                              | 200                                  | 40  | Нурлатский, Татарская АССР                                       | —   | 200                                      |                                     |
| Муслумкинское, Татарская АССР                            | Ориентировочно 8 000                                   | —                               | 100                                  | 50  | Чистопольский (керамзитовый), Татарская АССР                     | —   | —  | То же                               |
| Смышляевское, Куйбышевская область                       | 2 4873   | 236                             | 500                                  | 49  | Смышляевский, Куйбышевская область                               | —   | 50                                       | Поволжье, Западный Казахстан, Центр |
| Итого  | 62 780   | 614                             | 1300                                 | 48  |  | 62,0  | 350                                      |                                     |
| <i>Западно-Сибирский район</i>                           |  |                                 |                                      |   |  |   |  |                                     |
| Любинское, Омская область                                | 3177   | —                               | 100                                  | 32  | Омский, Омская область   | —   | —  | Западная Сибирь                     |
| <i>Восточно-Сибирский район</i>                          |  |                                 |                                      |   |  |   |  |                                     |
| Камалинское, Красноярский край                           | 29 615   | —                               | 200                                  | 188   | Камалинский, Красноярский край                                   | —   | —  | Восточная Сибирь и Дальний Восток   |
| Подсиньское, Красноярский край                           | 6 012  | —                               | 100                                  | 60  | —  | —   | —  |                                     |
| Десятый Хутор, Красноярский край                         | 1 234  | —                               | 40                                   | 31  | Черногорский, Красноярский край                                  | —   | 25                                       | " "                                 |
| Итого  | 36 861   | —                               | 340                                  | 108   |  | —   | 25                                       |                                     |

|  |                       |     |      |     |   |      |     |  |
|--|-----------------------|-----|------|-----|---|------|-----|--|
| <i>Юго-Западный район</i>                      |                       |     |      |     |   |      |     |  |
| Горбское, Украинская ССР, Закарпатская область | 6 814                 | 45  | 100  | 68  | Затиснянский, Украинская ССР                                      | 20,0 | 75  | Украинская и Белорусская ССР                       |
| Пыжевское, Украинская ССР, Хмельницкая область | 140                   | 6   | 7    | 21  | —   | —    | —   | —  |
| Черкасское, Украинская ССР, Черкасская область | 18 734*               | 76  | 600  | 31  | Константиновский, Украинская ССР Черкасский (Дашуковский участок) | 48,5 | 100 | Украинская ССР, Белорусская ССР, Прибалтика        |
|  |                       |     |      |     |   | —    | 400 |  |
| Итого  | 25 688                | 127 | 707  | 36  |   | 68,5 | 575 |  |
| <i>Южный район</i>                             |                       |     |      |     |   |      |     |  |
| Курцевское, Украинская ССР, Крымская область   | 58                    | 1   | 3    | 20  | —   | —    | —   | Южный и Донецко-Приднепровский районы              |
| <i>Закавказский район</i>                      |                       |     |      |     |   |      |     |  |
| Гумбрийское, Грузинская ССР                    | 5 070                 | 148 | 160  | 32  | Гумбрийский, Грузинская ССР                                       | 40,0 | 100 | Закавказье, другие районы                          |
| Асканское, Грузинская ССР                      | 9 982                 | 104 | 130  | 77  | Мажарадзевский, Грузинская ССР                                    | 74   | 100 | Закавказье, другие районы, экспорт                 |
| Саригюхское, Армянская ССР                     | 49 019                | 227 | 600  | 82  | Иджеванский, Армянская ССР, Ильский, Краснодарский край           | 69   | 500 | Закавказье, Северный Кавказ и другие районы страны |
|  |                       |     |      |     |   | 75   | 75  |  |
| Ханларское, Азербайджанская ССР                | 530                   | 72  | 60   | 9   | Кировабадский, Азербайджанская ССР                                | 25   | 25  | —  |
| Даш-Салахлинское, Азербайджанская ССР          | Ориентировочно 40 000 | —   | 400  | 100 | Казахский, Азербайджанская ССР                                    | —    | 100 | Азербайджанская ССР, Северный Кавказ               |
| Итого  | 104 601               | 451 | 1350 | 77  |   | 208  | 900 |  |

\* Запасы Черкасского месторождения учтены ВГФ как обычные формовочные глины. Среди них 18 734 тыс. т относятся к бентонитовым.

| Месторождение, административное положение     | Запасы на января 1971 г. А+В+С <sub>1</sub> , тыс. т | Объем добычи на 1970 г., тыс. т | Мощность карьеров на 1975 г., тыс. т | Обеспеченность запасами рекомендуемых мощностей, годы | Завод по переработке глины в порошки, административное положение | Объем фактического производства порошков на 1970 г., тыс. т | Производство порошков на 1975 г., тыс. т | Потребители                |
|---|--|---------------------------------|--------------------------------------|---|--|---|--|----------------------------|
| <i>Среднеазиатский район</i>                  |  |                                 |                                      |   |  |   |  |                            |
| Азкамарское, Узбекская ССР, Бухарская область | 4 865  | 52                              | 90                                   | 54  | Узбекский, Узбекская ССР   | —   | 50                                       | Казахстан и Средняя Азия   |
| Бешкентское, Киргизская ССР                   | 615  | 3                               | 10                                   | 61  | —  | —   | —  | —                          |
| Огланлинское, Туркменская ССР                 | 14 341   | 79                              | 400                                  | 36  | Туркменский, Туркменская ССР                                     | —   | 100                                      | То же                      |
| Итого   | 19 821   | 134                             | 500                                  | 40  |  | —   | 150                                      |                            |
| <i>Казахстанский район</i>                    |  |                                 |                                      |   |  |   |  |                            |
| Келесское или Дарбазинское, Казахская ССР     | 29 760   | 300**                           | 500                                  | 59  | Келесский, Казахская ССР   | —   | —  | Казахстан и Средняя Азия   |
| Таганское, Казахская ССР                      | Ориентировочно 10 000                                | —                               | 200                                  | 50  |  | —   | —  | Казахстан, Западная Сибирь |
| Итого   | 39 760   | 300                             | 700                                  | 57  |  | —   | —  |                            |
| Всего по СССР                                 | 292 746  | 1626                            | 5000                                 | 58  |  | 338,5   | 2000                                     |                            |

\*\* Добыто с Дарбазинского месторождения, запасы которого ВГФ не учтены.

в) бентонитового для буровой техники (ВТУ МНП—1964).

Осуществление этого мероприятия позволит правильно решить вопрос о рациональных путях эксплуатации месторождения и мощности завода по переработке сырья.

2. Завершение детальной доразведки Саригюхского месторождения и изучение Саригюхского рудного поля в Армении с целью прироста запасов щелочных бентонитов для нужд черной металлургии в количестве не менее 35 млн. т.

На базе месторождения Министерством нефтедобывающей промышленности СССР ведется строительство комбината «Иджеванский бентонит» с проектным производством щелочных порошков для нужд черной металлургии и буровой техники в количестве 700 тыс. т и добычи комовой глины до 1,5 млн. т в год.

3. Завершение работ по детальной разведке Даш-Салахлинского месторождения щелочных бентонитовых глин в Азербайджане с оценкой запасов для окомкования железорудных концентратов, литейного производства и буровой техники.

Даш-Салахлинское месторождение благоприятно для открытой разработки. Ориентировочные запасы щелочного сырья 20—30 млн. т. Месторождение целесообразно ввести в эксплуатацию в кратчайший срок. Переработку сырья на порошки первоначально выгодно осуществлять на действующем заводе глинопорошков Ханларского комбината Министерства промышленности строительных материалов Азербайджанской ССР. Завод имеет мощность в 25 тыс. т, в настоящее время работает на сырье вырабатываемого Ханларского месторождения щелочноземельных глин. Одновременно с утверждением запасов месторождения целесообразно рассмотреть вопрос о строительстве завода глинопорошков производительностью 400—500 тыс. т в год для нужд черной металлургии.

4. Завершение работ по детальной доразведке Любинского месторождения адсорбционных щелочноземельных бентонитовых глин в Омской области Западно-Сибирского экономического района с целью увеличения и переоценки запасов по группе глинистого бурового и формовочного бентонитового сырья.

В случае получения ожидаемых положительных результатов Любинское месторождение может служить базой для строительства завода бентонитовых порошков, столь необходимых для районов Сибири. Месторождение расположено у железной дороги и благоприятно для открытой разработки.

5. Завершение работ по детальной разведке Камалинского месторождения каменноугольных щелочноземельных бентонитовых глин в Красноярском крае с целью переоценки запасов по группе глинистого бурового, формовочного бентонитового сырья и сырья для окомкования железорудных концентратов.

Запасы месторождения оценены по группе адсорбционного сырья по состоянию на 1 января 1971 г. по категории С<sub>1</sub> в 29,6 млн. т. Предварительные результаты исследований позволяют заключить, что Камалинское месторождение может служить базой для строительства крупного завода глинопорошков для нужд буровых работ и литейного производства, а возможно и черной металлургии Восточно-Сибирского и Дальневосточного экономических районов.

6. Завершение детальной разведки Огланлинского месторождения бентонитовых глин в Туркменской ССР с целью увеличения запасов и переоценки их по группам: щелочного, беложгущегося (ГОСТ 7032—54) и щелочноземельного сырья для нужд черной металлургии, литейного производства, буровой техники и фарфоро-фаянсового производства.

Оглалинское месторождение является реальной базой для строительства намечаемого крупного завода глинопорошков союзной значимости. Его следует рассматривать как основную базу для обеспечения бентонитовым сырьем Соколово-Сарбайского горнообогатительного комбината.

7. Детальная доразведка Таганского месторождения вулканогенно-осадочных бентонитовых глин в Восточном Казахстане с целью увеличения запасов щелочных бентонитовых глин и утверждения их в ГКЗ для нужд черной металлургии, фарфоро-фаянсового производства и других отраслей народного хозяйства.

II. По проведению поисково-разведочных работ

А. Поисково-разведочные работы на формовочные бентониты и буровое сырье:

а) среди нижнемеловых отложений на участке эксплуатируемого Верхне-Камского фосфоритового месторождения в Кировской области (Волго-Вятский экономический район), где формовочные бентониты являются вскрышными породами;

б) среди палеогеновых отложений к юго-востоку от г. Нальчика в Кабардино-Балкарской АССР, предположительно в районе Черекской площади;

в) среди палеогеновых отложений на Белогорской площади в Волгоградской области;

г) среди палеогеновых и неогеновых отложений на Бутурлиновской и других площадях в Воронежской, востоке Белгородской и юге Тамбовской областей;

д) среди тортонских вулканогенно-осадочных образований на Наславчанской площади на севере Молдавской ССР;

е) среди киммерийских отложений Краснодарского края (Варениковская и другие площади) и Керченского полуострова.

Б. Рекогносцировочные поисково-разведочные работы на бентонитовые глины для черной металлургии, литейного производства и буровой техники:

а) в корях выветривания и осадочной толще мезо-кайнозоя на восточном склоне Урала в пределах Свердловской, запада Тюменской и Челябинской областей;

б) среди вулканогенно-осадочных и осадочных триасовых и кайнозойских образований Донбасса (Артемовская, Ждановская и другие площади).

В. Поисково-разведочные работы на светложгущиеся бентонитовые глины для фарфоро-фаянсовой, тонкокерамической и пищевой промышленности:

а) среди миоценовых вулканогенно-осадочных образований в Приднестровье (Хмельницкая, Тернопольская и Черновицкая области) в Украинской ССР;

б) среди сарматских вулканогенно-осадочных образований на Проданештской площади (по р. Реут) в пределах Молдавской ССР.

III. По проведению ревизионно-опробовательских работ:

А. На формовочное бентонитовое и буровое сырье:

а) на Песковском месторождении в Донецко-Приднепровском районе;

б) среди миоценовых отложений на Окопской площади в южной части Белорусской ССР,

в) на Костюковичской площади развития элювиальных глин в Могилевской области Белорусской ССР.

Б. На светложгущиеся бентониты:

на Бережанском месторождении в Тернопольской области Украинской ССР.

В. На бентонитовые глины для черной металлургии:  
на Кабаклинской площади на востоке Туркменской ССР.

IV. По усилению научных исследований в области прогноза и новых путей использования бентонитового сырья.

Научные исследования в области изучения бентонитов должны быть направлены на всемерное расширение сырьевой базы, дальнейшее улучшение географии размещения ее с целью полного удовлетворения растущих потребностей нефтебуровых работ, черной металлургии, литейной, строительной, керамической, нефтехимической и других ведущих отраслей промышленности и сельского хозяйства.

Первоочередными задачами в области дальнейших исследований бентонитового сырья являются:

1. Выявление закономерностей формирования и размещения месторождений бентонитовых глин на территории СССР, разработка геолого-поисковых критериев для различных генетических типов и методики геологопоисковых работ, разработка предложений к планам геологоразведочных работ.

2. Проведение прогнозных исследований на щелочные и беложгущиеся бентониты на территории Юго-Западного, Молдавского, Закавказского, Казахстанского и Среднеазиатского экономических районов, а также на эти же и другие виды дефицитного бентонитового сырья в необеспеченных районах европейской части страны, Сибири и Дальнего Востока.

3. Сравнительная оценка важнейших промышленных месторождений бентонитового сырья, технико-экономическое обоснование первоочередности реконструкции предприятий по добыче и переработке его, а также ввода в эксплуатацию новых месторождений.

4. Усиление работ в области технологии и новых путей использования бентонитов, изыскание способов обогащения их и методов модификации применительно к запросам ведущих отраслей народного хозяйства.

Своевременная реализация вносимых предложений по улучшению географии размещения месторождений бентонитового сырья, увеличению объемов и видов его переработки, усилению научных исследований в области прогноза, новых путей использования и обогащения могут в совокупности обеспечить надлежащие темпы развития бентонитовой промышленности, диктуемые общим развитием народного хозяйства СССР.

#### **К ЗАКОНОМЕРНОСТЯМ РАЗМЕЩЕНИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В АКЧАГЫЛЬСКОМ ЯРУСЕ НА ВОСТОКЕ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР**

На востоке европейской части Советского Союза месторождения бентонитовых глин терригенно- и коллоидно-осадочного происхождения встречаются в отложениях акчагыльского, нижнемелового и палеогенового возраста, причем к акчагылу относятся две трети всех месторождений.

Все известные акчагыльские месторождения и проявления бентонитовых и бентонитоподобных глин размещены на сравнительно небольшой площади, ограниченной широтой Казани на севере, Саратова — на юге и долготой Йошкар-Ола — Сызрань — на западе и Мензелинск — Бузулук на востоке. Промышленные месторождения расположены в более узкой зоне, тяготеющей к восточной половине очерченной площади и ограниченной с юга широтой Куйбышева. Географически — это территория Казанского Закамья и Куйбышевского Заволжья (рис. 13).

Анализируя табл. 14 и рис. 13, можно заметить, что формовочные свойства глин к периферии района ухудшаются. Большинство место-

рождений содержит глины I сорта, а небольшая часть их, расположенная в краевых зонах площади развития акчагыльских отложений, — II сорта (Биклянское, I участок — на севере, Большая Рязань — на западе, Родионовка — на юге).

Весь этот район является краевой частью Акчагыльского бассейна. В Прикаспии это был открытый морской довольно глубокий водоем, а в Среднем Поволжье и Прикамье существовал залив-лиман, сужавшийся к северу и языками по долинам палеорек внедрявшийся далеко на

север и восток. Месторождения бентонитовых глин находятся в восточной части этого залива, там, где береговая линия наиболее изрезана (см. рис. 13).

Залив был окружен равнинной сушей, высота рельефа редко превышала 200 м. Поэтому в залив сносился в основном тонкий, глинистый материал. Суша сложена главным образом терригенными породами верхнепермского и мезо-кайнозойского возраста, глинистая составляющая которых, согласно нашим исследованиям и данным ряда других авторов (Логинова, 1955; Корчагин, 1962; Игнатьев, 1963), на 40—80% представлена монтмориллонитом. Таким образом, в залив монтмориллонит приносился в готовом виде вместе с другими продуктами разрушения пород суши в течение всего времени существования залива (минералогические исследования показали, что монтмориллонит преобладает в глинах всех трех подъярусов акчагыльских отложений).

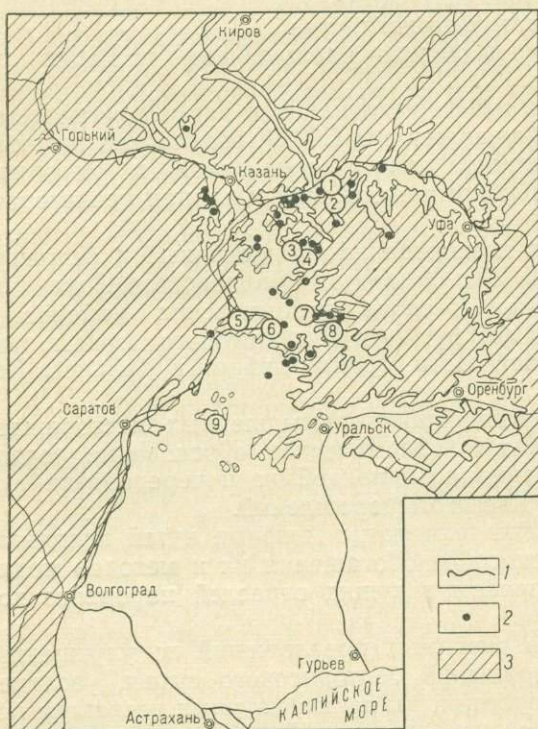


Рис. 13. Карта месторождений бентонитовых и бентонитоподобных глин акчагыльского возраста. Составители Н. В. Кирсанов и А. А. Сабитов.

Месторождения и проявления (цифры в кружках): 1 — Биклянское, I участок, 2 — Биклянское, II — участок, 3 — Верхне-Нурлатское, 4 — Кривоозерихинское, 5 — Большая Рязань, 6 — Смышляевское, 7 — Тимашевское, 8 — Долматовское, 9 — Родионовка  
1 — граница распространения акчагыльских отложений; 2 — остальные месторождения и проявления; 3 — область, где акчагыльские отложения отсутствуют

Однако все известные в нашем регионе акчагыльские месторождения бентонитовых глин образовались в конце века и имеют поздние, иногда среднеакчагыльский возраст. Они тяготеют к восточному берегу залива, сложенному пермскими породами (с содержанием монтмориллонита в глинах всего 40—50%), и их почти нет у западного берега, на котором размывались юрские, меловые и палеогеновые породы с содержанием монтмориллонита в глинах до 80%.

В середине акчагыльского века залив из пресноводного превратился в солоноватый. Соленость его повышалась с севера на юг, к открытому Акчагыльскому бассейну. Об этом свидетельствует качественное и количественное изменение акчагыльской фауны по площади, изменение обменного комплекса глин и состава малых элементов, содержащихся в глинах (Кирсанов, 1961; Сабитов, 1968). Соленость не проникла лишь в верхние части долин палеорек.

Химико-минералогическая и технологическая характеристика  
поволжских монтмориллонитовых глин

| № на карте | Месторождение или проявление | Содержание обменных катионов на 100 г сухой породы, мг. экв |                  |                |                 |       | Прочность формовочных смесей на сжатие, кгс. м <sup>2</sup> |                        | Марка по ГОСТ 3226-65 |
|------------|------------------------------|---|------------------|----------------|-----------------|-------|---|------------------------|-----------------------|
|            |                              | Ca <sup>++</sup>  | Mg <sup>++</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | сумма | во влажном состоянии  | в высушенном состоянии |                       |
| 1          | Биклянское, I участок        | 32,8  | 10,4             | 2,3            | 5,7             | 51,2  | 1,0   | 5,5                    | М II/1 Т <sub>3</sub> |
| 2          | II "                         | 22,4  | 8,9              | 2,3            | 3,5             | 37,1  | 1,15  | 4,15                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 3          | Верхне-Нурлатское            | 39,6  | 19,8             | 3,3            | 4,7             | 68,0  | 1,23  | 4,92                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 4          | Кривоозерское                | 32,8  | 18,7             | 2,7            | 3,5             | 57,7  | 1,11  | 4,24                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 5          | Большая Рязань               | —   | —                | —              | —               | —     | 1,09  | 3,70                   | М II/2 Т <sub>3</sub> |
| 6          | Смышляевское                 | 24,6  | 25,4             | 2,8            | 6,5             | 59,4  | 1,27  | 4,28                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 7          | Тимашевское                  | 33,4  | 41,9             | 1,0            | 20,9            | 97,2  | 1,50  | 5,40                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 8          | Долматовское                 | 36,4  | 46,2             | 2,5            | 7,9             | 93,0  | 1,25  | 3,50                   | М I/2 Т <sub>3</sub>  |
| 9          | Родионовка                   | 11,9  | 15,1             | 1,3            | 1,6             | 29,9  | 0,98  | 3,80                   | М II/2 Т <sub>3</sub> |

Примечание. Химико-минералогические исследования проведены в Казанском геологическом институте, технологические испытания — во ВНИИЛИТМАШ (Москва).

Распространение солоноватых вод по северному заливу совпадает по времени с периодом стабильного стояния уровня воды в заливе и во всем Акчагыльском бассейне. В это время механическая денудация была минимальной; главную роль играла химическая денудация. В залив приносился самый тонкий обломочный материал и продукты химического разложения осадочных пород суши. Этот тонкий обломочный материал и гелиевые частицы, образующиеся за счет взаимодействия алюмокремневых соединений, могли осаждаться лишь в наиболее спокойных участках залива — у восточного побережья, в бухточках, лагунах, узких заливчиках, отгороженных от течений островами. Обилие органики и затрудненный водообмен создавали в таких водоемах особый гидрохимический режим, который обусловил ряд специфических свойств образовавшихся в них бентонитовых глин: содержание до 10% соединений железа и тонкорассеянного органического вещества, в результате чего они имеют характерный темно-серый до черного цвет.

Этот гидрохимический режим был благоприятным не только для сохранения приносимого обломочного монтмориллонита, но и для генерации этого минерала. С одной стороны, происходило преобразование в монтмориллонит других глинистых минералов, например гидрослюд, частички которых имеют следы трансформации (Сабитов, 1968), с другой стороны, приносимые в водоем продукты химического разложения размываемых пород образовывали гели, которые в щелочной среде и в присутствии ионов магния раскристаллизовывались в монтмориллонит. Это предположение в некоторой степени подтверждается большим содержанием в бентонитовых глинах коллоидных и субколлоидных частиц (до 58%) и присутствием аморфного глинистого минерала — аллофана, образующегося именно из гелей. Возможность такого способа монтмориллонитообразования доказана работами И. Д. Седлецкого (1937) и С. М. Юсуповой (1941). Накопление монтмориллонитовых глин происходило в спокойных гидродинамических условиях, в щелочной среде солоноватого водоема, причем, по-видимому, здесь происходило обогащение аллотигенного монтмориллонита диагенетическим и аутигенным.

Подобные гидрохимические условия существовали и южнее, за пределами площади распространения месторождений бентонитовых глин, где еще не найдено ни одного месторождения. В этих районах, в Нижнем Поволжье и Прикаспии, акчагыльские отложения закрыты

мощным чехлом апшеронских и четвертичных образований. Но редкие проявления акчагыльских глин на дневной поверхности и образцы глин, получаемые из скважин, свидетельствуют об отличии их от средневольтских. Главным минералом в них продолжает оставаться монтмориллонит, но он хуже окристаллизован и содержание его в глине понижено. Наоборот, каолинит, который присутствует в виде примеси, окристаллизован лучше. Наблюдается примесь хлорита. Последний относится к неустойчивым глинистым минералам и сохраняется лишь при быстрой консервации осадка; по этой же причине частицы каолинита не успели разрушиться в щелочной среде. По-видимому, здесь выступил на первый план тектонический фактор. Нижнее Поволжье и Прикаспий расположены в пределах Прикаспийской синеклизы, история развития которой характеризуется преобладанием опусканий значительной амплитуды. В акчагыльском веке она прогибалась особенно интенсивно. Об этом свидетельствуют огромные мощности акчагыльских отложений (рис. 14), имеющих здесь широкое площадное распространение. Прогибание было осложнено солянокупольной тектоникой. Все это порождало усиленный принос обломочного материала, быстрое его захоронение, а отсюда — слабость его сортировки и отсутствие изменений в направлении достижения равновесия со средой седиментации. Например, в Саратовской области встречаются акчагыльские отложения, не отличающиеся по литологическому составу от известных в этом регионе палеогеновых кремнистых глин и глинистых опок — настолько незначительно изменение последних при переотложении. В таких тектонических условиях мономинеральные или хорошо отсортированные глины накопиться не могли. И. Д. Зхус (1966) отмечает, что образование и сохранение монтмориллонита в условиях активного тектонического режима нарушается.

Среднее Поволжье выгодно отличается от Прикаспия и Нижнего Поволжья спокойствием тектонической обстановки. Здесь повышенные мощности акчагыльских отложений приурочены лишь к узким полосам — наиболее глубоко эродированным участкам доакчагыльской поверхности (рис. 15). Тектонический анализ мощностей показал, что в Среднем Поволжье в акчагыльском веке происходили слабые эпейрогенические движения с малой амплитудой. Принос обломочного материала был невелик, и осадок длительное время соприкасался со средой седиментации. Это позволило глинистым минералам прийти в равновесие с окружающей средой (согласно воззрениям А. Г. Коссовской и др., 1964; И. Д. Зхуса, 1966). А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов, В. А. Александрова (1964) указывают, что установление соответствия между составом глинистых минералов и фациальной обстановкой возможно лишь при скорости седиментации 1—3 см в тысячу лет. Скорость накопления бентонитовых глин в Среднем Поволжье и Прикамье была близка к этой величине.

Таким образом, пределы, которыми ограничена область распространения месторождений бентонитовых глин в Среднем Поволжье, получают вполне конкретное объяснение, что позволяет ответить на поставленный вопрос: месторождения бентонитовых глин на территории Казанского Закамья и Куйбышевского Заволжья образовались потому, что в акчагыльский век здесь существовал солоноватый залив и приносимый из размываемых пород окружающей суши монтмориллонит попадал в благоприятные условия его сохранения. Тектоническая вялость региона способствовала медленному захоронению осадков и трансформации других глинистых минералов в монтмориллонит под воздействием щелочной среды залива. Спокойные гидродинамические условия позволяли осаждаться здесь наиболее тонкому обломочному материалу и коагулирующим коллоидным соединениям. Раскристаллизация последних в щелочной среде в присутствии катионов магния генерировала аутигенный монтмориллонит. Следовательно, в акчагыльском веке только на этой

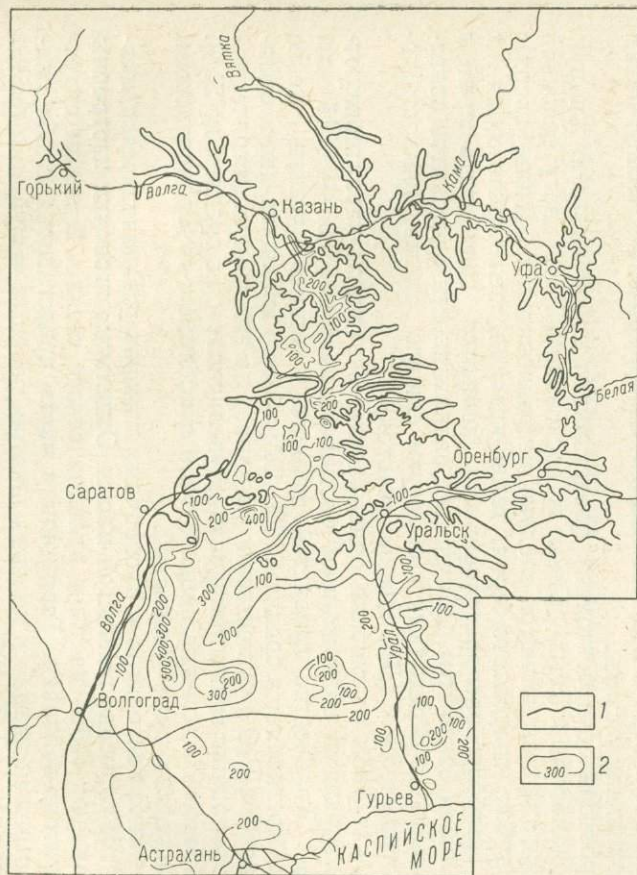


Рис. 14. Карта мощностей акчагыльских отложений. Составители Н. В. Кирсанов и А. А. Сабитов  
1 — граница распространения; 2 — изолинии мощностей

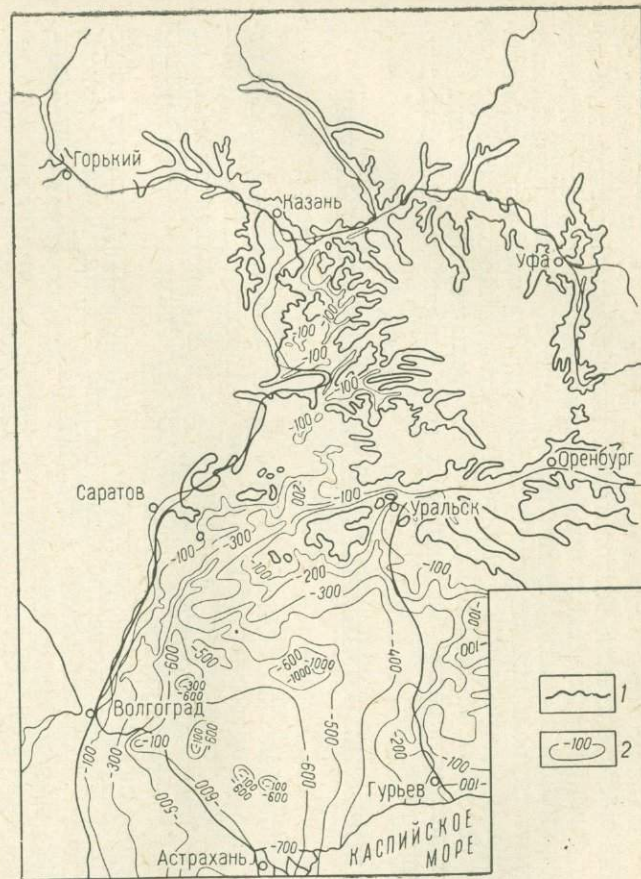


Рис. 15. Карта подакчагыльского рельефа. Составители Н. В. Кирсанов и А. А. Сабитов  
1 — граница распространения акчагыльских отложений; 2 — изолинии подакчагыльского рельефа

территории существовали более благоприятные условия для аккумуляции аллотигенного монтмориллонита и обогащения его диагенетическими и аутигенными новообразованиями.

Из сказанного можно сделать вывод, что в Среднем Поволжье образование месторождений бентонитовых глин в акачагильском веке зависит от совокупности нескольких благоприятных факторов: 1) приноса монтмориллонита из размываемых пород суши; 2) наличия участков со спокойными гидродинамическими условиями; 3) солоноватой слабощелочной среды седиментации в заливе; 4) тектонической вялости региона.

Эти факторы, по-видимому, являются решающими при образовании всех месторождений бентонитовых глин терригенно- и коллоидно-осадочного типа.

#### ГЕНЕТИЧЕСКИЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ТИПЫ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДОНБАССА

Донецкие бентониты были открыты в результате региональных поисковых работ, проводившихся трестом «Артемгеология» в 1963—1966 гг. Была установлена их приуроченность к континентальным отложениям белокузьминовской свиты нижнего триаса, широко развитым в пределах северо-западной окраины Донбасса.

Всестороннее изучение бентонитов позволило установить, что по условиям образования, вещественному составу и вытекающим отсюда технологическим свойствам они могут быть разделены на два типа: вулканогенные и нормально осадочные.

Вулканогенные бентониты являются продуктами преобразования пеплового материала, поступавшего в область седиментации, по-видимому, воздушным путем. Своеобразные формы бентонитовых залежей — в виде узких вытянутых полос, отсутствие связи с боковыми породами, представляющими собой речной аллювий, сравнительно небольшие размеры залежей (до  $0,4 \text{ км}^2$ ) — все это свидетельствует об образовании бентонитов в условиях замкнутых бассейнов старичного типа. Стратиграфически бентониты этого типа приурочены к самым низам белокузьминовской свиты.

Макроскопически бентониты представляют собой плотную жирную глину, в наиболее чистых разностях восковидную. По цвету основной массы среди них выделяются следующие разновидности (снизу вверх): светло-голубая, голубовато-серая, темно-красная, зеленовато-серая и палевая. Наиболее распространенными являются голубовато-серый и светло-голубой бентониты. Обычно все разновидности бентонитов связаны постепенными переходами и образуют единую залежь, мощность которой достигает  $5,0 \text{ м}$  (Дроновский участок).

В структурном отношении описываемые бентониты характеризуются преобладающим содержанием частиц размерами  $0,06—0,0015 \text{ мм}$  (70—90%). Количество глинистой фракции (размер частиц менее  $0,0015 \text{ мм}$ ) составляет в среднем 12%. Обработка бентонита пирофосфатом натрия ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) существенно не влияет на его гранулометрический состав: содержание глинистой фракции увеличивается в среднем до 21%. Таким образом, бентониты первого типа относятся к грубодисперсным, трудно диспергируемым разностям.

Изучением бентонитов в прозрачных шлифах устанавливается мелкоиглочатое строение глинистой массы. Отдельные иголки изотропны и представляют собой частицы вулканического стекла. В целом структура реликтово-пепловая. Терригенная часть представлена слабо окатанными зернами кварца и полевых шпатов, редкими чешуйками биотита и составляет от 1 до 10% от массы породы.

Суммарное содержание обменных катионов, определенное в безывестковистых разностях, колеблется в пределах  $77—128 \text{ мг-экв}$ , состав-

ляя в среднем 110 мг · экв на 100 г сухой глины. В поглощенном комплексе резко преобладают катионы кальция и магния (в среднем 90—100 мг · экв), что указывает на принадлежность бентонитов к щелочноземельной разновидности. Поглощенные анионы практически отсутствуют (Cl — до 0,93 мг · экв).

По химическому составу все разновидности бентонитов довольно близки между собой (%): SiO<sub>2</sub> 58,32—65,08; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,15—20,02; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,6—7,55; MgO 3,29—5,19; CaO 1,64—4,99; K<sub>2</sub>O 0,26—2,04; N<sub>2</sub>O 0,23—0,79. В темно-красном и палевом бентонитах отмечаются максимальные содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рентгеноструктурные исследования тонкой фракции бентонитов дают следующие результаты: первый базальный рефлекс имеет значение около 14,6—15,8Å. При насыщении глицерином этот рефлекс смещается в область 17,4—17,7Å. Отражение 060 равно 1,499—1,502Å. Приведенные значения рефлексов характерны для монтмориллонита диоктаэдрического типа, который в основном и слагает глинистую субстанцию бентонитов (90—95%).

Изучение технологических свойств бентонитов проводилось с целью выяснения пригодности их для использования в качестве адсорбентов и катализаторов, а также как сырья для приготовления буровых растворов.

Изучение адсорбционных свойств бентонитов производилось на Горьковской опытной базе Всесоюзного научно-исследовательского института нефтепереработки (ГОБ ВНИИ НП). Адсорбенты готовились методом кислотной активации. Для оценки отбеливающих свойств проводились опыты по контактной доочистке остаточного масла селективной очистки в оптимальных условиях, принятых для этого процесса: расход адсорбента 10%, температура контактирования 150 и 300°С, продолжительность контактирования 15 мин. Результаты испытаний приведены в табл. 15. Для сравнения там же даны результаты по доочистке остаточного масла кондиционной глиной — курцевским бентонитом.

Таблица 15

Адсорбционные свойства донецких вулканогенных бентонитов\*

| № пробы | № скважины | Бентонит          | Температура контактирования, °С | Степень осветления |
|---------|------------|-------------------|---------------------------------|--------------------|
| 20      | 6971/4     | Темно-красный     | 150                             | 2,3                |
|         |            |                   | 300                             | 3,3                |
| 21      | 6971/7     | Палевый           | 150                             | 1,25               |
|         |            |                   | 300                             | 1,4                |
| 22      | 6971/7     | Светло-коричневый | 150                             | 1,6                |
|         |            |                   | 300                             | 3,0                |
| 23      | 6971/7     | Голубовато-серый  | 150                             | 2,0                |
|         |            |                   | 300                             | 3,0                |
|         |            | Курцевский        | 150                             | 2,5                |
|         |            |                   | 300                             | 3,0                |

\* Расход адсорбента 10 %.

Как видно из приведенных данных, максимальный эффект отбеливания наблюдается в процессе контактной доочистки масла при температуре 300°С. В этом случае бентониты всех разновидностей, кроме па-

левой, имеют степень обесцвечивания, равную 3,0—3,3, что несколько превышает значение аналогичного показателя курцевского бентонита.

Каталитические свойства бентонитов также изучались на ГОБ ВНИИ НП. С этой целью из бентонитов готовились катализаторы методом кислотной активации. Для оценки каталитической активности катализаторов применялся стандартный метод, принятый в нефтеперерабатывающей промышленности. Результаты испытания некоторых проб бентонитов приведены в табл. 16. Необходимо иметь в виду, что катали-

Таблица 16

Каталитические свойства донецких бентонитов

| № пробы | № скважины | Бентонит          | Насыпной вес, г/см <sup>3</sup> | Индекс активности | Выход газа, % | Выход кокса, % |
|---------|------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
| 20      | 6971/4     | Темно-красный     | 0,67                            | 38,8              | 10,2          | 3,4            |
| 21      | 6971/7     | Палевый           | 0,84                            | 25,1              | 13,0          | 5,1            |
| 22      | 6971/7     | Светло-коричневый | 0,87                            | 26,6              | 10,8          | 3,7            |
| 25      | 6971/7     | Голубовато-серый  | 0,77                            | 40,6              | 10,6          | 2,7            |
| 26      | 6971/7     | Светло-голубой    | 0,71                            | 37,0              | 13,8          | 3,1            |
| 27      | 6971/7     | То же             | 0,64                            | 39,7              | 8,2           | 3,8            |

заторы, приготовленные методом кислотной активации, должны иметь индекс активности не ниже 30%.

Таким образом, бентониты почти всех разновидностей имеют индекс активности в пределах 33—40%, что свидетельствует об их хорошем качестве.

Испытания бентонитов, проведенные для определения возможности приготовления из них глинистых растворов, дали отрицательные результаты. Объясняется это значительной агрегатностью глинистых частиц и слабой их диспергируемостью под действием солей натрия.

Бентониты первого типа встречены на четырех участках. Наиболее перспективными из них являются Карповский с прогнозными запасами 285 тыс. т и Сорищенский — около 1000 тыс. т. Обработка сырья возможна открытым и частично подземным способом.

Нормально осадочные бентониты являются, по-видимому, продуктами переотложения древних кор выветривания Приазовского кристаллического массива и открытого Донбасса. В аридной обстановке на гранито-гнейсах и породах осадочного чехла указанных регионов развивались коры выветривания гидрослюдисто-монтмориллонитового состава.

Наличие кор выветривания монтмориллонитового состава, образовавшихся на породах карбона, установлено по результатам исследований Ю. Н. Брагина в 1968 г. Согласно полученным данным, кора выветривания состоит из смешаннослойных минералов типа гидрслюда-монтмориллонит. О составе древних кор выветривания гранито-гнейсов можно судить лишь по ряду косвенных признаков: существенно монтмориллонитовый состав пелитового материала продуктов разрушения полевых шпатов, монтмориллонитизация биотита и т. д.

Широко развитая речная сеть поставляла продукты выветривания в область седиментации, которая представляла собой обширную аллювиальную равнину. Здесь, в многочисленных мелких водоемах озерного типа, происходило накопление и дальнейшее преобразование приносимого пелитового материала.

Макроскопически бентониты второго типа представляют собой глины массивного до землистого строения, с пятнистой текстурой. По окраске основной массы породы среди бентонитовых глин выделяются

темноокрашенные — темно-вишневая, вишнево-красная, палевая и темно-фиолетовая разности и светлоцветные — зеленовато-серая, голубовато-серая. Здесь необходимо отметить, что светлоцветные разности являются продуктами диагенетического изменения темноокрашенных бентонитов.

Осветление бентонитов связано с процессами редуцирования железа под воздействием органики. Такие процессы, интенсивнее всего протекавшие в песчаниках, распространялись и на окружающие породы. В результате этого вокруг песчаников возникали своеобразные оторочки осветленных бентонитов переменной мощности. По нашим данным, мощность осветленных глин зависит от содержания реакционно-способного углерода в песчаниках. При повышении его содержания на 0,1% мощность осветленных бентонитов возрастает примерно на 1,0 м. Целесообразность выделения этих двух разновидностей подтверждается результатами технологических и лабораторных исследований.

Определение дисперсности бентонитов производилось в лаборатории Артемовской КГРЭ по методике, разработанной Кавказским институтом минеральной сырья (КИМС). Обобщенные результаты испытаний 220 проб, отобранных на Григорьевском месторождении (табл. 17), позво-

Таблица 17

Дисперсность донецких бентонитов

| Бентонитовые разности     | Содержание фракций, % |                   |               |                   |            |               |
|---------------------------|-----------------------|-------------------|---------------|-------------------|------------|---------------|
|                           | до диспергации        |                   |               | после диспергации |            |               |
|                           | I<br>0,06             | II<br>0,06—0,0015 | III<br>0,0015 | I<br>0,06—0,0015  | II<br>0,06 | III<br>0,0015 |
| Темноокрашенные . . . . . | 6,1                   | 75,9              | 18,0          | 6,1               | 42,6       | 51,3          |
| Светлоцветные . . . . .   | 5,8                   | 73,2              | 21,1          | 5,7               | 30,5       | 63,8          |

ляют сделать следующий вывод. В естественном состоянии бентониты второго типа сложены в основном частицами размером 0,06—0,0015 мм (II фракция). Обработка пирофосфатом натрия резко изменяет это соотношение. Содержание глинистой фракции (III) увеличивается до 51,0—64,0%, что происходит за счет диспергации частиц размером 0,06—0,0015 мм, причем в светлоцветных разностях этот процесс протекает более активно, чем в темноокрашенных. Приведенные данные позволяют отнести описываемые бентониты к грубодисперсным хорошо диспергируемым разностям.

При изучении бентонитов в шлифах установлено, что структура их лепто-мегапелитовая, показатели преломления  $Ng'$  1,517—1,529;  $Np'$  1,497—1,513. Терригенная примесь, содержание которой колеблется от 2 до 20%, представлена кварцем (1—15%), биотитом (2—3%), полевыми шпатами (1—3%) и минералами тяжелой фракции (эпидот, рутил, ильменит и др.). Из аутигенных минералов необходимо отметить гидрокислы железа, которые обуславливают вишнево-фиолетовые и красные тона окраски пород.

Общая обменная емкость определялась по методике П. В. Захарчука<sup>1</sup>, которая позволяет избежать влияния карбонатов на результаты анализов. Кроме того, минеральный состав 12 проб бентонитов изучался под микроскопом (песчаная и алевролитовая фракции) и с помощью рентгеноструктурного анализа. Результаты исследований указывают на от-

<sup>1</sup> П. В. Захарчук. Новый универсальный метод определения емкости поглощения почв. «Почвоведение», 1953, № 7.

сутствие в них карбонатного материала. Общая обменная емкость, определенная более чем по 400 образцам, колеблется от 55 до 107 мг·экв, составляя в среднем 75—85 мг·экв на 100 г сухого вещества. Сумма поглощенных катионов кальция и магния равна 60—100 мг·экв, в основном 65—75 мг·экв, что свидетельствует о принадлежности бентонитов к щелочноземельной разновидности.

По химическому составу основные разновидности бентонитовых глин довольно близки друг другу (%): SiO<sub>2</sub> 56,73—67,16; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,14—18,13; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,83—8,93; MgO 1,92—3,19; CaO 1,73—2,50; K<sub>2</sub>O 0,41—1,81; Na<sub>2</sub>O 0,13—5,5. Светлоцветные бентониты более железисты, чем темноокрашенные.

Порошковые рентгенограммы глинистой фракции дают четкую картину преобладающего минерала — монтмориллонита диоктаэдрического типа (83—91%), вместе с которым в переменных количествах присутствуют гидрослюда (типа иллита), каолинит, гидробитит, хлорит.

Технологические испытания бентонитов проводились с целью изучения их адсорбционных, каталитических и формовочных свойств, а также возможности использования для приготовления буровых растворов и окомкования железорудных концентратов. Изучение адсорбционных свойств бентонитов проводилось на ГОБ ВНИИ НП и в Украинском научно-исследовательском геологоразведочном институте (УкрНИГРИ). На ГОБ ВНИИ НП адсорбенты готовились методом кислотной активации, для контактной доочистки применялись остаточное и дистиллятное масла селективной очистки, полученные из сернистых нефтей Башкирии. Условия доочистки остаточного масла аналогичны рассмотренным выше, а дистиллятного приведены в табл. 18. Из 50 исследованных проб светлоцветных бентонитов 77% имеют степень обесцвечивания, равную 2,5—5,6, т. е. являются кондиционными. Еще более эффективно активированные бентониты этой же разновидности очищают дистиллятное масло. Из 50 проб 96% кондиционных. Степень обесцвечивания их в среднем равна 4—5, максимальные отклонения 2,5—7,8. Результаты испытания некоторых проб приведены в табл. 18.

Таблица 18  
Адсорбционные свойства нормально осадочных донецких бентонитов

| № пробы | Порода  | Остаточное масло     |                                 |                           | Дистиллятное масло   |                                 |                           |
|---------|---|----------------------|---------------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------------|---------------------------|
|         |   | расход адсорбента, % | температура контактирования, °С | степень обесцвечивания, J | расход адсорбента, % | температура контактирования, °С | степень обесцвечивания, J |
| 75      | Бентонит серовато-зеленый . . .               | 10                   | 150—300                         | 2,7—5,2                   | 4                    | 100                             | 4,4                       |
| 87      | Бентонит светло-зеленый . . . .               | 10                   | 150—300                         | 1,8—3,3                   | 4                    | 100                             | 4,4                       |
| 196     | То же . . . . .                               | 10                   | 150—300                         | 2,5—2,7                   | 4                    | 100                             | 3,5                       |
| 212     | " " . . . . .                                 | 10                   | 150—300                         | 2,0—4,0                   | 4                    | 100                             | 6,7                       |
| 214     | " " . . . . .                                 | 10                   | 150—300                         | 3,0—4,2                   | 4                    | 100                             | 7,8                       |
| 262     | Бентонит голубовато-серый . . .               | 10                   | 150—300                         | 1,6—2,2                   | 5                    | 100                             | 3,5                       |
|         | Курцевский бентонит . . . . .                 | 10                   | 150—300                         | 2,5—3,0                   | —                    | —                               | —                         |
|         | Зикеевская опока (неактивированная) . . . . . | —                    | —                               | —                         | 5                    | 100                             | 2,1                       |

Проведенная в УкрНИГРИ оценка осветляющей способности бентонитов показала, что их светлоцветные разновидности уже в естественном состоянии обладают способностью обесцвечивать растительные масла ( $f = 1,7—3,0$ ). Опыты проводились с сырым подсолнечным маслом, расход адсорбента составлял 3%, температура контактирования 90—95°С, про-

должительность контактирования 15 мин. В аналогичных условиях кил имеет коэффициент обесцвечивания 1,7, горбский бентонит 3,0.

Для выяснения возможности повышения отбеливающей способности бентонитов была проведена активация одной пробы (86) 15%-ной соляной кислотой. Одновременно в аналогичных условиях проводилась очистка масла активированными чешским бентонитом и зикеевской опокой. При этом расход адсорбента равнялся 1%, температура контактирования 95°, продолжительность контактирования 15 мин. Коэффициент обесцвечивания получился: для донецкого бентонита 2,4, зикеевской опоки 1,5, чешского бентонита 3,0. Эти данные свидетельствуют о том, что лучшие разновидности донецких бентонитов в активированном виде по качеству приближаются к первоклассному чешскому бентониту.

Каталитическая активность бентонитов оценивалась на ГОБ ВНИИ НП на материале 50 проб. Большинство светлоцветных бентонитов (85%) имеют индекс активности, равный 30,5—40,5%, что соответствует активности применяемого в настоящее время искусственного алюмосиликатного катализатора.

Определение формовочных свойств бентонитов проводилось в лаборатории Артемовской КГРЭ на 200 пробах. Наиболее изучены они на Григорьевском месторождении, обобщенные данные по которому и приводятся в дальнейшем.

Сопротивление сжатию стандартных образцов, приготовленных с добавкой светлоцветного бентонита, во влажном состоянии колеблется от 0,9 до 1,3 кг/см<sup>2</sup>, составляя в среднем 1,15 кг/см<sup>2</sup>; в высушенном состоянии 3,5—11,6 кг/см<sup>2</sup>, в среднем 4,35 кг/см<sup>2</sup>. Термохимическая устойчивость характеризуется следующими данными: содержанием СаО + MgO 2,11 (минимальное), 0,4 (максимальное), 5,3 (среднее); сульфидов во всех пробах менее 0,2; Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O 2,23 (минимальное), 3,15 (максимальное), 1,4 (среднее); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,46 (минимальное), 9,21 (максимальное), 5,5 (среднее).

Приведенные данные говорят о том, что светлоцветные бентониты характеризуются весьма разнообразным марочным составом: от МI/1T<sub>1</sub> до МII/2T<sub>3</sub>, т. е. имеется набор формовочных глин от самых высоких сортов до средних. По усредненным показателям светлоцветные бентониты могут быть отнесены к марке МI/2T<sub>3</sub>.

Пригодность бентонитов для приготовления глинистых растворов определялась в УкрНИГРИ по 20 пробам. По данным этого института активированные кальцинированной содой в количестве 3% светлоцветные бентониты позволяют получать глинистые растворы с удельным весом 1,1—1,06 г/см<sup>3</sup>. Возможность применения бентонитов в качестве сырья для окомкования железорудных концентратов оценивалась в Криворожском институте «Механобрчермет», где были испытаны две пробы. Прочность окатышей после полной подсушки (основной показатель) составляет 3,2 и 4,1 кг/окатыш. Активация бентонита кальцинированной содой в количестве 2,5% увеличивает прочность окатышей до 4,0 и 4,7 кг/окатыш.

Темноокрашенные разновидности бентонитов второго типа характеризуются более низкими технологическими свойствами. Адсорбционными свойствами, отвечающими требованиям промышленности, обладают от 38% (при очистке остаточных масел) до 95% (при очистке дистиллятных масел) подвергнутых испытанию проб.

Связующая способность темноокрашенных бентонитов довольно высокая. В смеси с бантышевским песком марки КО16 87% исследованных проб показали прочность на сжатие во влажном состоянии свыше 1,0 и 3,5 кг/см<sup>2</sup> в высушенном состоянии. Термохимическая устойчивость их несколько ниже, чем светлоцветных, что связано с повышенным содержанием окислов кальция, магния и железа (соответственно в среднем

до 7 и 5,5%). В подавляющем большинстве они могут быть отнесены к марке М1/2Т<sub>3</sub>. Bentonиты этой разновидности практически непригодны для приготовления буровых растворов и катализаторов.

В заключение необходимо указать на положительные результаты, полученные при производственных испытаниях бентонитов в формовочных смесях на Дружковском машиностроительном заводе: при хорошем качестве полученных отливок винтов металлокрепи применение бентонита позволило снизить расход глины в формовочных смесях в два раза.

Bentonиты второго типа встречены многочисленными скважинами и отмечены в обнажениях по всей территории северо-западной окраины Донбасса. Наиболее изучены они на Григорьевском месторождении. На основании имеющихся материалов геологическое строение этого месторождения будет следующее. Белокузьминовская свита, к которой приурочены бентониты, на месторождении представлена нижней частью (50—70 м) своего полного разреза. В общей сложности здесь насчитывается 15 пластов бентонитов, однако максимальное их количество (девять) сосредоточено в верхней (20—40 м) части. Обычно пласты бентонитов разделяются либо пластами песчаников, либо песчано-карбонатных глин, вследствие чего месторождение в разрезе приобретает своеобразный вид «слоеного» пирога.

Специфические условия образования бентонитов в периодически затоплявшихся водоемах озерного типа и нестабильный климатический режим обусловили сложное строение пластов, выразившееся в фациальных замещениях, расщеплении и выклинивании. Мощность пластов колеблется в довольно широких пределах — от 0,5 до 7,0 м. К числу факторов, осложняющих строение пластов, следует отнести также наличие в них участков песчано-карбонатных пород.

Периодически изменявшиеся физико-географические условия и тектоническая обстановка нашли отражение в ритмически повторяющейся смене литологических типов пород. Это обстоятельство позволило выделить среди осадков продуктивной толщи четыре глинистые пачки, каждая из которых содержит 2—3 пласта бентонитов. Все они имеют сходное строение: в почве и кровле пачки залегают светлоцветные бентониты, в средней части — темноокрашенные. Характерной особенностью является выклинивание непродуктивных прослоев и слияние бентонитовых пластов в единую залежь.

Продуктивные отложения характеризуются пологим, почти горизонтальным залеганием (5—7°) и малой мощностью вскрыши. Отношение мощности полезного ископаемого к мощности вскрышных пород (с учетом внутренней вскрыши) равно 1 : 1,5. Запасы, подсчитанные в контуре разведочных выработок на площади около 0,5 км<sup>2</sup>, составляют 8,2 тыс. т, из них темноокрашенных 6,36 тыс. т, светлоцветных 1,84 тыс. т. Степень разведанности месторождения позволяет отнести эти запасы к категории С<sub>2</sub>. Незначительная мощность вскрыши, близость предприятий по добыче, переработке и использованию сырья ставят Григорьевское месторождение в весьма благоприятные экономические условия.

Таким образом, описанные выше типы бентонитовых глин Донбасса, выделяемые прежде всего по генетическим признакам, являются также и промышленными типами. Основными потребителями бентонитов первого типа могут быть нефтеперерабатывающая и масложировая отрасли промышленности. Bentonиты второго типа, хотя и уступают по качеству бентонитам первого типа, также могут найти применение в этих отраслях промышленности, в частности для очистки растительных масел. Кроме того, они с успехом могут применяться в литейном деле, а лучшие их разновидности — для окомкования железорудных концентратов и приготовления буровых растворов.

## МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ОСНОВНЫХ ПОРОД ПРИДНЕПРОВЬЯ КАК ИСТОЧНИК БЕНТОНитОВОГО СЫРЬЯ

В пределах Украинской ССР известно более 10 месторождений бентонитовых глин, однако, по данным Д. Н. Коваленко (1958), к промышленным могут быть отнесены только три: Курцевское в Крымской, Горбское в Закарпатской и Черкасское (Дашуковское) в Черкасской областях. В то же время в коре выветривания кристаллических пород Украинского щита встречаются значительные скопления глин, по составу сходные с бентонитами.

И. И. Гинзбург еще в 1958 г. отмечал, что изучению и использованию глинистых минералов коры, аналогичных по свойствам монтмориллонитам, уделяется слишком мало внимания. За прошедшее время положение изменилось очень незначительно.

Согласно данным И. И. Гинзбурга (1947, 1957 и др.), Е. Г. Куковского (1963), В. П. Петрова (1967) и других исследователей образование коры выветривания происходит в результате стадийного изменения минералов исходных пород. При этом разная степень разложения пород проявляется при возникновении четко выраженной вертикальной зональности коры выветривания. Литературные источники, а также собственные наблюдения авторов показывают, что при стадийном изменении всех разновидностей исходных пород в профиле коры выветривания возникает зона так называемых промежуточных продуктов выветривания. Минералы этой зоны имеют несовершенную структуру кристаллической решетки, часто образуют смешаннослойные соединения и обладают иногда высокими сорбционными свойствами. В изученной коре выветривания основных и ультраосновных пород зона промежуточных продуктов выветривания состоит преимущественно из минералов группы монтмориллонита. В коре ультраосновных пород монтмориллонит представлен железистой разновидностью — нонтронитом и является главным рудоносным минералом гипергенных никелевых месторождений. Высокая железистость нонтронитов, постоянная примесь гидроокислов железа и ряд других данных не позволяют считать их перспективными как бентонитовое сырье. Породы зоны промежуточных продуктов выветривания основных пород представлены преимущественно минералами монтмориллонит-бейделлитового состава, иногда с примесью галлуазита, гидрохлорита и небольшого количества гидроокислов железа. Их состав близок составу бентонитовых глин осадочных месторождений.

Возможность образования монтмориллонитовых глин в коре выветривания кислых пород допускают М. А. Ратеев, Г. А. Мачабели и другие исследователи бентонитов. Однако среди геологов, изучающих кору выветривания, общепринятым считается, что в коре кислых пород при гумидном выветривании монтмориллонит может образоваться только при разложении биотита как одна из промежуточных стадий превращения его в каолинит. Так как количество биотита в гранитоидах не превышает несколько процентов, то и количество образующегося монтмориллонита практического значения не имеет. Главные породообразующие минералы кислых пород в условиях гумидного латеритного выветривания разлагаются без образования монтмориллонита. Кварц, составляющий 25—35% от состава всей породы, остается почти без изменения, а полевые шпаты и плагиоклазы превращаются в каолинит. В этих условиях монтмориллонит может образоваться при выветривании основных плагиоклазов, но они отсутствуют в кислых породах. Об этом свидетельствуют материалы изучения кор выветривания мезозойского возраста на Украинском щите, а также кор выветривания Воронежского

массива и районов КМА (данные А. П. Никитиной, В. И. Сиротина, Н. П. Хожайнова и др.).

Основные породы, с которыми связаны монтмориллонитовые коры выветривания, представлены главным образом амфиболитами различного происхождения. Проведенными в последнее время поисково-съёмочными и структурно-картировочными работами в Приднепровье (Гаев, Гаева, Борисенко, 1967) установлено широкое развитие амфиболитов. Они слагают массивы, простирающиеся на расстояние 10 км и более при ширине 0,5—1,0 км. Приурочены амфиболиты к наиболее древним образованиям докембрия, объединенным в конкско-верховцевскую суперкрустальную серию (Доброхотов, 1967).

Амфиболиты сложены (в %) из амфибола (70—80), плагиоклаза (5—20), хлорита (1—5), кварца (1—4), эпидота и цоизита (1—4) и рудных минералов (менее 1). Амфиболы представлены роговой обманкой и актинолитом. Среди амфиболитов присутствуют плагиоклаз-актинолитовые и близкие к мономинеральным актинолитовым разновидности пород. Иногда амфиболиты хлоритизированы. Содержание хлорита в таких разностях достигает 15—25%.

Почти повсеместно в Приднепровье на докембрийских кристаллических породах развита площадная кора выветривания мезозойского возраста, мощность которой в отдельных пунктах достигает 100—120 м. На основных породах полный профиль коры выветривания включает четыре зоны (снизу вверх): 1) дезинтегрированных пород, мощность 2—6 м; 2) монтмориллонитовую мощностью 15—40 м; 3) гётит-каолинитовую (пестроцветных каолинов) мощностью 20—30 м и 4) бокситовидных пород мощностью 5—15 м. Часто бокситовидные породы и пестроцветные каолины размыты древней эрозией. Перекрыта кора выветривания кайнозойскими отложениями, мощность которых колеблется от нескольких до 50—70 м. Иллюстрируется строение профиля коры выветривания на основных породах геологическим разрезом элювия амфиболитов Верховцевского района (рис. 16).

Нижняя зона мощностью около 4,0 м сложена дезинтегрированными амфиболитами, отличающимися от свежих более светлой окраской, меньшей прочностью, небольшой глинистостью в верхней части. Переход к свежим породам постепенный. Гипергенные изменения в этой зоне выразились в замещении амфиболов и плагиоклазов по трещинам спайности и краям кристаллов слабо окристаллизованным глинистым веществом.

Сравнительно резко выщелоченные амфиболиты кверху переходят в глинистые образования монтмориллонитовой зоны, мощность которой составляет 16,5 м. В нижней части зоны присутствуют останцы слабо выветрелых амфиболитов. Главным породообразующим минералом здесь является монтмориллонит. В качестве реликтовых минералов присутствуют кварц (2—3%), эпидот (1—2%) и др.

Вверх по разрезу коры выветривания монтмориллонитовая зона резко сменяется пестроцветными каолинами, мощность которых равна 26,0 м. Это пятнисто-окрашенные красно- и желто-бурые глинистые образования, сложенные главным образом каолинитом и минералами гидроокислов железа.

На границе монтмориллонитовой зоны и зоны пестроцветных каолинов располагается прослой галлуазитовых пород мощностью 1,0 м. Положение этого прослоя в разрезе коры выветривания позволяет предположить, что галлуазиты являются продуктом дальнейшего стадийного преобразования монтмориллонитовых пород в каолинитовые.

Венчается кора выветривания амфиболитов зоной бокситовидных пород мощностью 5,5 м. Здесь развиты плотные кирпично-красные и желто-бурые породы бобовой текстуры. В изученной скважине породы латеритной зоны подвергались интенсивному изменению вторичными (эпигенетическими) процессами, вследствие чего их минеральный состав существенно отличается от первоначального. Главными породообразующими минералами здесь являются сидерит, гётит-гидрогётит и гиббсит. В небольшом количестве присутствуют каолинит, кварц и др.

Таким образом, процесс стадийного гипергенного изменения главного породообразующего минерала амфиболитов выражается схемой: амфиболы → монтмориллонит → ферригаллуазит → каолинит + гидроокислы железа.

Указанные изменения четко фиксируются дифференциальными кри-  
выми нагревания пород коры выветривания амфиболитов (см. рис. 16).

Изменение химического состава пород (табл. 19) по мере увеличения гипергенной проработки амфиболитов имеет следующие особенности. В монтмориллонитовой зоне по сравнению со свежими амфиболитами несколько уменьшается содержание кремнезема и окиси кальция. Около двух третей двухвалентного железа переходит в трехвалентную форму. Резкое изменение химического состава отмечается при переходе монтмориллонитовых пород в пестроцветные каолины. Уменьшается содержание кремнезема, почти вдвое возрастает содержание глинозема и окиси железа, в основной своей массе выносятся щелочи и щелочные

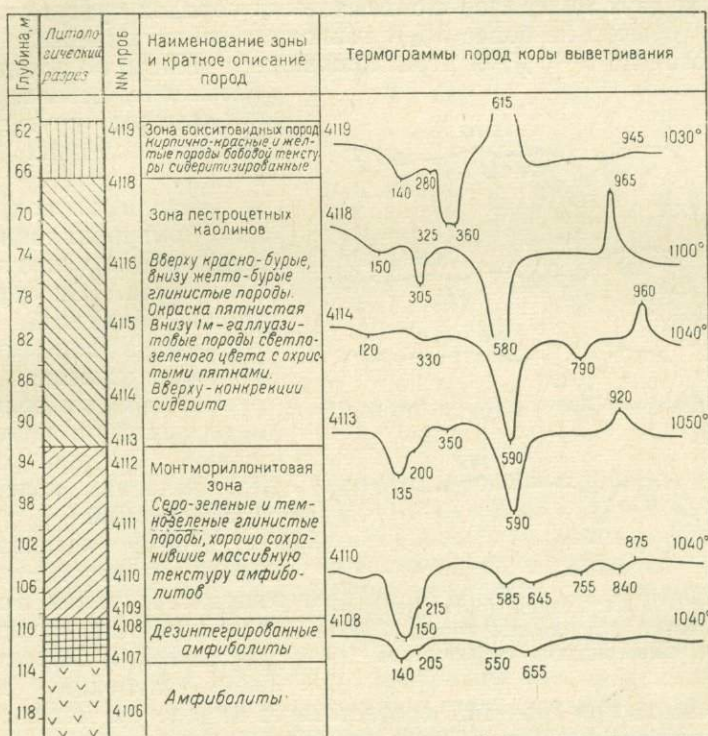


Рис. 16. Геологический разрез коры выветривания амфиболитов Приднепровья (Верховцевский район)

земли. В бокситовидных породах в связи с интенсивной сидеритизацией значительно увеличивается содержание закисного железа. Относительное количество других элементов уменьшается.

Таблица 19

Химический состав пород Верховцевского района

| № пробы | 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  | CaO   | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | П.п.п. |
|---------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------|--------|
| 4119    | 3,35             | 0,88             | 11,86                          | 31,73                          | 25,13 | 0,19 | 1,17  | 0,48 | 0,04              | —                | —               | —                             | —                             | 0,56                           | 0,79             | 24,00  |
| 4118    | 30,78            | 2,60             | 26,22                          | 22,21                          | 3,01  | 0,18 | 0,78  | 0,09 | 0,35              | —                | —               | —                             | —                             | 0,12                           | 0,62             | 13,50  |
| 4114    | 34,81            | 1,12             | 25,69                          | 17,52                          | 2,58  | 0,30 | 3,15  | 0,70 | 0,12              | 0,07             | 0,05            | 0,24                          | 0,03                          | 0,09                           | 1,27             | 12,83  |
| 4113    | 39,33            | 1,05             | 22,19                          | 16,68                          | 0,43  | 0,21 | 1,40  | 1,10 | 0,22              | 0,22             | 0,03            | 0,25                          | 0,03                          | 0,07                           | 6,24             | 10,57  |
| 4110    | 42,40            | 0,70             | 14,39                          | 8,68                           | 1,33  | 0,50 | 6,90  | 7,28 | 0,44              | 0,25             | 0,03            | 0,06                          | —                             | 0,10                           | 6,70             | 9,68   |
| 4108    | 43,04            | 0,70             | 14,44                          | 9,71                           | 3,87  | 0,26 | 5,25  | 7,00 | 0,52              | 0,44             | 0,03            | 0,25                          | 0,03                          | 0,07                           | 8,02             | 6,88   |
| 4107    | 46,55            | 0,42             | 14,77                          | 5,90                           | 7,33  | 0,31 | 8,26  | 6,84 | 2,16              | 0,68             | 0,03            | 0,16                          | —                             | Сл.                            | 2,33             | 4,02   |
| 4106    | 46,87            | 0,96             | 14,82                          | 4,82                           | 9,04  | 0,18 | 11,05 | 6,40 | 2,50              | Сл.              | 0,06            | 0,06                          | —                             | 0,13                           | 0,07             | 2,86   |

Образования, аналогичные по вещественному составу бентонитовым глинам, приурочены к монтмориллонитовой зоне. Развитые в этой зоне глинистые породы имеют зеленый или серо-зеленый цвет, землистое сложение. При увлажнении они набухают, при высыхании растрескиваются в связи с сокращением объема. Смешанные с водой дают вязкую, пластичную тестообразную массу.

Главный порообразующий минерал монтмориллонитовой зоны монтмориллонит, который образуется в результате гипергенного изменения амфибола. Содержание монтмориллонита обычно составляет 60—80%, в смеси с ним находится галлузит (иногда до 20—25%). Помимо указанных двух минералов в описываемых породах присутствуют гидрохлориты (обычно не более 5%), тонкодисперсные минералы гидроокислов железа (до 5—6%) и неразложившиеся минералы исходных пород (ильменит, цоизит, амфиболы и некоторые другие). Содержание последних составляет 1—2%.

В шлифах под микроскопом монтмориллонит прозрачный, светло желтовато-зеленого цвета. Он образует чешуйки величиной 0,01 мм — тысячные доли миллиметра. Минерал отчетливо плеохроирует в зеленых тонах. Цвета интерференции желтые и оранжевые. Средний показатель преломления колеблется от 1,500 до 1,560.

Кривые нагревания монтмориллонита (см. рис. 16, 17) характеризуются тремя эндотермическими и одним экзотермическим эффектами. Первый глубокий эндоэффект

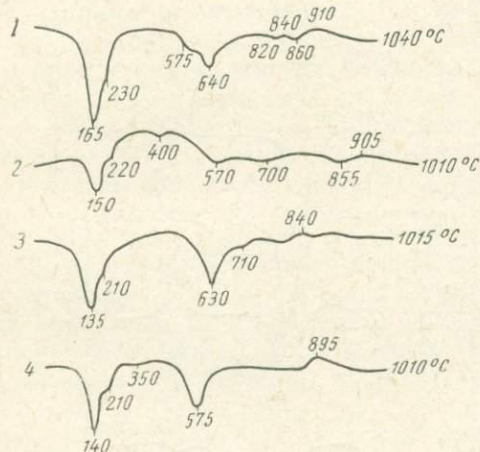


Рис. 17. Кривые нагревания монтмориллонитов (1, 3) и монтмориллонитовых пород (2, 4) из коры выветривания амфиболитов

с максимумом при 135—165° соответствует выделению межслоевой воды. Максимум второго эндоэффекта, связанного с выделением гидроксильной воды, колеблется в больших пределах: 550—640°, что, возможно, обусловлено различной железистостью минерала, а также присутствием образований изоморфного ряда монтмориллонит—бейделлит. Третий эндоэффект, отвечающий окончательному разложению безводного монтмориллонита, имеет максимум при 790—860° и обычно выражен слабо или отсутствует совсем. Экзотермическая реакция, связанная с перекристаллизацией вещества, имеет на кривых нагревания максимум при 840—920° и также выражена слабо.

На некоторых термограммах монтмориллонитовых пород (см. рис. 16, проба 4110) отмечается два четких эндотермических эффекта в интервале температур 550—655°. Можно предположить, что в этом случае порода сложена двумя разновидностями минералов группы монтмориллонита; что второй эндоэффект (при 645° на кривой нагревания, проба 4110, см. рис. 16) связан с разрушением хлоритового минерала. Как показали исследования Е. Г. Куковского и Н. Д. Седлецкого (1956), в некоторых случаях при выветривании амфиболитов вначале образуется гидрохлорит, переходящий в дальнейшем в монтмориллонит. Разложение этого гипергенного хлорита, вероятно, может обуславливать появление указанного эндоэффекта на кривых нагревания. Присутствие в монтмориллонитах минерала с хлоритовой структурой выявляется иногда рентгенометрическими анализами ориентированных препаратов.

Рентгеноструктурные особенности монтмориллонита изучены недостаточно. Исследованная на дифрактометре УРС-50ИМ проба (табл. 20) показала довольно сложный состав глины (класс менее 0,005 мм).

Таблица 20

Рентгенограмма монтмориллонита\* из коры выветривания основных пород (проба 4894, класс менее 0,005 мм)

| № п/п | Воздушносухая |          | Насыщенная глицерином |          | № п/п | Воздушносухая |          | Насыщенная глицерином |          |
|-------|---------------|----------|-----------------------|----------|-------|---------------|----------|-----------------------|----------|
|       | <i>J</i>      | <i>d</i> | <i>J</i>              | <i>d</i> |       | <i>J</i>      | <i>d</i> | <i>J</i>              | <i>d</i> |
| 1     | —             | —        | 2                     | 21,30    | 12    | 2             | 3,900    | 3                     | 3,890    |
| 2     | —             | —        | 5                     | 18,80    | 13    | 10            | 3,540    | 10                    | 3,540    |
| 3     | 10            | 15,40    | 7                     | 17,70    | 14    | 3             | 3,160    | 1                     | 3,130    |
| 4     | 1             | 8,16     | 1                     | 10,07    | 15    | 3             | 3,040    | —                     | —        |
| 5     | 2             | 7,83     | —                     | —        | 16    | 3             | 2,831    | 2                     | 2,831    |
| 6     | 8             | 7,07     | 5                     | 7,04     | 17    | 1             | 2,553    | 2                     | 2,548    |
| 7     | 1             | 6,50     | —                     | —        | 18    | 1             | 2,006    | —                     | —        |
| 8     | 1             | 5,90     | 2                     | 5,95     | 19    | 1             | 1,562    | —                     | —        |
| 9     | 2             | 5,22     | —                     | —        | 20    | 1             | 1,415    | —                     | —        |
| 10    | 5             | 4,73     | 3                     | 4,72     | 21    | 1             | 1,389    | —                     | —        |
| 11    | 1             | 4,47     | 2                     | 4,47     |       |               |          |                       |          |

\* Условия съемки: УРС-50ИМ,  $J=10$  мА,  $V=2$  кВ, медный антикатод, отфильтрованное излучение.

Сравнение базальных отражений анализировавшейся пробы с эталонными (Мак-Юан, 1965) свидетельствует о присутствии в пробе монтмориллонита и хлорита. Причем величина первого базального рефлекса воздушного сухого монтмориллонита оказалась равной лишь 15,4Å, что соответствует, по В. А. Дрицу, кальциевой разновидности монтмориллонита. Присутствие в пробе хлорита подтверждается наличием интенсивного отражения 002 с межплоскостным расстоянием 7,07Å и последующими, равными 4,73; 3,54 и 2,83Å. При насыщении исследованной пробы глицерином межплоскостные расстояния хлорита остаются без изменения. Для монтмориллонита получается нечеткая серия базальных отражений, почти точно совпадающая с данными Д.-М. К. Мак-Юана (1965) как по величине межплоскостных расстояний, так и по интенсивности отражений. Для отражения 001 межплоскостное расстояние получено 17,7 Å, для 003—5,95 Å; для 005—3,54 Å и т. д. Кроме того, отражения с межплоскостными расстояниями 21,3 и 18,8 Å позволяют предполагать присутствие в смеси смешаннослойных образований типа гидрохлорит — галлуазит. При прокаливании пробы до 600°С отражения монтмориллонита на дифрактограмме не устанавливаются.

Рентгенометрическое изучение одной из проб монтмориллонита в ориентированных препаратах указывает, что в составе пород монтмориллонитовой зоны присутствует монтмориллонит со структурой, подобной хлоритовой. Дифрактограмма воздушносухого образца (рис. 18, а) имеет хлоритовый характер. На ней четко фиксируется серия базальных отражений до пятого порядка включительно, начиная от отражения 001 (14,1Å). После насыщения образца глицерином (рис. 18, б) первое базальное отражение смещается от 14,1 Å до 17,7Å. Отражения более высоких порядков остаются без изменений.

Термограмма этой пробы (см. рис. 17, 16) соответствует монтмориллониту. Это дает основание предполагать, что монтмориллонит в некоторых случаях имеет хлоритовую структуру, обусловленную особенностями выветривания амфиболов. Однако эта решетка отличается неко-

торой подвижностью, что возможно обусловлено ослабленными связями между пакетами.

При изучении химического состава монтмориллонитовых глин коры выветривания основных пород анализу подвергались как штучные образцы, так и выделенная из породы тонкая фракция (класс менее 0,005 мм). Сравнение полученных данных (табл. 21) с химическими анализами бентонитовых глин осадочных месторождений показывает близость их состава. Следует лишь отметить, что изученные монтмориллониты — сравнительно малокремнистые образования. Количество  $\text{SiO}_2$  в них изменяется от 40 до 46%, в то время как в бентонитах осадочных

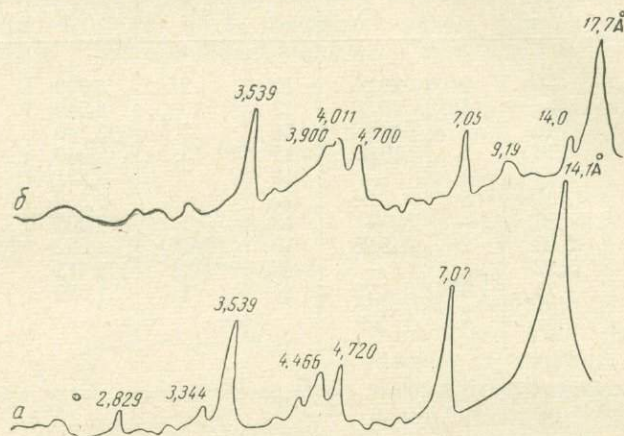


Рис. 18. Дифрактометрические кривые ориентированного препарата монтмориллонита с «хлоритоподобной» структурой:

а — воздушно-сухой; б — насыщенный глицерином

Таблица 21

**Химический состав монтмориллонитовых глин из коры выветривания основных пород Приднепровья**

| Окислы                  | Монтмориллонитовые глины из коры выветривания |            |            |                         | Бентониты осадочных месторождений* |         |
|-------------------------|---|------------|------------|-------------------------|------------------------------------|---------|
|                         | Проба 4109                                    | Проба 4709 | Проба 4894 | Проба 4894 класс <0,005 | 1                                  | 2       |
| $\text{SiO}_2$          | 43,04   | 44,67      | 40,28      | 45,59                   | 50,60                              | 48,50   |
| $\text{TiO}_2$          | 0,70  | 1,11       | 0,49       | 0,91                    | 0,50                               | 0,67    |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 14,44   | 17,63      | 17,20      | 14,71                   | 15,58                              | 25,00   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 9,71  | 9,01       | 6,67       | 7,07                    | 8,72                               | 6,05    |
| $\text{FeO}$            | 3,87  | 1,57       | 6,67       | 3,36                    | —                                  | —       |
| $\text{MnO}$            | 0,26  | 0,04       | 0,12       | 0,25                    | —                                  | —       |
| $\text{CaO}$            | 5,25  | 2,80       | 2,03       | 1,64                    | 2,07                               | 0,83    |
| $\text{MgO}$            | 7,00  | 4,80       | 12,37      | 7,09                    | 2,64                               | 0,68    |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 0,52  | 0,58       | 0,52       | 0,36                    | 0,20                               | 0,21    |
| $\text{K}_2\text{O}$    | 0,44  | 0,35       |            |                         | 0,05                               | 0,30    |
| $\text{SO}_3$           | 0,03  | 0,03       |            |                         | 0,19                               | 0,19    |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0,25  | 2,27       | 0,07       | —                       | —                                  | —       |
| $\text{H}_2\text{O}^-$  | 8,62  | 9,09       | 6,26       | 11,08                   | 13,64                              | 6,80    |
| $\text{H}_2\text{O}^+$  | 6,88  | 7,96       | 7,26       | 8,24                    | 6,26                               | 10,37** |

\* Проба 15 из Черкасского месторождения; по Д. Н. Коваленко (1958).

\*\* Средняя проба Горбского месторождения; по Д. Н. Коваленко (1958).

Примечание. В  $\text{H}_2\text{O}^+$  входит  $\text{CO}_2$  в количестве 0,66%.

месторождений его количество составляет 48—54%. Увеличение содержания кремнезема в бентонитах осадочных месторождений, по-видимому, связано с присутствием здесь терригенного кварца, отсутствующего в коре выветривания.

Как известно, глины монтмориллонитового состава имеют величину молекулярных отношений  $\text{SiO}_2$  к  $\text{R}_2\text{O}_3$ , равную 4, иногда больше; для глин бейделлитового состава это отношение равно 3 и меньше. Несмотря на сравнительно низкое содержание кремнезема в анализировавшихся пробах монтмориллонита, величина указанного отношения всегда больше трех и изменяется от 3,18 до 4,0. Кроме того, следует отметить повышенную магнезиальность изученных монтмориллонитов. При этом повышенное содержание окиси магния отмечается как в монтмориллонитах, содержащих примесь гидрохлорита, так и в тех пробах, где гидрохлорит отсутствует (проба 4109). Гранулометрический анализ монтмориллонитовых пород показывает их высокую дисперсность, не уступающую бентонитам осадочных месторождений. Анализ пробы 4903 из скв. 10320 дает следующее содержание классов (в %): 0,5—0,25 мм—0,35; 0,2—0,1 мм—0,6; 0,1—0,05 мм—2,25%; 0,05—0,01 мм—2,35; 0,01—0,005 мм—39,45; 0,005—0,001 мм—37,5; менее 0,001 мм—17,5. При выделении из пород тонких классов методом отмучивания даже при работе с недистиллированной водой в исследованных образцах не наблюдалось тенденции к коагуляции глинистых частиц. Адсорбционные и гидрофильные свойства монтмориллонитов не изучались.

Монтмориллонитовые коры выветривания, аналогичные охарактеризованной выше, широко распространены не только в пределах Верховцевского и Сурского районов Приднепровья, но и в других районах Украинского щита.

Анализ литологической карты коры выветривания показывает, что монтмориллонитсодержащие коры распространены на основных породах Приазовья, Приднепровья, Побужья и Вольно-Подоллии. Учитывая региональное распространение коры выветривания, большую ее мощность (Литвиненко, Эльянов, 1957) и значительную распространенность основных пород в пределах щита, можно говорить о неограниченности запасов монтмориллонитовых глин в коре выветривания. На отдельных участках монтмориллонитовая кора выветривания основных пород оказалась размытой и при благоприятных условиях послужила источником накопления осадочных месторождений, аналогичных Черкасскому (Коваленко, 1958).

В данной монографии отмечается, что при образовании осадочных месторождений бентонитов, в том числе и Черкасского, главную роль в формировании минерального состава глин сыграли процессы диагенетического минералообразования. Это обосновывается тем, что в коре выветривания распространены главным образом каолинит, гидрослюда и в незначительном количестве монтмориллонит, а палыгорскит отсутствует совсем. Действительно, палыгорскит в коре выветривания пород Украинского щита до настоящего времени не установлен, хотя рядом в коре кристаллических пород Воронежского массива он есть (Никитина, 1968). Монтмориллонит в коре выветривания развит широко и образует самостоятельную, часто довольно мощную зону на массивах пород основного состава.

Недалеко от Черкасского месторождения расположен крупный массив основных пород с хорошо развитой монтмориллонитовой зоной в коре выветривания. На значительной части массива кора размыта, а монтмориллониты из нее, по-видимому, составляют основную массу глинистых минералов Черкасского месторождения, значительно преобразованных при диагенезе (палыгорскит и др.). В большинстве массивов основных пород монтмориллонитовые глины не размыты. Однако и до настоящего времени они остаются не изученными и не оцененными как бентони-

товое сырье. Приведенные выше данные по минералогии и химическому составу этих глин позволяют предполагать, что гидрофильные свойства монтмориллонитов из коры выветривания основных пород окажутся близкими к таковым в бентонитах из осадочных месторождений. В связи с этим, совершенно очевидна необходимость постановки специальных работ как по изучению технологических свойств монтмориллонитовых глин коры выветривания, так и по оценке их запасов.

### МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ДАГЕСТАНА

При изучении литологии меловых, палеогеновых и неогеновых отложений Дагестана Г. К. Керимовым и И. Э. Эфендиевым (1968) и предшествующими исследователями (Голубятников, 1940; Горбунова, 1966 и др.) обнаружено несколько выходов монтмориллонитовых глин (рис. 19). Однако вещественный состав этих глин и особенно глинистых минералов, слагающих их основную часть, совершенно не изучен.

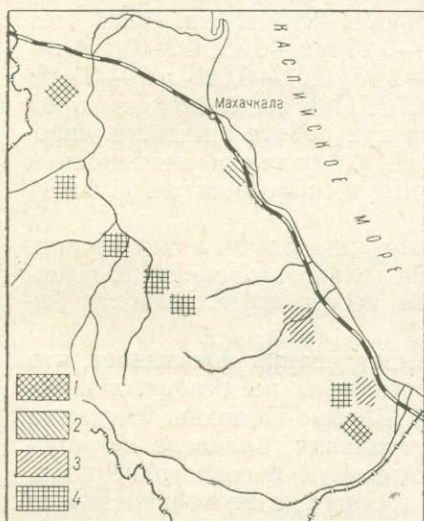


Рис. 19. Карта проявлений монтмориллонитовых глин Дагестана.  
Монтмориллонитовые глины:  
1 — акчагыльского; 2 — сарматского; 3 — эоценового и 4 — мелового возраста

В пределах Урминского, Хаджал-Махинского и Ансалтинского синклинальных прогибов, Губденской и Мугринской антиклиналей монтмориллонитовые глины встречаются от сеноманского яруса до кампанского включительно; в Акушинской, Цудахарской и Мурадинской синклиналях они приурочены к границе верхнего и нижнего мела. В пределах сел Джинаби и Хапиль монтмориллонитовые глины, помимо меловых отложений, где они широко распространены, развиты также в эоценовых и олигоценовых породах.

В Манасском и Новоллакском районах монтмориллонитовые глины обнаружены среди верхнесарматских и акчагыльских отложений. Они слагают пласты, резко выделяющиеся зелено-

вато-серой, светло-серой окраской, подстилающиеся и покрывающиеся темно-серыми глинами, алевролитами и песчаниками.

Мощности монтмориллонитовых глин изменчивы: для мела 0,10—0,30 м, для эоцена и олигоцена 0,10—1,5 м, для сармата 0,05—0,80 м и для акчагыла 0,10—4 м. Залегают они в виде линз и прослоев среди известняков, песчаников, глин и конгломератов. Иногда являются литологическими реперами на контакте сеномана с альбомом.

Макроскопически описываемые глины представлены серыми, голубовато-серыми, желтовато-зеленоватыми, беловато-сероватыми с голубым оттенком породами; местами переходят в опоковидные разности. Глины жирные на ощупь, иногда восковидные, высокопластичные, слегка прилипающие к языку, плотные, некарбонатные и слабокарбонатные, с раковинистым изломом, слоистые, округло-оскольчатые. В некоторых случаях в них наблюдается вторичная слоистость, обусловленная набуханием их зимой и весной в местах выхода на поверхность. При этом они подвергаются воздействию атмосферных агентов и, набухая, приобретают вязкость, текучесть, теряют первоначальный облик. Монтмориллонитовые глины изученного района имеют в основном пелитовую структуру, местами переходящую в пепловую и витрокластическую.

В шлифе основная масса породы (до 85—95%) состоит из мельчайших чешуек, листочков и удлиненных зерен глинистых минералов, типа монтмориллонита, с показателем преломления меньшим, чем у канадского бальзама, с серо-желтой и светло-желтой интерференционной окраской, спутанно-волокнистого, вееровидного и спирального строения, свойственного монтмориллону (Викулова, 1952). Породы содержат единичные зерна глауконита ярко-зеленого, желто- и серо-зеленого цвета, округлой формы, размером 0,02—0,95 мм, тонкорассеянное органическое вещество, придающее породе иногда буроватый цвет. Содержание битуминозного вещества изменяется в пределах 0,01—0,02%. В глинах обнаружены единичные мелкие зерна терригенного кварца угловатой и угловато-округлой формы размером 0,15×0,72 мм и меньше, полевого шпата и измененных компонентов.

Тяжелая фракция (0,1—0,9%) состоит из пирита (5—20%), гидроксидов железа, зерен граната, циркона, рутила, турмалина, хлорита, сфена, апатита, дистена, мусковита и др. Группа минералов легкой фракции представлена преимущественно зернами вулканического стекла (иногда до 30%), кварца (1,0—3,7%), обломками пород (1,5—3,6%), зернами полевых шпатов (0,0—0,2%), с глауконитом (единичные зерна), чешуйками мусковита и т. д. Для них характерно почти полное отсутствие следов механической обработки. В акчагыльских глинах р. Ярыксу минералы тяжелой фракции в большинстве случаев в той или иной степени выветрены, многие зерна со следами механической обработки. Даже такие устойчивые минералы, как циркон и рутил, значительно окатаны или представлены обломками неправильной формы. Однако изредка наблюдаются зерна с хорошо развитыми кристаллографическими гранями, не имеющие следов механической обработки.

По гранулометрическому составу глины относятся к крупно- и мелкодисперсным разностям. Содержание отдельных фракций (в %): >0,1 мм 0,02—0,20; 0,1—0,01 мм 11,05—34,0; 0,01—0,001 мм 47,56—65,44; <0,001 мм 18,12—62,0. Тонкопелитовая фракция (<0,001 мм) в сухом состоянии почти белая, со слабым желтоватым и серовато-зеленоватым оттенками. При иммерсионных исследованиях установлено, что основным компонентом глинистых фракций является монтмориллонит. Содержание его в некоторых образцах колеблется от 80 до 90%. Показатель преломления монтмориллонита 1,515—1,545, но в некоторых случаях поднимается до 1,552. Наряду с глинистыми минералами отмечается примесь кварца и обломков других пород.

Результаты химических анализов фракций <0,001 мм приведены в табл. 22; из которой видно, что глины характеризуются значительным содержанием кремнезема (до 57,88—60,1%). Повышенное содержание в отдельных образцах связано с наличием аморфного кремнезема. Содержание  $Al_2O_3$  составляет 19,95—23,06%, минимальное у верхнемеловых глин. Исследованные фракции характеризуются сравнительно высоким содержанием  $Fe_2O_3$ . Часть железа связана с тонкорассеянным в породе пиритом, остальная (большая) часть входит в состав глинистых минералов (главным образом монтмориллонита). Содержание  $MgO$  и  $CaO$  составляет обычно 3,86—5,57%, причем  $MgO$  всегда преобладает над  $CaO$ . Для глин характерно высокое содержание гигроскопической воды (11,06—15,37%), малое количество калия ( $K_2O$  0,38—2,10%) и высокий молекулярный коррелятив  $SiO_2$  (силикат):  $Al_2O_3$  4,0—5,27. Высокое содержание в некоторых образцах акчагыльских и сарматских глин  $Al_2O_3$  и  $K_2O$  может быть связано с присутствием каолинита и гидрослюд. Наряду с глинистыми минералами наблюдаются аморфный кремнезем и примесь тонкорассеянного пирита.

По данным Н. А. Суетновой, проводившей рентгеноструктурные анализы, основным глинистым минералом фракции <0,001 мм является монтмориллонит, фиксирующийся по интенсивным базальным отраже-

**Химический состав монтмориллонитовых глин Дагестана**  
(фракция <0,001 мм)\*

| Компоненты  | Номер и место взятия пробы, возраст |                                   |  |  |                                      |                          |                          |                          |
|---|-------------------------------------|-----------------------------------|--|--|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
|   | 10,<br>Акуша,<br>верх-<br>ний мел   | 90,<br>Рубас,<br>верх-<br>ний мел | 107 <sup>а</sup> ,<br>Джина-<br>би,<br>эоцен | 108 <sup>а</sup> ,<br>Джина-<br>би,<br>эоцен | 182,<br>Ярык-<br>су,<br>акча-<br>гыл | 106,<br>Манас,<br>сармат | 107,<br>Манас,<br>сармат | 108,<br>Манас,<br>сармат |
| SiO <sub>2</sub>                                  | 55,09                               | 57,41                             | 54,73  | 55,05  | 55,18                                | 60,01                    | 57,88                    | 57,42                    |
| TiO <sub>2</sub>                                  | 1,01                                | 0,52                              | 0,52   | 0,53   | 0,27                                 | 0,32                     | 0,32                     | 0,30                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 20,17                               | 19,95                             | 22,07  | 21,01  | 22,51                                | 21,5                     | 23,06                    | 23,50                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | 7,11                                | 6,57                              | 4,89   | 5,77   | 4,25                                 | 5,20                     | 4,35                     | 4,54                     |
| FeO   | 0,39                                | 0,23                              | 0,54   | 0,67   | 0,54                                 | —                        | 0,26                     | 0,60                     |
| CaO   | 1,19                                | 1,54                              | 1,75   | 1,54   | 2,37                                 | 0,61                     | 0,36                     | 0,55                     |
| MgO   | 3,59                                | 3,61                              | 3,59   | 3,21   | 3,20                                 | 3,24                     | 3,50                     | 2,26                     |
| K <sub>2</sub> O                                  | 1,17                                | 1,11                              | 1,26   | 1,67   | 2,10                                 | 0,38                     | 1,18                     | 1,50                     |
| Na <sub>2</sub> O                                 | 0,40                                | 0,45                              | 0,71   | 0,85   | 0,83                                 | 0,60                     | 0,50                     | 0,66                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                     | 0,04                                | 0,08                              | 0,06   | 0,04   | 0,06                                 | 0,05                     | 0,09                     | 0,07                     |
| SO <sub>3</sub>                                   | 0,20                                | 0,51                              | 0,38   | 0,26   | 0,19                                 | 0,20                     | 0,42                     | 0,24                     |
| MnO   | 0,03                                | 0,05                              | 0,09   | 0,05   | 0,09                                 | 0,02                     | 0,02                     | 0,02                     |
| П.п.п.  | 9,96                                | 8,00                              | 8,81   | 0,09   | 8,82                                 | 8,00                     | 8,06                     | 8,34                     |
| Σ   | 100,37                              | 100,2                             | 99,43  | 99,73  | 100,41                               |                          |                          |                          |
| H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>                     | 11,06                               | 11,30                             | 12,41  | 11,66  | 13,66                                | 12,80                    | 14,40                    | 15,34                    |
| H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>                     | 9,92                                | 8,25                              | 7,65   | 8,59   | 7,55                                 | 7,10                     | 7,80                     | 8,03                     |
| Молекулярные отношения                            |                                     |                                   |  |  |                                      |                          |                          |                          |
| SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,35                                | 5,27                              | 4,31   | 4,44   | 4,15                                 | 4,72                     | 4,22                     | 4,0                      |
| SiO <sub>2</sub> : R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3,56                                | 4,30                              | 4,17   | 4,24   | 3,80                                 | 4,12                     | 4,00                     | 3,80                     |

\* Анализы проводились в лаборатории Института геологии А. Н. Карягиной (г. Махачкала).

ниям первого порядка при 14,55—16,08 Å (табл. 23). Наряду с рефлексами основного компонента имеется серия базальных рефлексов 10,06—4,97 Å, не меняющихся после обработки, что свидетельствует о наличии примеси гидрослюда. Каолинит определяется по рефлексу 7,17 Å, исчезающему после прокаливания при 550°, но сохраняющемуся после кипячения образца в соляной кислоте.

Термограммы описываемых глин подчеркивают их мономинеральность (рис. 20). Ведущая роль в составе глинистых минералов принадлежит монтмориллониту. Для них характерен резко выраженный первый эндотермический эффект с максимумами при температуре 135—195°, связанный с выделением межслоевой и межпакетной воды. Второй эндотермический эффект (при 590—710°) выражен также достаточно сильно, но менее интенсивно, чем первый. Вызван он потерей конституционной воды. Третий, связанный с разрушением кристаллической решетки, имеет сравнительно небольшую интенсивность и появляется в интервале 800—905°.

Таким образом, термическими исследованиями было установлено, что основным компонентом глин является монтмориллонит. Несколько отличаются монтмориллонитовые глины акчагыльского яруса, у которых второй эндотермический эффект выражен при температуре 525—550°, что объясняется примесью гидрослюдистого компонента.

На электронномикроскопических снимках исследованных образцов довольно четко видны слегка просвечивающие разбухшие неправильно пластинчатые крупные и мелкие частицы монтмориллонита с размытыми краями. Судя по этим снимкам, монтмориллониты здесь составляют 75—90% всего вещественного состава изученных монтмориллонитовых глин. Иногда монтмориллонит в виде бесструктурной массы обволакивает вулканическое стекло.

Межплоскостные расстояния ( $d/n$  Å) и интенсивности ( $J$ ) монтмориллонитовых глин Дагестана  
(фракция < 0,001 мм)

| 90, Рубас,<br>верхний мел |       | 91, Рубас,<br>верхний мел |       | 10, Акуша,<br>верхний мел |       | 107 <sup>a</sup> , Джинаби,<br>эоцен |       | 108 <sup>a</sup> , Джинаби,<br>эоцен |       | 182, Ярык-су,<br>акчагыл |       | 106, Манас,<br>сармат |       | 107, Манас,<br>сармат |       |
|---------------------------|-------|---------------------------|-------|---------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| $J$                       | $d/n$ | $J$                       | $d/n$ | $J$                       | $d/n$ | $J$                                  | $d/n$ | $J$                                  | $d/n$ | $J$                      | $d/n$ | $J$                   | $d/n$ | $J$                   | $d/n$ |
| 10                        | 15,53 | 10                        | 15,45 | 10                        | 15,44 | 10                                   | 14,55 | 10                                   | 15,18 | 10                       | 14,76 | 10                    | 15,74 | 10                    | 16,08 |
| 3                         | 4,99  | 4                         | 4,99  | 4                         | 5,61  | 3                                    | 5,01  | 3                                    | 4,97  | 1                        | 10,06 | 5                     | 5,01  | 5                     | 5,00  |
| 8                         | 4,54  | 8                         | 4,50  | 8                         | 4,52  | 6                                    | 4,52  | 7                                    | 4,49  | Следы                    | 7,17  | —                     | —     | —                     | —     |
| 1                         | 4,27  | —                         | —     | 1                         | 4,26  | 2                                    | 4,17  | —                                    | —     | 3                        | 4,98  | —                     | —     | —                     | —     |
| 2                         | 3,72  | —                         | —     | —                         | —     | —                                    | —     | —                                    | —     | 7                        | 4,50  | 10                    | 4,53  | 10                    | 4,52  |
| 6                         | 3,40  | 3                         | 3,36  | 3                         | 3,36  | —                                    | —     | —                                    | —     | 2                        | 4,27  | —                     | —     | 1                     | 4,02  |
| 1                         | 3,23  | —                         | —     | —                         | —     | 2p                                   | 3,15  | —                                    | —     | 5                        | 3,71  | —                     | —     | 1                     | 3,78  |
| 1                         | 3,03  | 3                         | 3,09  | 3                         | 3,05  | —                                    | —     | 2p                                   | 3,02  | 9                        | 3,36  | 5                     | 3,08  | 1                     | 3,58  |
| 1                         | 1,89  | 2                         | 2,85  | 2                         | 2,83  | 6                                    | 2,88  | 1p                                   | 2,82  | 1                        | 2,86  | 3                     | 2,85  | 4                     | 3,36  |
| 2                         | 2,73  | —                         | —     | —                         | —     | —                                    | —     | —                                    | —     | —                        | —     | —                     | —     | 1                     | 3,22  |
| 7                         | 2,60  | 7                         | 2,60  | 6                         | 2,59  | 7                                    | 2,61  | 5p                                   | 2,58  | 4                        | 2,53  | 9                     | 2,60  | 1                     | 3,08  |
| 1p                        | 2,27  | 3                         | 2,34  | 1                         | 2,10  | —                                    | —     | —                                    | —     | 4                        | 2,48  | —                     | —     | 5                     | 2,86  |
| 1p                        | 1,994 | 2                         | 2,25  | 1                         | 2,26  | —                                    | —     | —                                    | —     | 2                        | 2,38  | —                     | —     | 9                     | 2,60  |
| 1p                        | 1,833 | 1                         | 2,03  | —                         | —     | —                                    | —     | —                                    | —     | 1p                       | 2,27  | 2                     | 2,27  | 1                     | 2,49  |
| 3                         | 1,713 | 4                         | 1,703 | 5                         | 1,703 | 8                                    | 1,72  | 31                                   | 1,713 | 1p                       | 2,15  | —                     | —     | 1                     | 2,41  |
| 3                         | 1,653 | 4                         | 1,633 | 5                         | 1,653 | 9                                    | 1,653 | 3                                    | 1,653 | 1                        | 1,984 | —                     | —     | 2                     | 2,27  |
| 1                         | 1,553 | —                         | —     | —                         | —     | —                                    | —     | —                                    | —     | 2                        | 1,823 | —                     | —     | 1                     | 2,16  |
| 8                         | 1,513 | 10                        | 1,503 | 8                         | 1,503 | 10                                   | 1,503 | 7                                    | 1,503 | 1                        | 1,713 | 3                     | 1,713 | 2                     | 2,05  |
| 1                         | 1,432 | 2                         | 1,432 | 1                         | 1,432 | —                                    | —     | —                                    | —     | 2                        | 1,663 | 3                     | 1,663 | 2                     | 1,894 |
| 2                         | 1,382 | —                         | —     | 1                         | 1,382 | —                                    | —     | —                                    | —     | 5                        | 1,543 | 10                    | 1,513 | 3                     | 1,824 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       | 7                        | 1,503 | 1                     | 1,432 | 3                     | 1,713 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       | 5                        | 1,382 | 1                     | 1,382 | 1                     | 1,663 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       |                          |       |                       |       | 1                     | 1,593 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       |                          |       |                       |       | 1                     | 1,553 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       |                          |       |                       |       | 9                     | 1,513 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       |                          |       |                       |       | 1                     | 1,432 |
|                           |       |                           |       |                           |       |                                      |       |                                      |       |                          |       |                       |       | 2                     | 1,884 |

Примечания. 1. p — размытая. 2. Анализы проведены в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии (г. Махачкала) Н. А. Суетновой и К. П. Морозовой.

Катионная обменная емкость монтмориллонитовых глин изменяется от 55,4 до 80,6 мг·эquiv на 100 г глины и от 60,70 до 86,65 мг·эquiv на 100 г глинистой фракции. В составе поглощенного комплекса превалирует кальций, меньшую роль играет магний, а натрий и калий занимают резко подчиненное положение.

У монтмориллонитовых глин Дагестана с уменьшением концентрации суспензии (от 1:3 до 1:10) рН растет на 0,2—0,5 единицы. В глинах

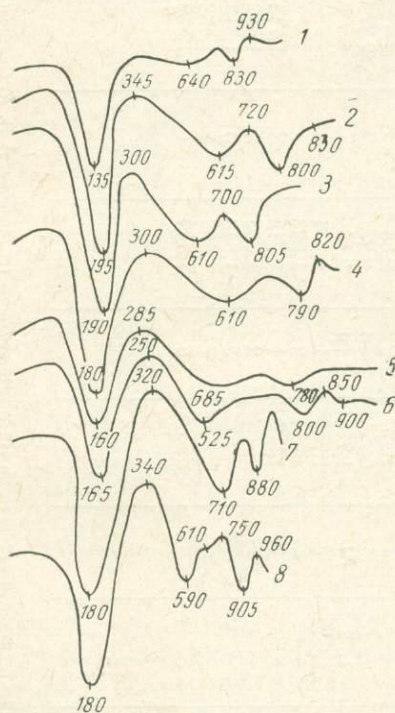


Рис. 20. Дифференциальные кривые нагревания глинистой фракции (<0,001 мм) монтмориллонитовых глин Дагестана

Образцы: 1—10 (Акуша, верхний мел); 2, 3—90, 91 (р. Рубас-чай, верхний мел); 4, 5—108<sub>а</sub>, 107<sub>а</sub> (с. Джинаби, эоцен); 6—182 (р. Ярык-су, акчагыл); 7, 8—106, 108 (р. Манас-озень, верхний сармат)

содержатся (в %): Ti 0,05—1,50; Cr 0,001—0,005; V 0,0035—0,013; Cu 0,0003—0,0013; Ba 0,003—0,03; Co 0,0011—0,003; Mn 0,006—0,1; Be 0,0003—0,003; La 0,0015—0,003; Zr 0,0002—0,003 и Li 0,0048—0,007. При этом установлено, что во фракции <0,001 мм по сравнению с теми же пробами глин и более грубыми фракциями в большинстве случаев снижается количество Ba, Cr, Zr, Mo, что указывает на связь этих элементов в основном с терригенной частью глин. Для V, Ni, Co, Be, Li содержание их во фракции <0,001 мм больше, чем в породе и грубых фракциях, т. е. преимущественная концентрация их связана с глинистыми минералами.

Происхождение монтмориллонитовых глин Дагестана изучено слабо. Имеющиеся данные позволяют предполагать, что глины мелового, эоценового и сарматского возраста образовались в нормально-морских условиях в слабощелочной среде из продуктов преобразования пирокластического материала, осаждавшегося периодически в мезо-кайнозойском седиментационном бассейне. Об этом свидетельствуют: отсутствие в составе глин примесей терригенных обломочных зерен, пепловая структура, наличие в них андезина и вулканического стекла, обилие в тяжелой фракции зерен минералов

с хорошо сохранившимися кристаллографическими формами (без следов механической обработки) и гексагональных пластинок биотита, наконец, внешний вид и условия залегания глин. Вулканический материал приносился в морской бассейн воздушным путем и осаждался в спокойных гидродинамических условиях, почти не смешиваясь с тонкими глинистыми и глинисто-известковистыми донными осадками.

Текстурные особенности акчагыльских глин района р. Ярык-су, присутствие в них выветрелых полевых шпатов, большую часть которых составляют кислые плагиоклазы и ортоклазы, относительно повышенное содержание кварца, K<sub>2</sub>O (до 2,10%), преобладание в тяжелой фракции выветрелых минералов, несущих следы механической обработки, говорят о том, что эти породы представляют собой продукт отложения обломочного материала, сносившегося в водоем с окружающих берегов. Однако наличие в этих глинах свежих зерен полевых шпатов, а в тяжелой фракции небольших количеств циркона и апатита, не несущих следов механической обработки, указывает, что к обломочному материа-

лу, сносившемуся в бассейн седиментации с окружающей суши, подмешивался пирокластический материал.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод: монтмориллонитовые глины Дагестана образовались как в результате преобразования вулканического пепла в водной среде, так и за счет переработки генетически различного исходного материала.

Учитывая многообразие направлений применения монтмориллонитовых глин в народном хозяйстве, изучались их технологические свойства. Результаты лабораторно-технологического испытания на вспучиваемость показали, что путем пластического формования без каких-либо добавок из монтмориллонитовых глин Дагестана может быть получен керамзит хорошего качества (табл. 24). Объемный вес его колеблется от 150 до 450 кг/м<sup>3</sup> и коэффициент вспучивания 3,6—5,4. Согласно ГОСТ 9759—61 по показателю объемного веса керамзит относится к маркам «250» и «500».

Пригодность глин для приготовления глинистых растворов определялась по двум пробам монтмориллонитовых глин палеогена. Добавка 3% кальцинированной соды в глины позволяет получать качественные растворы, свойства которых не уступают растворам черкаских бентонитов. Особенно это характерно для серовато-зеленых глин района с. Джинаби.

Монтмориллонитовые глины Дагестана по вещественному составу и техническим свойствам могут быть использованы также в винодельческой, нефтяной и химической промышленности, а также в сельском хозяйстве, в качестве антифильтрационного материала в ирригационных сооружениях, что имеет особенно важное значение в условиях орошаемой территории республики.

Приведенные выше данные о вещественном составе, распространении и генезисе монтмориллонитовых глин позволяют сделать вывод, что на изученной территории имеются реальные перспективы выявления крупных месторождений этого ценного сырья, для чего необходимо провести специальные комплексные геологоразведочные работы в области распространения меловых, палеогеновых и неогеновых отложений Предгорного и Нагорного Дагестана. Такие работы позволят оконтурить перспективные площади для постановки дальнейших более детальных поисков с целью открытия промышленных месторождений монтмориллонитовых глин.

#### МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН СРЕДНЕЙ АЗИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Потребность среднеазиатских республик в бентонитовых глинах с каждым годом возрастает. В 1970 г. она составила 1382 тыс. т, в том числе для производства керамзита 1267 тыс. т. В 1971—1975 гг. проектируется строительство керамзитовых заводов в Ташкенте, Бухаре и Дарганате общей мощностью 700 тыс. м<sup>3</sup> керамзита в год.

Общая потребность в бентонитовых глинах на 1971—1975 гг. примерно составит по отраслям:

Таблица 24

Технологические свойства глин  
Дагестана

| № пробы          | Температура вспучивания, °С | Время обжига, мин | Характеристика вспученных образцов |                         |
|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------|
|                  |                             |                   | объемный вес, кг/м <sup>3</sup>    | коэффициент вспучивания |
| 10               | 1140                        | 20                | 430                                | 3,8                     |
| 108 <sup>a</sup> | 1250                        | 20                | 450                                | 4,5                     |
| 182              | 1250                        | 20                | 420                                | 3,6                     |
| 106              | 1200                        | 25                | 150                                | 5,4                     |

|   |             |
|---|-------------|
| Строительной индустрии для производства керамзита . . . . .   | 5000 тыс. т |
| Средазирсовхозстрой для производства дренажных труб . . . . .   | 275 "       |
| Промышленность строительных материалов в качестве пластификаторной добавки к лёссовым породам для улучшения качества кирпича и керамических блоков . . . . .                      | 200 "       |
| Таджикнефть, Узбекнефть и Туркменнефть в виде бентонитового порошка, применяемого при изготовлении буровых растворов для бурения разведочных и эксплуатационных скважин . . . . . | 400 "       |
| Итого . . . . .   | 5875 "      |

Для обеспечения действующих и строящихся предприятий качественными бентонитовыми глинами и порошками необходимо подготовить местную минерально-сырьевую базу и тем самым отказаться от дальнепривозного сырья. Имеется в виду, например, что действующий завод дренажных труб в г. Янгиере мощностью 24 тыс. т и строящийся в г. Карши мощностью 50 тыс. т будут использовать местные бентонитовые глины Каттакурганского и Кунгуртауского месторождений.

Ташкентский и Ангренский комбинаты строительных материалов прекратят ввоз огланлинской бентонитовой глины для изготовления облицовочных и метлахских плиток и будут пользоваться глинами из близрасположенных местных месторождений.

Многочисленными исследованиями, выполненными различными геологическими организациями Средней Азии, было выявлено 254 месторождения и проявления бентонитовых глин, приуроченных главным образом к палеогеновым и реже к верхнемеловым отложениям.

Из этого количества расположены: в Узбекистане 6 разведанных промышленных месторождений (Азкамарское, Каттакурганское, Кермининское, Кунгуртауское, Чимионское и Шорсуйское), 35 перспективных месторождений и 147 проявлений; в Туркмении 4 разведанных промышленных месторождения (Бахарденское, Небитдагское, Огланлинское и Дарганатинское) и 9 перспективных; в Киргизии 2 промышленных месторождения (Наукатское и Чангырташское) и 14 перспективных; в Таджикистане 11 промышленных месторождений (Арабское, Бердыбулакское, Бувакское, Аруктауское, Миндонаское, Нефтеабдское, Орджоникидзеабдское, Табакчинское I и II, Тюляназарское, Хенабадское и Ходжакозианское) и 25 перспективных.

Союзным и местным балансами запасов учтены по группе бентонитового адсорбционного и формовочного сырья месторождения: Огланлы, Азкамар, Каттакурган и на территории Казахской ССР, прилегающей к Приташкентскому району, Дарбазинское и Келесское с суммарными запасами 108 732 тыс. т. Эти месторождения являются основными поставщиками бентонитового сырья. Во всех среднеазиатских республиках имеются перспективы выявления новых месторождений бентонитов. Например, в пределах Копет-Дага (Туркмения), южной и восточной частей Ферганской долины (Узбекистан и Киргизия) и близ г. Душанбе (Таджикистан). Поисково-разведочные работы на новых площадях позволят приблизить минеральносырьевую базу к районам их потребления.

О качестве бентонитовых глин месторождений Средней Азии можно судить по данным гранулометрических, минералогических, химических анализов и технологических испытаний. По данным гранулометрических анализов глин 22 месторождений было установлено, что они в основном состоят из иловатых (0,01—0,005 мм) и глинистых (<0,005 мм) частиц, незначительно из пылеватых (0,25—0,01 мм), а песчаные частицы в них почти отсутствуют. В лучших сортах бентонитовых глин месторождений Огланлы, Азкамар, Дарбаза и других содержание тонкодисперсных частиц размером <0,001 мм достигает 61—81%. На отдельных месторождениях — Ходжакульском, Бувакском, Та-

бакчинском, Шар-Шар и Ханабадском — бентонитовые глины содержат дисперсные частицы от 3,4 до 16,7%.

Комплексными исследованиями минерального состава бентонитовых глин (Закиров, 1966 г.), проведенными на месторождениях Азкамарском, Каттакурганском и группе месторождений Приташкентского района, было установлено, что они состоят в основном из глинистых минералов — монтмориллонита, бейделлита с примесью гидрослюды, каолинита и др. Эти исследования дали возможность определить происхождение глин как продукта изменения слоистых минералов коры выветривания путем переотложения их и диагенетических преобразований.

М. С. Галиев по результатам комплексного изучения вещественного состава среди исследованных бентонитовых глин выделил два основных минеральных типа: первый представлен монтмориллонитовыми глинами. К этому типу относятся бентониты Кынгракского, сузакских слоев — Дарбазинского, Джилгинского и Чардаринского месторождений; ко второму типу, представленному неупорядоченными смешанно-слоистыми гидрослюдисто-монтмориллонитовыми образованиями, относятся глины ханабадских слоев Дарбазинского, верхней чанакской под-свиты Чардаринского и Чимкентского месторождений.

По данным химических анализов бентонитовых глин 44 месторождений установлено, что глины этих месторождений близки друг другу. Содержание важнейших окислов в них изменяется в пределах (в %):  $\text{SiO}_2$  44,58—77;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9,8—24,03;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,01—7,60;  $\text{CaO}$  0—14,62;  $\text{MgO}$  1,28—5,96;  $\text{K}_2\text{O}$  0,05—4,82;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,26—3,11;  $\text{SO}_3$  0—2,87. Повышенное содержание в глинах  $\text{SO}_3$  обусловлено присутствием гипса.

### Производство кирпича

С 1939 г. в Средней Азии спорадически ведутся керамико-технологические исследования по применению бентонитовых глин в качестве пластификаторной добавки к лёссовым породам для производства кровельной черепицы и строительного кирпича. Установлено, что механическая прочность изделий при добавке 10—30% глин увеличивается в 1,5—2,0 раза (табл. 25).

Анализ большого количества накопившегося материала по 1363 технологическим испытаниям проб лёссовых пород месторождений Средней Азии позволил установить зависимость механической прочности от гранулометрического состава. В зависимости от однородности лёссовых пород и количественного соотношения в них песчаных, пылеватых, иловатых и глинистых частиц, а также минерального состава может быть получен кирпич с различной механической прочностью от низкой марки «50» до высокой «150» по ГОСТ 530—54.

Из неоднородных лёссовых пород с неблагоприятным соотношением в них фракций частиц может быть получен кирпич низкой марки. Чтобы получить благоприятные соотношения фракций, подбирают необходимую добавку бентонитовых глин к лёссовым породам.

В лёссовых породах содержание пылеватой фракции (0,25—0,01 мм) составляет 53,7—55,2%, иловатой фракции (0,01—0,005 мм) 28,8—32,4% и глинистой (<0,005 мм) 8,0—10,8%. При добавке 20% бентонитовой глины смесь лёссовой породы с глиной приобретает следующий гранулометрический состав (в %): пылеватая фракция 40,8—44,3, иловатая 39,2—41,2 и глинистая 12,0—13,2. Таким образом, в гранулометрическом составе количественное содержание фракций изменилось: уменьшилось пылеватой на 10—11%, увеличились иловатая на 9—10 и глинистая — на 3,4—4,0%. Такое соотношение фракций оказалось благоприятным для увеличения пластичности шихты, механической прочности образца сырца на сжатие с 41,8—57,4 до 70,4—94,5 кг/см<sup>2</sup> и обожженного образца (при температуре 1000°) с 95,6—421,7 до 347,2 кг/см<sup>2</sup> (см. табл. 25).

Физико-механические свойства образцов, отформованных из лёссовых пород без добавки и с добавкой бентонитовых глин

| Месторождение бентонитовых глин и лёссовых пород | Состав шихты, % |                | Температура обжига, °С |   |                   |   |
|--|-----------------|----------------|------------------------|---|-------------------|---|
|  | бентонита       | лёссовых пород | 960                    |   | 1000              |   |
|  |                 |                | водопоглощение, %      | прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup> | водопоглощение, % | прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup> |
| Кзылкийское (Киргизская ССР)                     | 30              | 70             | 26,5 <sup>2</sup>      | 123,0                                   | 14,8              | 190,0                                   |
|  |                 |                | 19,8                   | 290,0                                   | 14,8              | 387,0                                   |
| Шурабское (Таджикская ССР)                       | 20              | 80             | 18,0—22,8              | 160—257                                 | 15,5—19,1         | 259,4—421,7                             |
|  |                 |                | 17,5—19,9              | 296—396                                 | 14,6—15,7         | 422,0—637,2                             |
| Миндонасское* (Таджикская ССР)                   | 25              | 75             | —                      | —                                       | 20,0              | 95,6                                    |
|  |                 |                | 19,8                   | 202,7                                   | 18,4              | 262,6                                   |
| Келесское (Казахская ССР)                        | 20              | 80             | —                      | —                                       | 25,1              | 280,0**                                 |
|  |                 |                | —                      | —                                       | 20,9              | 347,2                                   |
| То же  | 20              | 80             | 25,3                   | 192,0                                   | 25,8              | 248,0                                   |
|  |                 |                | 21,9                   | 355,0                                   | 22,1              | 385,0                                   |
| Дарбазинское (Казахская ССР)                     | 20              | 80             | 25,3                   | 192,0                                   | 25,8              | 248,0                                   |
|  |                 |                | 21,0                   | 303,0                                   | 22,2              | 411,0                                   |

Примечания: 1. По данным А. М. Пилюсова (1939), А. И. Стравчинского (1958), Л. М. Ботвиной (1961), Л. Х. Фрицлер (1963), Ф. Х. Таджиева (1961). 2. В числителе — без добавки, в знаменателе — с добавкой бентонита.

\* Наименование месторождений лёссовых пород соответствует наименованию месторождений бентонитов, кроме Миндонасского, где изучались лёссовые породы Пенджикентского месторождения.

\*\* Обжиг произведен при температуре 1050°С.

Химический состав сырья и шихты отличается мало (табл. 26), тогда как гранулометрический состав имеет резкое различие. Можно лишь отметить уменьшение содержания в шихте карбоната кальция, что повышает температуру ее спекания.

В результате исследований последних лет установлено, что лучшую шихту — смесь глины с лёссовой породой для обыкновенного строительного кирпича можно составить, применяя бентонитовый порошок

Таблица 26

Химический состав лёссовых пород, бентонитовых глин и их смесей по Шурабским месторождениям

| Порода  | Содержание компонентов, % |        |                  |                  |                                |                                |      |     |                                    |                 |                 |
|---|---------------------------|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|------------------------------------|-----------------|-----------------|
|   | H <sub>2</sub> O при 105° | П.п.л. | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO | Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> |
| Лёссовая . . . . .                                  | 1,5                       | 15,3   | 48,6             | 0,4              | 11,4                           | 4,7                            | 14,6 | 3,1 | 2,0                                | 0,1             | 10,5            |
| Бентонитовая глина . . . . .                        | 2,0                       | 6,9    | 68,4             | 0,5              | 13,7                           | 5,8                            | 0,8  | 0,4 | 2,4                                | 0,4             | 0,3             |
| Смесь лёссовой породы (80%) и глины (20%) . . . . . | 1,7                       | 13,9   | 51,6             | 0,6              | 10,7                           | 5,9                            | 11,6 | 3,2 | 2,0                                | 0,2             | 8,9             |
| Лёссовая . . . . .                                  | 1,3                       | 14,6   | 50,2             | 0,4              | 11,8                           | 4,9                            | 12,7 | 3,2 | 1,9                                | 0,1             | 10,0            |
| Бентонитовая глина . . . . .                        | 2,0                       | 6,9    | 68,4             | 0,5              | 13,7                           | 5,8                            | 0,8  | 0,4 | 2,4                                | 0,4             | 0,3             |
| Смесь лёссовой породы (80%) и глины (20%) . . . . . | 1,1                       | 12,7   | 53,9             | 0,6              | 10,8                           | 6,4                            | 10,4 | 2,8 | 2,0                                | 0,2             | 8,4             |

в количестве 10—20%. При этом сырье приобретает высокую пластичность, кирпич легко формируется и механическая прочность его при обжиге увеличивается почти в два раза. Применение бентонитового порошка в производстве кирпича снизит процент брака и повысит его прочность.

До сих пор изложенные положительные результаты этих исследований в Средней Азии не имели практического применения ввиду отсутствия специального помольного оборудования на кирпичных заводах для глин и невозможности создания равномерного смешения их с основным сырьем — лёссовой породой.

В 1972—1975 гг. проектируется строительство трех заводов по производству бентонитовых порошков в городах Ташкенте, Бухаре и Нукусе. Эти мероприятия позволят создать крупную централизованную базу снабжения бентонитовыми порошками заводов строительной индустрии и других отраслей народного хозяйства.

### Производство керамзита

Темпы развития производства легковесных строительных материалов в Средней Азии небольшие. Керамзит в строительстве применяется в очень большом количестве. На территории Средней Азии были исследованы для производства керамзита бентонитовые глины 18 месторождений. Результаты лабораторных испытаний глин на керамзит приведены в табл. 27.

Как видно из приведенных данных, глины вспучиваются при температурах 1130—1220° и коэффициент вспучивания колеблется от 2,0 до 4,96. Объемный вес насыпного керамзитового гравия и песка составляет 304—990 кг/м<sup>3</sup>. В большинстве случаев полученный керамзит отвечает требованиям ГОСТ 9759—61 к маркам «300»—«700».

Исследованиями была также установлена возможность изготовления керамзитобетона из керамзитового щебня, песка и портланд-цемента. Для получения высокопрочного морозостойкого бетона марки «200» расход цемента составляет 500 кг, а марки «300» — 700 кг на 1 м<sup>3</sup> бетонной смеси.

Из керамзитового щебня крупностью 20—40 мм и портланд-цемента можно изготовить теплоизоляционный керамзитобетон прочностью 12—15 кг/см<sup>2</sup> с объемным весом 800 кг/м<sup>3</sup>. Расход цемента для этого бетона составит 180 кг/м<sup>3</sup>.

Для промышленного и жилищного строительства могут быть получены строительные детали: крупные наружные стеновые панели, блоки, перегородочные панели и перекрытия, керамзитовые утеплители для панелей и др. Для производства блоков и керамзитобетонных панелей расход цемента марки «400» составляет 270—300 кг на 1 м<sup>3</sup>. С целью увеличения механической прочности блоки при изготовлении подвергаются вибрированию. Полученные бетонные изделия имеют объемный вес 1400—1500 кг/м<sup>3</sup>, механическую прочность на сжатие 75—100 кг/см<sup>2</sup>, на изгиб 28,8 кг/см<sup>2</sup> и на растяжение 10,9 кг/см<sup>2</sup>.

Применение легковесных строительных материалов позволит широко внедрить индустриальное домостроение и повысить сейсмостойкость сооружений.

Действующие керамзитовые заводы на территории Средней Азии обеспечены сырьевыми базами бентонитовых глин.

Для новых проектируемых керамзитовых заводов подготовлены следующие разведанные месторождения бентонитовых глин: в Южной Киргизии — Наукатское, в Кашкадарьинской области Узбекской ССР — Кунгуртауское и в Туркмении — Дарганатинское (Данишерское). Большие перспективы бентонитовосности районов Средней Азии позволяют значительно расширить сырьевую базу и увеличить производство ке-

## Физико-механические свойства глин и керамзита

| Месторождение                       | Естественная влажность, % | Объемный вес глины, т/м <sup>3</sup> | Температура вспучивания, градусы | Коэффициент вспучивания в естественном виде | Объемный вес насыпного керамзита, кг/м <sup>3</sup> | Механическая прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup> | Марка керамзита по ГОСТ |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|---|--|-------------------------|
| <i>Киргизская ССР</i>               |                           |                                      |                                  |   |   |  |                         |
| Наукатское                          | 17,0—18,0                 | 1,92                                 | 1200                             | 2,0   | 550   | —  | 450, 500, 600           |
| <i>Казахская ССР</i>                |                           |                                      |                                  |   |   |  |                         |
| Дарбазинское                        | 21,3—29,9                 | 1,81                                 | 1100—1200                        | 2,5—3,3                                     | 361—894   | 14—30  | 500—700                 |
| Кынгракское                         | —                         | 1,90                                 | 1000—1170                        | —   | 290—870   | 18,0—51,6  | 400—700                 |
| <i>Узбекская ССР</i>                |                           |                                      |                                  |   |   |  |                         |
| Гузанское                           | —                         | —                                    | 1130—1160                        | —   | 470—660   | —  | 500—700                 |
| Каттакурганское (участок Рабинджан) | —                         | —                                    | 1170—1220                        | 2,03—3,89                                   | 510—850   | 30—87  | 400—500                 |
| Азкамарское                         | 22,4—27,6                 | 1,99                                 | 1130—1160                        | 2,6—4,9                                     | 620—880   | 66—121   | 300—1000                |
| <i>Таджикская ССР</i>               |                           |                                      |                                  |   |   |  |                         |
| Ханабадское                         | —                         | —                                    | 1130—1160                        | —   | 650   | —  | 700                     |
| Миндонаское                         | —                         | —                                    | 1050—1100                        | 2,9—5,2                                     | 300—550   | —  | 350—600                 |
| Хурмимайкотинское                   | —                         | —                                    | 1050—1200                        | 3,0—6,0                                     | 310—600   | —  | 350—600                 |
| Дангаринское                        | —                         | —                                    | 1100—1220                        | 1,88—4,65                                   | 410—990   | —  | 500—1000                |
| Рахатинское                         | —                         | —                                    | 1050—1180                        | 3,33—4,90                                   | 304—490   | —  | 350—500                 |
| Хочильерское                        | —                         | —                                    | 1100—1150                        | 2,29—4,96                                   | 370—830   | —  | 400—800                 |
| Гуру-Фатминское                     | —                         | —                                    | 1100—1200                        | 2,9—7,1                                     | 300—830   | —  | 350—800                 |
| Каратагское                         | —                         | —                                    | 950—1100                         | 2,2—5,9                                     | 380—860   | —  | 400—800                 |
| Шеркендское                         | —                         | —                                    | 1050—1180                        | 3,37—6,80                                   | 340—720   | —  | 350—600                 |
| Орджоникидзе-абдское                | —                         | —                                    | 1050—1200                        | 2,35—5,70                                   | 410—840   | —  | 500—800                 |
| Тюляназарское                       | —                         | —                                    | 1120—1200                        | 1,85—3,95                                   | 480—770   | —  | 500—600                 |
| <i>Туркменская ССР</i>              |                           |                                      |                                  |   |   |  |                         |
| Данишерское (Дарганатинское)        | —                         | —                                    | —                                | —   | 222—378   | 11,3—15,0  | 300—400                 |

рамзита для удовлетворения возрастающих запросов строительной индустрии.

Число промышленных предприятий Средней Азии, потребляющих бентонитовые глины, к 1975 намного увеличится и для них должны быть подготовлены соответствующие сырьевые базы с благоприятными технико-экономическими условиями эксплуатации.

В результате проведенных многолетних исследований по геологическому изучению территории Средней Азии были установлены выходы бентонитовых глин значительной мощности в третичных и меловых отложениях на большой площади. По имеющимся материалам на этой площади зарегистрировано 254 месторождения и проявления бентонитовых глин, в том числе: промышленных 24, перспективных 83 и проявлений 147.

Глины представлены двумя разновидностями: щелочными и щелочноземельными. Щелочные незначительно распространены по пло-

щади и имеют небольшую мощность (0,15—0,60 м). Щелочноземельные распространены на огромной территории и мощность их колеблется от 1,8 до 30 м.

Выполненными технологическими исследованиями щелочноземельных бентонитовых глин на ряде месторождений выяснена возможность их использования в различных отраслях народного хозяйства. Результаты этих исследований позволяют заключить, что в республиках Средней Азии имеются реальные возможности подготовить крупную бентонитовую минеральную сырьевую базу для развивающейся промышленности и сельского хозяйства.

Первоочередными перспективными площадями для постановки поисково-разведочных работ на бентонитовые глины, по нашему мнению, являются: в Туркмении — в предгорьях Копет-Дага между железнодорожными станциями Кодж, Бама, Аннау и Арчман; в Узбекистане — в южной Фергане вблизи населенных пунктов Риштан и Чангырташ; в долине р. Сурхандарья в горах Хаудаг и Ширабад; в Кызыл-Кумах на периферических частях гор Букантау, Ауминзатау и Тамдытау; в южной Киргизии — в восточной части Ферганской долины вблизи населенных пунктов Варзык, Чангырташ; в Таджикистане — в верховьях р. Лячоб вблизи г. Душанбе.

Для улучшения качества кирпича — увеличения его механической прочности почти в два раза необходимо на кирпичных заводах применять 10—20% добавки к лёссовым породам бентонитового порошка. Учитывая это обстоятельство, следует увеличить производство этого порошка путем строительства новых предприятий.

Темпы развития производства легковесных строительных материалов в Средней Азии небольшие, керамзит в строительстве применяется в очень незначительном количестве. Необходимо увеличить число строящихся керамзитовых предприятий и объем продукции с тем, чтобы постепенно переходить с применения тяжелого галечникового заполнителя в бетоне на легкий керамзит.

### СЫРЬЕВАЯ БАЗА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ТУРКМЕНИИ И ЕЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Разработка бентонитовых глин Туркмении началась в 1934 г., когда А. В. Дановым было установлено промышленное значение Огланлинского месторождения. Несмотря на большие перспективы выявления бентонитов, их сырьевая база в республике пока еще ограничена Огланлинским месторождением. Проведенное за последнее время изучение глинистых пород, связанное в основном с поисками и разведкой месторождений строительных материалов, а также с общей оценкой литолого-минералогического состава глин с целью определения их возможного промышленного использования, показало, что монтмориллонитовые глины широко распространены в палеогеновых отложениях различных районов Туркмении. Наряду с этим получены сведения и о глинах другого минерального состава.

На Красноводском полуострове довольно широко распространены палеогеновые отложения, среди которых О. С. Вяловым (1956) установлены адсорбционные глины в виде тонких прослоев гильяби в «рыбных слоях» верхнего эоцена в урочище Кызылкуп. В 1956 г. подобные же слои установил А. И. Смолко в аналогичных отложениях у южного подножия Кюрьян-Кюре между колодцами Янгаджа и Джанаурпа (Смолко, 1961).

Широко распространены глины в разрезе палеогена юго-восточного окончания Туаркырского поднятия и в бортах впадины Карашор.

Эти глины детально не изучены, однако сходство условий образования и литологическое подобие глинам палеогеновых отложений Краснодарского полуострова и Большого Балхана, где присутствуют прослой адсорбентов, позволяют считать и эти глины объектом поисковых работ.

Мощной толщей (2478 м) преимущественно глинистых пород представлен почти весь палеоген Западного Копет-Дага. Наиболее широко развиты глины в среднем (обойская свита — 263 м) и верхнем (эзетская — до 103 м и кендерлинская — до 1010 м свиты) эоцене.

В отложениях обойской свиты наблюдается следующее распределение глинистых минералов: в центральной и южной частях Западного Копет-Дага (Уйля и Кулмач) глинистое вещество состоит из монтмориллонита, значительной примеси каолинита и небольшого включения гидрослюда. В верхах свиты повсеместно проходят многочисленные прослой пепловых монтмориллонитовых глин — гильяби. М. П. Сукачевой, А. Н. Шаховой и М. Г. Захаровой (1961) в образцах гильяби из разрезов Уйля и Кулмач обнаружены «комковатые агрегаты чешуек монтмориллонита с острыми шиповидными выступами, являющимися очень характерным признаком монтмориллонитовых пепловых глин».

Породообразующими минералами в глинах эзетской свиты являются монтмориллонит, гидрослюда и примеси каолинита, распределенные по площади рассматриваемого региона неравномерно.

Минеральный состав глин кендерлинской свиты характеризуется более высоким по сравнению с глинами эзетской свиты содержанием монтмориллонита. Причем в направлении с севера на юг района в отложениях свиты содержание монтмориллонита увеличивается, гидрослюда — уменьшается.

Следует отметить, что несмотря на широкое распространение глин в Западном Копет-Даге, детальное изучение вещественного состава и технологических свойств, определение области их применения не проводилось. Можно предположить, что материнское вещество этих глин — вулканический пепел транспортировался воздушным путем. Такие же прослой вулканического пепла отмечаются и во всех ярусах плиоцена на обширной территории Большого Балхана и Малого Кавказа, Шемахинского района, Западного Азербайджана, Восточной Грузии, п-ова Челекен, Прибалханском районе, Заунгузских Каракумах и других пунктах Туркмении (Ази-Заде, Ромко, 1956; Мерабишвили, 1962). В частности, происхождение Огланлинского месторождения бентонитовых глин связано обычно с изменением (гальмиролизом) в морских условиях вулканических пеплов.

В пределах Центрального Копет-Дага известны Калининское и Бахарденское месторождения бентонитоподобных глин, детально изученных в качестве строительных материалов. Калининское месторождение сложено светло-серыми и зеленовато-серыми глинами средне- и верхнеэоценового возраста, характеризующимися крутым падением пластов (80—90°). Глины тонкодисперсные, высокопластичные, по химическому составу почти однородные. Из глинистых минералов в них преобладает монтмориллонит, однако встречаются редкие прослой с высоким содержанием гидрослюда и бейделлита.

Лабораторно-технологическими исследованиями установлена пригодность глин для приготовления буровых растворов, в цементной промышленности в качестве глинистого компонента для улучшения грануляционной способности и повышения прочностных свойств сырьевых смесей, а также при производстве легких заполнителей (керамзита).

Суммарная мощность глин порядка 660 м. Подсчитаны запасы по категориям С<sub>1</sub> и С<sub>2</sub> в объеме 10,7 млн. т, прогнозные — не ограничены.

Толщей серовато-зеленых глин раннеолигоценного (?) и позднеэоценового возрастов представлено Бахарденское месторождение. Мощ-

ность его около 280 м. По минеральному составу глинистая пачка (мощность 30 м) нижнего олигоцена характеризуется преобладающим содержанием гидрослюд, в то время как в эоценовых глинах основным породообразующим минералом является монтмориллонит.

Технологическими испытаниями установлена возможность применения глин для производства качественных легких заполнителей для керамзитобетон марок «75—200», буровых растворов и в цементном производстве для грануляции цементной шихты. Запасы, подсчитанные по категориям  $A+B+C_1$  и  $C_2$ , соответственно составляют 5,9 и 19,9 млн.  $m^3$ .

Морской палеоген Восточного Копет-Дага, представленный мощной глинистой толщей, был изучен С. П. Вальбе в 1959—1962 гг. при геологической съемке. В результате этих работ в верхах верхнего эоцена (махмальская свита) выделена толща бентонитоподобных глин монтмориллонитового состава, которые были рекомендованы для постановки поисково-разведочных работ с целью установления их народнохозяйственного значения (Вальбе, 1961).

Детальное исследование этих глин проводилось М. Н. Певцовым в 1963—1967 гг. При этом определена пригодность изучаемых глин для производства изделий грубой керамики, глинистых буровых растворов и для литейного производства как бентониты марки Б—3. Запасы подсчитаны в объеме 25,4 млн. т по  $C_1$  и 5,4 по  $C_2$ , прогнозные не ограничены. Мощность бентонитоподобных глин колеблется от 487,4 (разрез «Красная сопка») до 634 м (урочище Ходжа-Булан). Залегание пород крутое, углы падения 45—80°.

Обширные выходы глин на территории Бадхыз-Кушкинского района в основном приурочены к сузакским слоям (нижний эоцен) и связаны с дислоцированной зоной палеогеновых отложений. Глины зеленовато-серые, плотные, слоистые с раковистым изломом, в них присутствуют растительные остатки и чешуи рыб. Слагают они кровлю сузакских слоев. Мощность около 100 м. Глины мономинеральные. Почти вся толща глин состоит из гидрослюд, исключение составляют лишь отдельные небольшие прослои в районе пос. Кушка и кол. Акар-Чешме (Западный Бадхыз), где глинистые минералы представлены бейделлитом и бейделлитизированными гидрослюдами. Технологические свойства и возможная область их применения не изучены. В процессе буровых работ в районе глины широко применялись для приготовления бурового раствора. Запасы их не ограничены, по прогнозным подсчетам составляют несколько сотен миллионов кубических метров.

В разрезе эоценовых отложений Гаурдак-Кугитангского района в сузакских и алайских слоях преобладает толща глинистых пород, среди которых в 1960 г. Н. Н. Камышевым отмечена пачка бентонитовых глин мощностью до 13 м (сузакские слои). Если глины в целом всего эоцена здесь в минералогическом отношении гидрослюдистые, то бентонитовые глины монтмориллонитовые.

По левобережью р. Амударьи имеются повсеместные выходы на дневную поверхность палеогеновых отложений, представленных глинистым комплексом верхнего эоцена. Глины зеленые, зеленовато-серые, слоистые, с редкими чешуями рыб, высокопластичные. Мощность до 100 м. К этому комплексу приурочены разведанные в 1967 г. И. И. Пархоменко Данишерское и Дарганатинское месторождения монтмориллонитовых глин, которые пригодны для производства керамзитового графия с насыпным объемным весом 352—378  $kg/cm^3$ , а также могут быть использованы в качестве низкосортных адсорбентов. Объем утвержденных промышленных запасов более 14 млн.  $m^3$ , прогнозных — более 400 млн.  $m^3$  при вскрытой мощности полезного ископаемого 50 м.

Однако, как уже было сказано выше, несмотря на значительные перспективы и большие результаты, достигнутые в изучении глин

Туркмении, все промышленные запасы бентонитов ограничены пока Огланлинским месторождением. В связи с тем что за последние годы получены новые интересные данные о геологическом строении этого месторождения, мало известные широкому кругу геологов, ниже приводится описание месторождения, составленное с учетом новейших данных. Огланлинское месторождение приурочено к северному склону Кошагырской гряды, являющейся наряду с Огланлинской (Коша-Сейра-Порсух) грядой частью горной системы Большого Балхана. Бентонитовые глины Огланлинского месторождения были давно известны местному населению, применявшему их для различных хозяйственных целей: обезжиривания шерсти, очистки масла и др.

Первые краткие сведения об Огланлинском месторождении имеются в работах В. В. Гартнера (1922 г.), А. П. Еськова (1972 г.), А. С. Телетова (1928), Л. А. Никитюк (1932). Детально изучил это месторождение в 1932—1934 гг. А. В. Данов, который составил сравнительное полное геологическое описание месторождения и дал качественную характеристику бентонитов, определив тем самым промышленное значение месторождения. После его работ в конце 1934 г. началась плановая эксплуатация месторождения.

Впоследствии на месторождении неоднократно проводились поисково-разведочные работы: С. П. Шоболовым в 1936—1957 гг., В. В. Цыбышевым в 1940—1941 гг., П. В. Богдановым в 1949—1950 гг., М. Н. Певцовым, С. А. Сарояном и др. в 1956—1961 гг. Результаты исследований Огланлинского месторождения (1948), К. К. Машрыкова, К. В. Тиунова, М. А. Ткачук, М. Н. Певцова (1963), С. П. Шоболова (1958, 1959, 1964).

Месторождение представляет собой пластовую залежь, имеющую сложное строение. Для нее характерны невыдержанные мощность и элементы залегания. Пластовая залежь Огланлинского месторождения прослежена на 17 км по простиранию и до 100 м на отдельных участках по падению. Бентонитовые глины подстилаются глинистыми мергелями («нижними трепеловидными сланцами») и глинами среднего эоцена и перекрываются глинистыми мергелями («верхними трепеловидными сланцами») верхнего эоцена. Только в западной части месторождения в подошве продуктивной толщи отмечаются верхнепалеоценовые и четвертичные конгломераты. В восточной части месторождения на отдельных участках бентонитовые глины залегают непосредственно на нижнеэоценовых песчаниках кяризской свиты. По особенностям геологического строения на месторождении выделяются три участка: западный, средний<sup>1</sup> и восточный<sup>2</sup> (рис. 21).

На западном участке пласт бентонитовых глин простирается в северо-западном направлении (305—310°) и крутизна его 60—80°, залегание большей частью запрокинутое. Наибольшая мощность пласта бентонитовых глин достигает 22 м. Однако местами пласт полностью пережимается.

На северном участке падение пласта сначала крутое южное, а затем вертикальное, сменяющееся нормальным падением на север (60—70°). Угол падения с глубиной иногда выполаживается, становясь равным 30—40°. Мощность пласта полезного ископаемого колеблется в пределах 2—10 м, достигая максимального значения 26 м.

Восточная часть месторождения отличается большей сложностью строения пластовой залежи полезного ископаемого. Здесь на отдельных участках отмечается до трех пластов бентонитовых глин, из которых два верхних, имеющих сравнительно небольшую мощность, отделены от основного — нижнего пласта толщей известковистых глин и мерге-

<sup>1</sup> Соответствуют разведанные участки: Средний № 1, Средний № 2, Восточный № 1.

<sup>2</sup> Соответствует разведанный участок Восточный № 2.

лей. Падение залежи северо-восточное под углом 30—40°. Характерной особенностью этой части месторождения является более постоянная, не уменьшающаяся в отличие от западной части с глубиной мощность бентонитовых глин (13—15 м). В отдельных случаях мощность их достигает 30 м и более.

На месторождении отмечаются также микротектонические явления, выражающиеся во внутрислоевых подвижках по контакту. Уста-

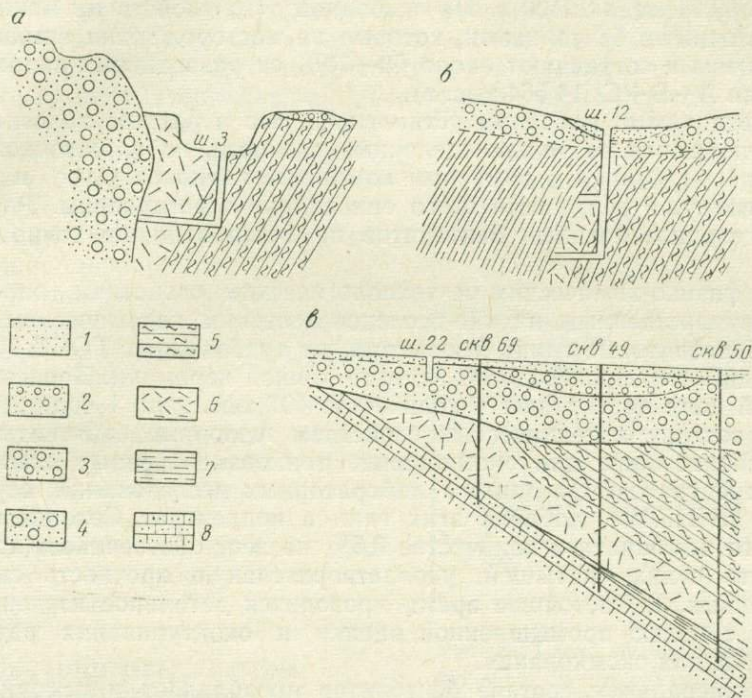


Рис. 21. Схематические геологические разрезы западной (а), средней (б) и восточной (в) частей Огланлинского месторождения

Отложения: 1 — верхнечетвертичные и современные пролювиальные; 2 — четвертичные пролювиальные; 3 — нижне- и среднечетвертичные пролювиальные; 4 — неогеновые пролювиальные; 5 — перекрывающие глинистые мергели («трепеловидные сланцы»); 6 — бентонитовые глины; 7 — подстилающие глинистые мергели («трепеловидные сланцы»); 8 — известковистые песчаники кызылской свиты

новлены поперечные и продольные разрывные нарушения, сопровождающиеся небольшими смещениями.

В настоящее время разрабатывается преимущественно восточная часть месторождения. Добыча производится карьерным способом, путем отработки отдельных уступов. Гидрогеологические условия месторождения характеризуются относительно глубоким залеганием грунтовых вод в гипсометрически повышенных западной и восточной частях месторождения. В средней части уровень подземных вод устанавливается почти у самой поверхности (1—5 м).

На Огланлинском месторождении макроскопически выделяются две разновидности глин, однако специальных работ по отдельному изучению их физико-химических и других свойств не проводилось. Первая разновидность — белые, молочно-белые, жирные на ощупь глины условно отнесены к бентонитовым; вторая — серые, темно-серые, известковистые породы с обилием остатков фауны — к бентонитоподобным. Визуально разновидности между собой трудно отличимы. Характерен постепенный переход одного типа в другой. Фациальное замещение происходит как по падению, так и по простиранию.

Анализ данных аналитических исследований, проведенных Кавказским институтом минерального сырья (КИМС) и НИИлитмаш, показывает, что для первой разности пород характерны сравнительно повышенное содержание в обменном комплексе щелочных катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  со значительным преобладанием первых, высокое содержание тонкодисперсной коллоидной фракции в природных глинах, превосходная набухаемость в воде, малый удельный вес водных суспензий, высокое бентонитовое число. Содержание катионов  $\text{Na}^+$  в них колеблется от 46,77 до 69,34 мг·экв/100 г. На основании этих свойств их можно считать щелочными бентонитами, которые на месторождении широко распространены и составляют около 60—70% от разведанных запасов (по категории А+В+С<sub>1</sub> 14 564 тыс. т).

Разведочными работами установлено, что в разрезе полезной толщи наблюдаются не только щелочные разности, но и щелочноземельные с преобладанием в обменном комплексе катионов  $\text{Ca}^{++}$  и  $\text{Mg}^{++}$ . По-видимому, в результате этого они сильно агрегированы. Распределение щелочноземельных бентонитов на месторождении точно не выявлено.

По физико-химическим и технологическим свойствам, определенным Государственным научно-исследовательским керамическим институтом, бентонитовые глины соответствуют требованиям ГОСТ 7032—54 и пригодны для производства изделий тонкой керамики. Запасы сырья для этой цели подсчитаны в количестве 407 тыс. т по 1 сорту.

По составу и техническим свойствам щелочные бентониты могут быть использованы для окомкования тонкоизмельченных железорудных концентратов. По данным лабораторных исследований, осуществленных НИИКМА, добавка этих глин в концентрат Соколовско-Сарбаевского комбината в количестве 0,5% по весу обеспечивает хорошую прочность сухих окатышей, удовлетворительную прочность сырых и обожженных. В настоящее время проводится детальное изучение бентонитов с целью промышленной оценки и оконтуривания разностей, пригодных для окомкования.

В минеральном составе бентонитов преобладает монтмориллонит, составляющий 65—70% и более от общей массы породы. В бентонитах также содержатся в виде более крупной кластической фракции полевые шпаты (санидин и плагиоклазы), биотит, мусковит, кварц, кристобалит, кальцит, гипс и др. Присутствуют также аморфный кремнезем, органические вещества и гидроокислы железа. В шлифах отмечаются следы реликтовой структуры и обломки вулканического стекла.

Огланлинские бентониты после активации кислотами могут быть использованы для очистки продуктов переработки нефти (крекинг-бензина, керосина, смазочных масел). Их применяют также для очистки трансформаторных и растительных масел, вазелина. Отбеливающая способность (активность) глин связывается с наличием в их составе свободной кремнекислоты (аморфная коллоидальная форма), а также с дисперсностью, общей величиной поверхности частиц и структурой минерала.

Огланлинские бентониты с успехом применяются в литейном производстве, для изготовления фарфоровых шихт и буровых растворов. Они обладают высокой клейкостью, коллоидальностью или гелеобразующей способностью (бентонитовое число). Наивысшая клейкость огланлинского бентонита равна 1,68 кг/см<sup>2</sup> при влажности 30%.

Бентонитовое число огланлинских бентонитов (70% образцов) имеет значение 80—98% и лишь у небольшого количества проб оно более низкое, но не ниже 50%. Пластичность, определенная по методу Аттерберга, составляет для Na-бентонита 36,8, что характеризует его как высокосортную пластичную глину первого класса. Бентониты отличаются высокой механической прочностью. Предел прочности на из-

лом образцов, высушенных при 70 и 100°, колеблется от 100 до 436 кг/см<sup>2</sup>, средняя механическая прочность составляет у большинства проб 250—300 кг/см<sup>2</sup>. Высокая механическая прочность доказывает возможность введения бентонитов как пластифицирующей добавки в состав фарфоровых масс в количестве до 4%.

Бентонитовые глины Огланлинского месторождения широко применяются для приготовления глинистых буровых растворов. К числу других областей применения огланлинских бентонитов можно отнести применение их в качестве плавня вместо полевого шпата при составлении шихты для получения фарфора, в качестве наполнителей в бумажной и резиновой промышленности, в виноделии для оклейки всевозможных виноматериалов, в производстве ядохимикатов, медицинских препаратов и др.

В заключение следует сказать, что для улучшения использования и увеличения сырьевой базы бентонитовых глин Туркмении необходимы следующие мероприятия.

1. Детальное изучение глинистых пород республики с целью определения возможности их промышленного использования.

2. Введение селективной разработки полезных ископаемых на Огланлинском месторождении с целью отделения щелочных бентонитов от щелочноземельных.

3. Строительство на базе Огланлинского месторождения завода бентопоорошков.

### БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ

Первое месторождение бентонитовых глин было открыто в Красноярском крае в 1907 г. около деревни Подсиней и названо Гризоровским (в честь первооткрывателя). Позднее месторождение стало называться Подсиньское. В 1910 г. в Петроградской химической лаборатории были сделаны анализы подсиньской глины, а в Московском теплотехническом институте определена адсорбционная способность глин, которая при очистке нефти оказалась близкой к американскому флоридину.

В небольшом количестве подсиньские глины вывозились на Абаканский железодобывающий и Юлинский медеплавильный заводы в качестве формовочного сырья и на Минусинскую фарфоровую фабрику для изготовления различной посуды.

Разведка месторождения впервые проведена в 1931 г. партией Западно-Сибирского геологоразведочного треста. Запасы сульфатных глин по сумме категорий В+С<sub>1</sub> в количестве 1196 тыс. т были поставлены на баланс в 1932 г. и до недавнего времени фигурировали как единственные в Красноярском крае.

В настоящее время в крае известно 7 месторождений бентонитовых глин с разной степенью разведанности (рис. 22) и свыше 20 проявлений монтмориллонитовых глин, изученных по единичным пробам. По условиям залегания и генезису эти месторождения можно подразделить на два генетических типа. Первый тип связан с изменением пирокластических пород нижнего карбона Минусинского прогиба и Ры-

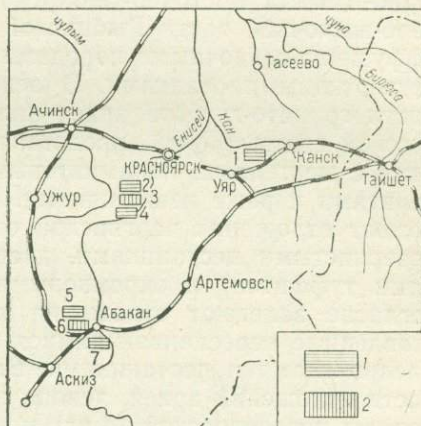


Рис. 22. Схема расположения месторождений бентонитовых глин на юге Красноярского края

Генетические типы месторождений: 1 — элювиальные (аутигенные); 2 — переотложенные (терригенные). Месторождения: 1 — Камалинское, 2 — Пешенское, 3 — Мало-Сырское, 4 — Балахтинское, 5 — «10-й Хутор», 6 — Черногорское, 7 — Подсиньское

бинской впадины. По классификации Г. А. Мачабели его можно отнести к аутигенному типу; по классификации Н. В. Кирсанова — к вулканогенно-осадочному. Месторождения второго типа (по Г. А. Мачабели — терригенные; по Н. В. Кирсанову — переотложенные за счет вулканогенно-осадочных пород) связаны с отложениями опресненных лагун. При этом размыву и переотложению подвергался разнообразный материал: продукты кор выветривания магматических, метаморфических и осадочных пород. Это в известной степени определило и минеральный состав глин. Ниже приведена краткая характеристика месторождений бентонитовых глин.

### Месторождения первого типа

Камалинское месторождение расположено севернее станции Ново-Камала Восточно-Сибирской железной дороги. Приурочено к северо-восточной части Рыбинской впадины, выполненной осадочными и эффузивно-осадочными породами девона, карбона и юры, перекрытыми четвертичными осадками. В основании разреза на размывтой поверхности гранито-гнейсов архея залегают красноцветные отложения кунгусской свиты ( $D_3kn$ ), представленные алевролитами, переслаивающимися с мергелями, полимиктовыми известковистыми песчаниками, гравелитами и реже известняками. Выше с постепенными переходами залегают отложения чаргинской свиты ( $D_3-C_1\text{чг}$ ), представленные разнотернистыми песчаниками, алевролитами (с маломощными прослойками туффитов) и окремнелыми известняками. На чаргинской свите согласно залегают отложения красногорьевской свиты ( $C_1kr$ ), представленные переслаивающимися аргиллитами, бентонитовыми глинами, алевролитами и песчаниками. Выше по разрезу, на размывтой поверхности отложений архея, девона и карбона залегают песчано-глинистые породы переясловской ( $J_1pr$ ) и камалинской ( $J_2km$ ) свит. Все описанные отложения перекрыты покровными элювиально-делювиальными суглинками.

В средней продуктивной пачке красногорьевской свиты среди песчано-глинистых пород общей мощностью 20—25 м на глубине от 1,0 до 10,0 м (на участке разведки) залегают 4—5 пластов бентонитовых глин мощностью от 0,9 до 9,0 м и суммарной мощностью от 3 до 20 м. Выделяются две литологические разности бентонитовых глин: чистые восковидные (мощностью 0,2—6,0 м) и в разной степени запесоченные (мощностью 0,5—8,0 м). Макроскопически они представляют собой породы светло-серого, лилового и желтоватого цвета.

Восковидные разности бентонитовых глин залегают среди запесоченных в виде отдельных пластов и линз, достигая наибольшей мощности в северо-западной части месторождения. В естественном виде глины сильно агрегированы, содержание коллоидной фракции с размером частиц менее 1,5 м составляет 15—20%. После обработки глин пирофосфатом натрия выход коллоидной фракции увеличивается до 80—96%.

Многочисленными петрографическими, электронномикроскопическими, термическими и рентгеноструктурными анализами, проведенными институтами КИМС, НИИСтройкерамика, Казанским геологическим и лабораториями Западно-Сибирского и Красноярского геологических управлений, установлено, что камалинские глины сложены преимущественно монтмориллонитом (60—90%) с небольшой примесью гидрослюд. Реже встречаются в качестве примесей галлуазит, бейделлит, палыгорскит и каолинит. Структура большинства изученных проб алевропелитовая (вторичная). Реликтовые структуры (пепловая, кристаллокластическая и литокластическая), частично затушеванные вторичными процессами, обнаружены в единичных шлифах.

Неглинистые минералы представлены кварцем (бипирамидальной формы), с кислым плагиоклазом (олигоклаз-альбитом) и калиевым полевым шпатом. Реже встречаются обломки эффузивных пород, вулканического стекла, глауконита, единичные зерна лейкоксенизированного рутила и сфена, апатита и турмалина. Из гипергенных минералов отмечается кальцит, хлорит и гидроокислы железа.

На кривых нагревания образцов камалинских глин (рис. 23) совершенно отчетливо фиксируются эндотермические эффекты монтмориллонита: самый большой при температуре от 130 до 180°, меньшие в интервале температур 600—700° и 850—900° с последующим экзотермическим эффектом при 960—1000°.

Рентгеноструктурным исследованиям подверглись тонкие фракции бентонитовых глин (0,001 мм). Они состоят из щелочноземельного высокогидратированного монтмориллонита с четким базальным рефлексом  $d_{(001)}$  от 14,5 до 16,0 Å в воздушносухом состоянии и от 17,0 до 18,5 Å — при насыщении глицерином или этиленгликолем.

На микрофотографиях (рис. 24) видно, что частицы монтмориллонита очень мелкие (0,1 мк), почти прозрачные для электронных лучей и имеют нечеткие расплывчатые контуры; часто образуют хлопьевидные агрегаты с линиями завихрений. Камалинские бентонитовые глины относятся к щелочноземельным разностям.

Содержание основных компонентов в природных глинах (в %):  $\text{SiO}_2$  56—60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13—14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,2—2,4;  $\text{FeO}$  0,2;  $\text{TiO}_2$  0,3—0,4;  $\text{P}_2\text{O}_5$  0,1—0,6;  $\text{MnO}$  0,05;  $\text{CaO}$  1,8—2,5;  $\text{MgO}$  2,5—3,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,2;  $\text{K}_2\text{O}$  1,2—2,0;  $\text{H}_2\text{O}$  (105°С) 9,0—12,0;  $\text{H}_2\text{O}$  (350°С) 15—16; п.п.п. 5—7. Огнеупорность глин 1210—1270°; число пластичности 30—40; удельная поверхность 400—520 м<sup>2</sup>/г; бентонитовое число в естественном состоянии 45—50, а после обработки кальцинированной содой (15%-ной) 80—85;

обменная емкость глины 60—110 мг-экв на 100 г, состав обменных катионов:  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  60—65,  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  36—45. На основании имеющихся данных можно сделать вывод, что камалинские монтмориллонитовые глины образовались в морской щелочной среде за счет кислых туфов и туффитов. На эффузивное образование первичных пород и их кислый состав указывают сохранившиеся (в отдельных образцах) реликтовые структуры, бипирамидальная форма кварцевых зерен, олигоклаз-альбитовый состав плагиоклазов и редкие обломочки вулканического стекла.

Процесс монтмориллонитизации пепловых частиц по ряду пепел → бейделлит → гидрослюды → смешаннослоистые → монтмориллонит (Ратеев, 1964), по-видимому, не полностью завершен. Это подтверждается присутствием в глинах гидрослюды и смешаннослоистых минералов.

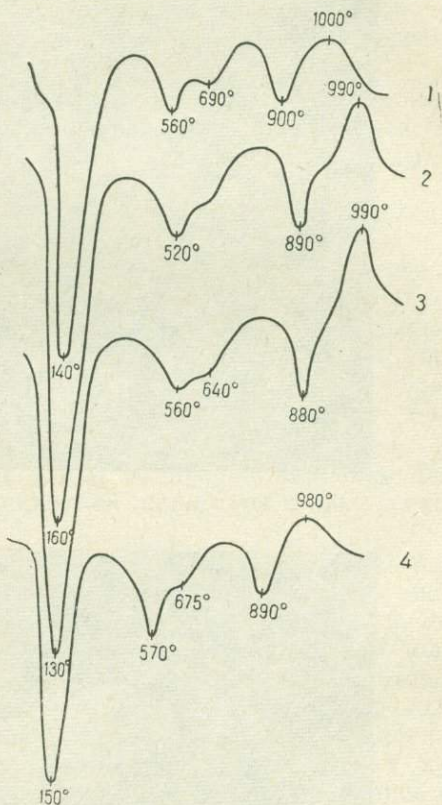


Рис. 23. Кривые нагревания бентонитовых глин Камалинского месторождения

Образцы: 1 — III-86/6; 2 — III-89/3; 3 — С-104/7; 4 — С-104/4

Каолинит, галлуазит и палыгорскит, вероятно, являются кластогенными минералами, поступавшими в область седиментации вместе с туфовым и терригенным (калиевые полевые шпаты, апатит, циркон, био-

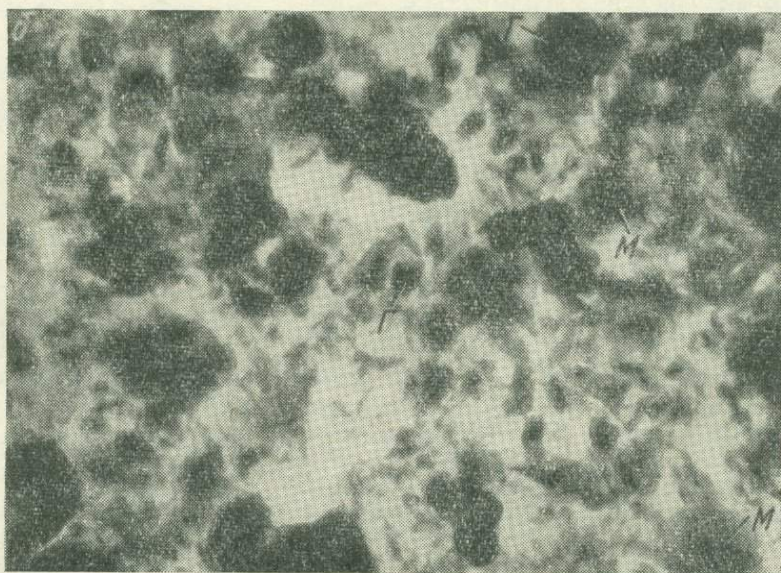
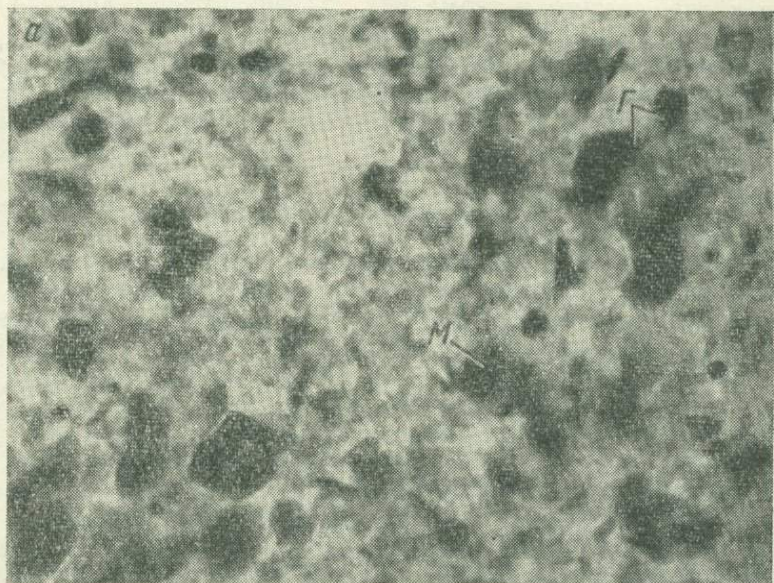


Рис. 24. Электронномикроскопические фотографии бентонитовых глин Камалинского месторождения

*a* — образец ПП-86/5, увеличение 22000 $\times$ ; *b* — образец ПП-89/4, увеличение 14500 $\times$  (М — монтмориллонит; Г — гидрослюда)

тит и отдельные зерна кварца) материалом (Зхус, 1966). Такой специфический комплекс глинистых минералов свидетельствует о сравнительно активном тектоническом режиме района в нижнем карбоне.

Технологическими испытаниями (около 40 проб), проведенными в институтах КИМС, Казанском геологическом, НИИЛИТМАШ,

ЦНИЛХИ, НИИКМА установлены возможные области использования камалинских глин.

1. Как высококачественные адсорбенты при очистке нефтепродуктов и растительных масел. Глины были подвергнуты испытанию как в естественном, так и в активированном виде при очистке остаточного масла азербайджанской и сураханской нефти и растительного соевого и хлопкового масел. В природном виде сорбционная способность камалинских глин не уступает сорбционной способности стандартного гумбрина, а восковидные разности превосходят гумбрин в 2—3 раза. После активации глины по сорбционной способности превосходят природный гумбрин в 3—8 раз.

2. Каталитическая активность активированных камалинских глин определялась в процессе крекинга газойлевой фракции грозненской нефти. Они имеют сравнительно высокий индекс активности — выход бензина к исходному газойлю составляет 30—36%.

3. Глины являются сырьем I сорта по ТУ—1968 для приготовления высококачественных глинистых буровых растворов. После добавления в глины 3—5% кальцинированной соды удельный вес раствора становится 1,04—1,06, а выход раствора из 1 т глины составляет 12—15 м<sup>3</sup>.

4. Камалинские глины являются формовочным глинистым сырьем I—II сортов 2 и 3 класса по ГОСТ 3226—65 (преобладают I сорт, 2 класс). Во влажном состоянии предел прочности стандартных образцов составляет 0,8—1,3 кг/см<sup>2</sup>, а в высушенном состоянии 2,0—5,0 кг/см<sup>2</sup>.

5. Активированные бентонитовые глины по предварительным данным пригодны для очистки экстракционной канифоли с получением канифоли I сорта.

6. По предварительному заключению НИИКМА камалинские бентонитовые глины не отвечают разработанным этим институтом временным техническим условиям на глины для железорудных окатышей. Это естественно, так как технические условия составлены институтом только применительно к щелочным бентонитам. Камалинские бентонитовые глины, как отмечалось выше, представляют собой типичные щелочоземельные разности. В 1968 г. проведены технологические исследования двух проб камалинских бентонитов как упрочняющей добавки при окомковании железорудных концентратов. Окатыши готовились из коршуновских и криворожских железорудных концентратов. Крупность окатышей  $14 \pm 2$  мм; время окатыwania 10 мин. При сравнении результатов за эталон принимались огланлинские щелочные бентонитовые глины, применяемые отечественной промышленностью при производстве окатышей. Глины испытывались в измельченном состоянии до содержания фракции менее 0,074 мм — 75—80%.

Термостойкость (максимальная температура, при которой окатыши не разрушаются) окатышей с добавлением камалинских бентонитовых глин в шихту: 0,5% составляла 600° С; 1,0 — 580° С; 1,5 — 560° С; то же, с добавлением огланлинских бентонитовых глин 0,5 — 520° С; 1,0 — 480° С; 1,5 — 460° С.

Пригодность камалинских бентонитовых глин для получения железорудных окатышей установлена в КИМС лабораторно-технологическими испытаниями. Исходным сырьем служил флотационный концентрат из Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината. Окатыши готовились ручной формовкой с дальнейшей термической обработкой. Размер окатышей около 15 мм. Температура сушки окатышей 120—130°, а термообработки и обжига 1000—1050°. Испытания проводились с естественными грубоагрегированными глинами и после обработки их кальцинированной содой (для повышения выхода коллоидной фракции).

Показатели прочности окатышей из различных концентратов приведены в табл. 28. Полученные положительные результаты испытаний свидетельствуют о том, что камалинские щелочноземельные бентониты не уступают огланлинским щелочным бентонитам в отношении использования их для окомкования железорудных концентратов.

Разведанные запасы бентонитовых глин по Камалинскому месторождению составляют по категориям: С<sub>1</sub> 29,6 млн. т и С<sub>2</sub> 145,6 млн. т. Коэффициент вскрыши 0,3—0,5 м<sup>3</sup>/т.

Месторождение «10 Хутор» расположено западнее г. Черногорска. Пласт аргиллитоподобных бентонитовых глин средней мощностью 2,6 м залегает среди песчано-глинистых отложений подсиньской свиты нижнего карбона и прослежен по простиранию на 3800 м, а по падению — на 70 м. Угол падения пласта 6—10°.

Макроскопически аргиллитоподобные глины имеют зеленовато-серый цвет и раковистый излом. Глины полиминеральные и по данным термического анализа представлены преимущественно монтмориллонитом с примесью гидрослюда (рис. 25). Среднее содержание коллоидной фракции (частиц менее 1,5 мк) в природных глинах 9,27%, после обработки диспергентом 51—61%. Обменная емкость глин в мг-экв на 100 г глины 64—70; в том числе обменных катионов: Ca<sup>++</sup>+Mg<sup>++</sup> 55—60, Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup> 7—10.

Среднее содержание основных компонентов (в %): SiO<sub>2</sub> 60,9—64,6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16,0—17,8; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,4—3,8; CaO 0,7—3,0; MgO 2,4—3,0; SO<sub>3</sub> 0,03—0,62; TiO<sub>2</sub> 0,5—0,7; п. п. п. 7,6—9,6. Глины классифицируются как щелочноземельные бентонитовые.

По данным технологических испытаний, проведенных КИМС и лабораторией Красноярского геологического управления, установлена пригодность глин для приготовления глинистых буровых растворов (сырье III сорта по ТУ—1968; удельный вес раствора—1,1; выход раствора 5—7 м<sup>3</sup>/т), для очистки растительного подсолнечного масла (60% отбелки) и легкого турбинного масла (ско-

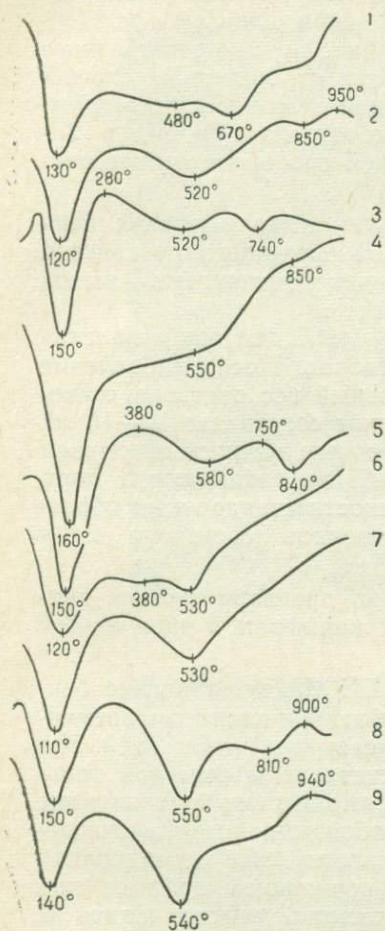


Рис. 25. Кривые нагревания бентонитовых глин некоторых месторождений юга Красноярского края.

Месторождения: «10 Хутор»: 1—проба из карьера; Пашенское: 2—скв. 48 (проба 1, интервал 17,4—20,1 м); 3—скв. 48 (проба 2, интервал 30,1—36,1 м); 4—скв. 52 (проба 10, интервал 41,2—43,2 м); Балахтинское: 5—канавка 2 (проба 1); Мало-Сырское: 6—скв. 117 (проба 8, интервал 21,3—25 м); 7—скв. 117 (проба 7, интервал 17,8—21,3 м); Подсиньское: 8—проба С-105; 9—проба С-107

рость деэмульсации 0,36 мин).

Запасы аргиллитоподобных бентонитовых глин утверждены ТКЗ в 1960 г. в количестве 1,234 млн. т, в том числе по категориям: А—0,131 млн. т, В—0,388 млн. т, С<sub>1</sub>—0,715 млн. т. На базе глин месторождения строится завод по производству глинопорошков для глубокого бурения годовой производительностью 35 тыс. т.

Показатели прочности железорудных окатышей из различных концентратов с добавлением камалинских и огланлинских бентонитовых глин

| Бентонитовые глины                                   | Состав шихты, % |                    | Сырые окатыши                         |                                |                                    |              | Сухие окатыши                         |                                |               |  |
|--|-----------------|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------|---------------------------------------|--------------------------------|---------------|--|
|  | концентрат      | бентонитовая глина | прочность на раздавливание, кг/окатыш | число сбрасываний с 0,4 м, раз | максимальная высота сбрасывания, м | влажность, % | прочность на раздавливание, кг/окатыш | максимальная высота падения, м | пористость, % |  |
| <i>Криворожский концентрат</i>                       |                 |                    |                                       |                                |                                    |              |                                       |                                |               |  |
| Камалинская  | 99,5            | 0,5                | 1,1                                   | 2                              | 0,55                               | 8,7          | 3,6                                   | 0,2                            | —             |  |
| "  | 99,0            | 1,0                | 1,3                                   | 3                              | 0,7                                | 9,0          | 5,5                                   | 0,3                            | —             |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 1,5                                   | 3                              | 0,8                                | 8,9          | 8,5                                   | 0,4                            | —             |  |
| Огланлинская   | 99,5            | 0,5                | 1,0                                   | 2                              | 0,5                                | 8,9          | 2,3                                   | 0,1                            | —             |  |
| "  | 99,0            | 1,0                | 1,3                                   | 2                              | 0,6                                | 9,4          | 2,8                                   | 0,2                            | —             |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 1,4                                   | 3                              | 0,7                                | 9,3          | 3,8                                   | 0,2                            | —             |  |
| <i>Коршуновский концентрат</i>                       |                 |                    |                                       |                                |                                    |              |                                       |                                |               |  |
| Камалинская  | 99,5            | 0,5                | 1,8                                   | 8                              | 0,9                                | 7,3          | 7,7                                   | 0,4                            | 28,3          |  |
| "  | 99,0            | 1,0                | 2,1                                   | 12                             | 1,2                                | 7,5          | 11,5                                  | 0,6                            | 27,0          |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 2,2                                   | 14                             | 1,5                                | 7,6          | 13,5                                  | 0,6                            | 25,1          |  |
| Огланлинская   | 99,5            | 0,5                | 1,9                                   | 4                              | 1,0                                | 7,3          | 10,0                                  | 0,3                            | 31,3          |  |
| "  | 99,0            | 1,0                | 2,1                                   | 5                              | 1,1                                | 7,8          | 12,5                                  | 0,4                            | 29,9          |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 2,2                                   | 8                              | 1,3                                | 8,0          | 16,0                                  | 0,6                            | 28,5          |  |
| <i>Соколовско-Сарбайский концентрат</i>              |                 |                    |                                       |                                |                                    |              |                                       |                                |               |  |
| Камалинская (в природном виде)                       | 99,5            | 0,5                | <0,4                                  | —                              | —                                  | 7—10         | —                                     | —                              | —             |  |
| То же  | 99,0            | 1,0                | <0,4                                  | —                              | —                                  | 7—10         | —                                     | —                              | —             |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 0,4—0,5                               | —                              | —                                  | 7—10         | —                                     | —                              | —             |  |
| Камалинская (после обработки кальцинированной содой) | 99,5            | 0,5                | <0,4                                  | —                              | —                                  | 7—10         | —                                     | —                              | —             |  |
| То же  | 99,0            | 1,0                | 0,4—0,6                               | —                              | —                                  | 7—10         | 90—100*                               | —                              | —             |  |
| "  | 98,5            | 1,5                | 0,9—1,0                               | —                              | —                                  | 7—10         | 120—130*                              | —                              | —             |  |

\* Окатыши обожжены при температуре 1000—1050°.

Пашенское месторождение расположено северо-восточнее пос. Балахта. Пласт бентонитовых глин мощностью от 8 до 33 м залегает на глубине 17—36 м среди туфо-песчаников и туфоалевролитов подсиньской свиты ( $C_{1vps}$ ), слагающих юго-восточную часть Пашенской мульды Минусинского прогиба. Бентонитовые глины представляют собой восковидные, участками запесоченные породы серо-зеленого цвета, набухающие в воде в 2,5 раза. По данным термического анализа глины сложены преимущественно монтмориллонитом (см. рис. 25). Прогнозные запасы глин оцениваются в 20—30 млн. т.

Балахтинское месторождение расположено на правом берегу р. Чулым южнее пос. Балахта. Пласт бентонитовых глин мощностью 2,2 м залегает на глубине от 3 до 30 м среди туфопесчаников и туфов подсиньской свиты. Глины восковидные, очень жирные на ощупь, имеют светло-зеленый до серо-зеленого цвет, набухают в воде в 2 раза. По данным термического анализа глины состоят преимущественно из гекторита (см. рис. 28). Прогнозные запасы их оцениваются в 1,5 млн. т.

### Месторождения второго типа

Подсиньское месторождение расположено южнее г. Абакана. В геологическом строении месторождения участвуют образования подсиньской и сохкельской свит нижнего карбона, перекрытые рыхлыми делювиально-аллювиальными и эоловыми четвертичными отложениями мощностью от 0,2 до 24 м.

Подсиньская свита сложена чередующимися пластами зеленых и серых песчаников, темно-серых аргиллитов и алевролитов с прослоями известняков, туффитов и реже бентонитовых глин мощностью 0,3—0,4 м (в отдельных случаях до 2,0 м). Бентонитовые глины сложены преимущественно монтмориллонитом (до 65%). Из других минералов присутствуют хлорит, каолинит, олигоклаз, кварц, реже кальцит и рудные минералы. Сохкельскую свиту слагают конгломераты, песчаники и гравелиты с прослоями углистых сланцев. В низах четвертичных отложений на глубине в среднем 3,5 м (при минимальной глубине 0,5 и максимальной 17 м), выполняя отрицательные формы древнего рельефа на породах подсиньской свиты, залегают в виде трех залежей бентонитовые глины мощностью от 1,3 до 23,6 м (средняя 7 м).

Глины в естественном виде имеют светло-серый, стальной, реже темно-серый цвет, сильно агрегированы. Среднее содержание коллоидных частиц (размером менее 1,5 мкр) в природных глинах 13—26%, а после обработки пирофосфатом натрия 70—80%.

Образовались подсиньские глины за счет размыва и переотложения пластов бентонитовых глин из подсиньской свиты. Терригенный глинистый материал сносялся водотоками в опресненные лагуны вместе с различным обломочным материалом и отлагался в углублениях дна бассейна.

По данным минералого-петрографического и термического анализов подсиньские бентонитовые глины являются полиминеральными и сложены кальциевым монтмориллонитом (до 60%) и бейделлитом с примесью гидрослюд, каолинита и кластических обломков кварца, полевого шпата, единичных зерен эпидота, слюды, циркона и кальцита. На кривых нагревания (см. рис. 25) характерные для монтмориллонитов эндотермические эффекты из-за большого количества бейделлита сглаживаются: первый при температурах 130—150°С, третий при температуре 740—850°С с последующим экзотермическим эффектом при 900—950°С.

Химический состав глин (в %):  $SiO_2$  59,07;  $Al_2O_3$  16,34;  $Fe_2O_3$  5,20;  $FeO$  0,26;  $CaO$  0,79;  $MgO$  1,63;  $TiO_2$  0,81;  $SO_3$  0,01;  $Na_2O$  1,82;  $K_2O$  0,94; п. п. п. 14,95. Огнеупорность глин 1280—1390°; число пластичности 36—52; объемный вес — 2,18 т/м<sup>3</sup>. Обменная емкость глин 58—

65 мг-экв на 100 г глины, состав обменных катионов:  $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$  27—47;  $\text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$  13—31. Глины классифицируются как щелочноземельные бентонитовые.

По данным лабораторных и полужаводских испытаний, проведенных Кавказским институтом минерального сырья, Государственным трестом по организации и рационализации районных электросетей (ОРГРЭС, г. Москва) и НИИКЕРАМЗИТ (г. Куйбышев), установлено, что бентонитовые глины Подсиньского месторождения пригодны для очистки легкого турбинного нефтяного масла (скорость деэмульсации 0,36 мин), трансформаторного масла (кислотное число масла 0,081 мг КОН после 360 суток контакта с сорбентом), растительного масла (60% отбелки); для приготовления глинистых буровых растворов (удельный вес раствора после добавления кальцинированной соды 1,06); в качестве формовочного сырья и для производства керамзита марок «250»—«300».

Запасы глин утверждены ТКЗ в 1965 г. в качестве сырья для производства керамзита по сумме категорий А+В+С<sub>1</sub> в количестве 4,9 млн. т. На базе месторождения строится завод мощностью 200 тыс. м<sup>3</sup> керамзитового гравия в год.

Черногорское 1-ое месторождение расположено юго-западнее г. Черногорска. Залежь бентонитовых глин мощностью от 0,9 до 6,9 м приурочена к четвертичным отложениям. По текстурным особенностям выделяются брекчиевидные, оолитовые и плотные разности бентонитовых глин. По данным петрографических и термических анализов все они сложены преимущественно монтмориллонитом. Содержание основных компонентов (в %):  $\text{SiO}_2$  55,0—64,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,0—22,1;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,3—7,6;  $\text{CaO}$  0,8—3,7;  $\text{MgO}$  1,8—2,8; п. п. п. 5,2—8,5. Запасы глин утверждены ТКЗ в 1949 г. по сумме категорий А+В в количестве 1,47 млн. м<sup>3</sup>. Месторождение периодически разрабатывалось Черногорским заводом для выработки обыкновенного полнотелого кирпича.

Мало-Сырское месторождение расположено севернее пос. Балахта. Залежь бентонитовых глин, вскрытая на глубине 17,6 м, имеет мощность 18 м и приурочена к рыхлым отложениям предположительно неогенового возраста. Глины тонкодисперсные, жирные на ощупь, имеют желтовато-зеленый и зеленовато-серый цвет; по данным термического анализа (см. рис. 25) состоят преимущественно из нонтронита. Прогнозные запасы глин оцениваются в 40—50 млн. т.

Монтмориллонитовые глины широко распространены в пределах развития метаморфических пород архея в южной части Енисейского кряжа (на водоразделе рек Немкиной и Березовки), на северном склоне Восточного Саяна (районы сел Верхнее Шало, Вершино-Рыбная и др.), в северной части Сибирской платформы и на Таймыре (бассейны рек Попигая, Подкаменной, Ленивой, Озерной и др.), в Минусинской котловине, Рыбинской впадине, в южной части Чулымо-Енисейского прогиба (Первомайское месторождение) и в других районах.

Приведенный материал свидетельствует о наличии в Красноярском крае промышленных месторождений бентонитовых глин, которые могут и должны применяться в развивающейся промышленности Сибири.

#### ПЕРСПЕКТИВЫ ВЫЯВЛЕНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА УРАЛЕ

Уральский экономический район потребляет большое количество бентонитовых глин, пригодных для машиностроительной, нефтедобывающей, железорудной и других отраслей народного хозяйства. Эта потребность на 1970 г. только для литейного производства и черной металлургии составила 243 тыс. т. В связи с этим на Урал ежегодно заваются десятки тысяч тонн бентопорошков и спрос на них в ближайшем будущем будет увеличиваться. Промышленные залежи бентони-

товых глин в Уральском районе пока не известны, но имеются перспективы их выявления. Об этом свидетельствуют результаты поисково-прогнозных работ в Южном Зауралье и на восточном склоне Северного Урала, проведенные Уральским геологическим управлением при участии автора.

Южное Зауралье относится к континентально-морской аккумулятивной равнине, являющейся западной периферической частью Западно-Сибирской низменности. Прогнозная оценка ряда районов Курганской и Челябинской областей проводилась на площадях развития песчано-глинистых отложений аральской свиты нижнего — среднего миоцена. Мощность глин изменяется от 2 м на западе района до 15—20 м — на востоке. Как правило, отложения аральской свиты перекрыты четвертичными отложениями мощностью до 6 м, а подстилаются мелкозернистыми кварцевыми песками, реже песчано-глинистыми отложениями наурузумской свиты олигоцена. Характер распространения аральских глин на площади различен. Так, в области к востоку от долины р. Тобол они занимают территорию в несколько тысяч квадратных километров, тогда как к западу — всего лишь 200—600 км<sup>2</sup>.

Изучаемые глины образовались в миоценовый тектоно-климатический этап, характеризующийся тектоническим покоем Уральского региона (Сигов и др., 1968). Этот этап отличался засушливым климатом с сезонами ливневых дождей и сопровождался интенсивным смывом элювия и древних рыхлых осадков в низины и озерные водоемы, отложения которых объединены в осадочную формацию миоценовых бассейнов.

Макроскопически аральские глины не одинаковы. Так, в восточной части Южного Зауралья они серые с различными оттенками (зеленовато-желтый, вплоть до темно-серого), тогда как в его западной части — пестроцветные с преобладанием малиновых и бурых тонов. Глины отличаются восковидным (мылоподобным) обликом, они жирны на ощупь, имеют включения железо-марганцевых бобовин, реже карбонатных конкреций. Текстура глин массивная со скорлуповатой и комковатой отдельностями. Мощность их в среднем составляет 6 м.

В гранулометрическом составе тонкодисперсных глин преобладают тонкопелитовые частицы (54—86%). Содержание алевритовых зерен не превышает 3%, а песчаный материал практически отсутствует.

Химический состав (табл. 29) характеризуется повышенным содержанием SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO и пониженным Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом отношении они близки к одновозрастным черкасским бентонитам. В обменном комплексе глин преобладают щелочноземельные катионы, что позволяет отнести их к кальциево-магниевому типу (табл. 30). Содержание щелочных катионов невелико и не превышает 16,6 мг-экв на 100 г сухой породы. Сумма обменных катионов изменяется от 33,4 до 70,5 мг-экв, составляя в среднем 53,3 мг-экв.

Тонкопелитовая часть глин полиминеральная. В глинах содержатся минералы группы монтмориллонита, гидрослюда и каолинита в различных соотношениях. В пределах изученных площадей развития отложений аральской свиты выделяются определенные участки глин, где содержание породообразующего монтмориллонита изменяется от 60 до 90%. В качестве примеси присутствуют гидрослюда, реже каолинит. Об этом свидетельствуют данные рентгеноструктурного и термического анализов (рисунки 26, 27). На дифрактометрических кривых видно, что основным глинистым минералом изучаемых глин является типичный монтмориллонит диоктаэдрического типа. В воздушно-сухом состоянии он дает базальные отражения до 15,8 Å. Кривые нагревания подчеркивают полиминеральный состав глин, но в общем они имеют типичную монтмориллонитовую конфигурацию.

## Химический состав бентонитовых глин\*

| Участок месторождения                      | Количество анализов | Содержание на абсолютно-сухое вещество, % |                  |                                |                                |      |      |                  |                   |                 |                 | п.п. |       |
|--|---------------------|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|------|-------|
|  |                     | SiO <sub>2</sub>                          | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> |      |       |
| Курганская область                         |                     |   |                  |                                |                                |      |      |                  |                   |                 |                 |      |       |
| Варгашинский . . .                         | 4                   | 58,25                                     | 0,81             | 17,75                          | 7,25                           | 3,20 | 1,73 | 1,30             | 0,44              | —               | —               | —    | 8,72  |
| Половинкинский . . .                       | 48                  | 59,80                                     | 1,08             | 15,87                          | 6,66                           | 4,68 | 2,04 | 1,39             | 0,59              | —               | —               | —    | 7,69  |
| Макушинский . . .                          | 18                  | 61,24                                     | 0,96             | 16,32                          | 6,83                           | 2,05 | 1,88 | 1,32             | 0,70              | —               | —               | —    | 8,22  |
| Юргамышский . . .                          | 20                  | 63,37                                     | 0,98             | 17,27                          | 6,25                           | 0,90 | 1,72 | 0,95             | 0,46              | 0,04            | 0,27            | —    | 7,83  |
| Косулинский . . .                          | 11                  | 61,33                                     | 1,01             | 18,00                          | 6,77                           | 1,27 | 1,60 | 0,42             | 0,52              | 0,03            | 0,03            | —    | 10,12 |
| Камаганский . . .                          | 15                  | 63,19                                     | 1,10             | 19,14                          | 6,79                           | 0,68 | 1,49 | 1,04             | 0,49              | 0,02            | Следы           | —    | 7,01* |
| Бродокалмацкий (Челябинская область) . . . | 2                   | 57,50                                     | 1,17             | 21,14                          | 8,19                           | 0,66 | 1,41 | 0,58             | 0,33              | 0,10            | 0,05            | —    | 8,16  |
| Черкасское** (Уральская ССР)               | —                   | 60,72                                     | 0,92             | 19,40                          | 7,40                           | 1,47 | 1,25 | 1,59             | 0,90              | 0,08            | —               | —    | 8,22  |

\* Здесь и в последующих таблицах анализы выполнены в Уральском геологическом управлении.  
 \*\* По данным Казанского геологического института.

Таблица 30

## Состав поглощенного комплекса (мг·экв)

| Участки  | Количество анализов | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Суммарная емкость |
|--|---------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|
| Курганская область                             |                     |                  |                  |                 |                |                   |
| Косулинский . . . . .                          | 11                  | 17,11            | 32,33            | 9,86            | 0,70           | 60,0              |
| Юргамышский . . . . .                          | 20                  | 20,20            | 27,31            | 3,82            | 1,02           | 52,35             |
| Камаганский . . . . .                          | 15                  | 19,00            | 23,40            | 5,37            | 0,76           | 48,53             |
| Бродокалмацкий (Челябинская область) . . . . . | 2                   | 18,00            | 27,50            | 5,90            | 1,00           | 52,40             |

Приведенные данные химико-минералогического состава аральских глин позволяют отнести их к монтмориллонитовому (бентонитовому) типу.

Песчано-алевролитовый материал глин характеризуется присутствием в легкой фракции угловатых зерен кварца (80—90%), полевого шпата и обломков кремнистых пород. Среди тяжелых терригенных минералов ведущими являются железорудные, в основном лимонит, ильменит, хромит. К второстепенным относятся магнетит, ставролит, дистен, эпидот, циркон, турмалин, корунд, рутил, роговая обманка, лейкоксен, сфен, апатит, гранат, пироксены.

Лабораторно-технологическими испытаниями доказана возможность использования названных глин в качестве адсорбентов. Естественный порошок этих глин очищает смесь солярового масла и керосина (1:1) в трех-четырёхкратной степени. Средние значения по 46 анализам фактора отбеливания составляют 3 раза, фильтрации 24 сек и маслосъемность 23%, при этом по 14 анализам эти показатели значительно лучше, чем у гумрина. После предварительной активации 20%-ным раствором серной кислоты отбеливающая способность глин увеличивалась вдвое. Эта способность еще более возрастала при увеличении температуры очищаемой смеси до 50°. Аналогичные результаты были получены и при очистке дистиллятного масла с Омского нефтеперерабатывающего завода.

Естественная глина, по данным анализов 20 проб, очищала масло в 5 раз, а кислотное число снижалось в 3 раза, при этом вязкость и температура вспышки очищаемого масла не менялись. Свойства очищенного масла отвечают техническим требованиям на автотракторные масла (ГОСТ 1862—60).

Лабораторные опыты показали также, что исследованные глины

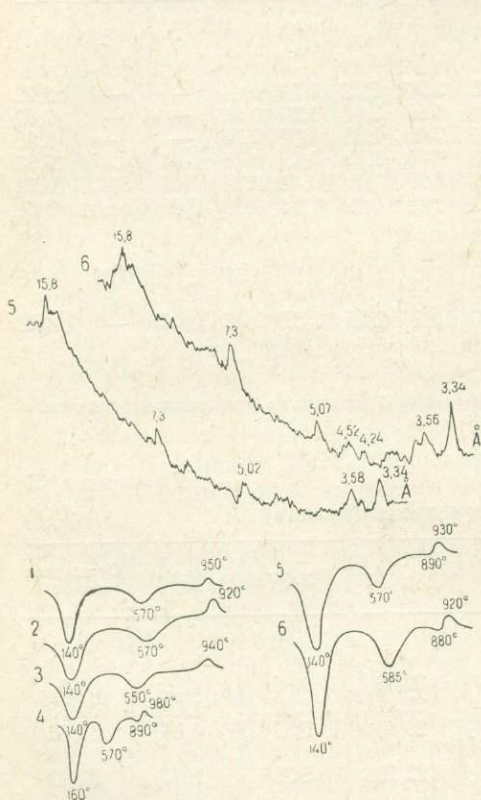


Рис. 26. Диффрактограммы и кривые нагревания монтмориллонитовых глин аральской свиты Южного Зауралья  
Участки: 1 — № 19 — Бродокалмакский, 2 — № 49 — Половинкинский, 3 — № 101 — Макушинский, 4 — № 5 — Варгашинский, 5 — № 64 — Юргамышский, 6 — № 41 — Косулинский

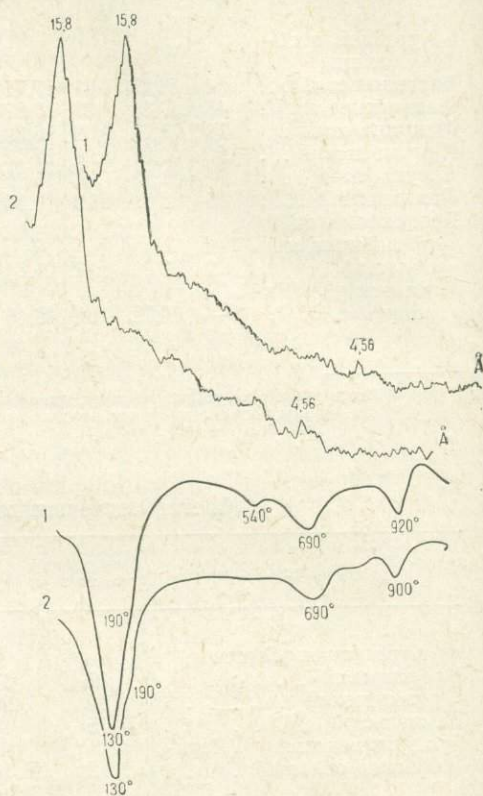


Рис. 27. Диффрактограммы и кривые нагревания монтмориллонитовых глин коры выветривания Северного Урала. Проявления:  
1 — № 29 — Усть-Маньинское, 2 — № 38 — Медногорское

могут быть эффективно использованы для очистки вод, содержащих соли урана и мышьяка, вплоть до полного их поглощения.

На восточном склоне Северного Урала, на территории Тюменской области, при изучении Северососьвинского бурогоугольного бассейна было установлено два проявления монтмориллонитовых глин (Лидер, 1964) — Усть-Маньинское и Медногорское. Залежи глин практически выходят на дневную поверхность и по генезису относятся к мезозойской коре выветривания. Ниже приведено их краткое описание.

Глины Усть-Маньинского проявления выполняют карстовые воронки в нижнекаменноугольных известняках и залегают на контакте этих известняков и верхнетурнейских вулканокластических пород основного состава. Монтмориллонитовые глины представляют собой кору выветривания туфов основного состава, захороненную в карстовых пустотах пролювиально-делювиальными процессами. Макроскопически это очень плотные и вязкие пестроцветные глины с преобладанием малиновых тонов. Характерна остроугольная комковатая отдельность. В глинах от-

мечается примесь щебенки эффузивов и известняков. Средняя мощность залежи глин составляет 4 м. Прогнозные запасы Усть-Маньинского проявления бентонитовых глин невелики.

Медногорские глины, представляющие собой мезозойскую кору выветривания, образуют крутопадающую (<60°) на юго-восток залежь среди верхнетурнейских туфов основного состава. Преобладающие окраски глин — зеленовато-желтая до белой. В глинах отмечается примесь песчаного материала. Залежь изучена пока до глубины 15 м, с глубиной отмечается более высокая дисперсность глин и чередование в них белой, зеленой, желтой и лиловой окрасок.

В структурном отношении глины Усть-Маньинского проявления относятся к разряду тонкодисперсных с преобладанием в средних значениях частиц размером меньше 1,5 мк. В глинах Медногорского проявления преобладают крупнопелитовые частицы (табл. 31).

Таблица 31

Гранулометрический состав бентонитовых глин

| Проявление                       | № шурфа | Интервал опробования, м | Содержание фракций в %, размер, мм |         |          |           |          |           |       | В том числе <0,0015 |
|----------------------------------|---------|-------------------------|------------------------------------|---------|----------|-----------|----------|-----------|-------|---------------------|
|                                  |         |                         | 3,0—1,0                            | 1,0—0,5 | 0,5—0,25 | 0,25—0,10 | 0,1—0,05 | 0,05—0,01 | <0,01 |                     |
| Усть-Маньинское (Тюменская обл.) | 22      | 0,1—1,2                 | —                                  | 0,1     | 0,1      | —         | —        | —         | 99,8  | 71,7                |
|                                  | 23      | 0,1—1,3                 | 0,3                                | 0,4     | 0,4      | 0,3       | 0,5      | 0,3       | 97,9  | 77,2                |
|                                  | 24      | 0,4—3,0                 | —                                  | 0,2     | 0,2      | —         | —        | 0,1       | 99,5  | 63,1                |
|                                  | 26      | 0,9—3,5                 | 0,1                                | 0,2     | 0,4      | 0,3       | 0,4      | 0,2       | 98,4  | 43,0                |
|                                  | 27      | 2,5—3,3                 | —                                  | —       | 0,1      | 0,2       | 0,2      | 0,1       | 99,4  | 54,0                |
|                                  | 29      | 0,5—3,1                 | —                                  | —       | 0,1      | 1,0       | 1,6      | 1,6       | 95,7  | 18,8                |
|                                  | 32      | 0,5—2,5                 | 0,8                                | 0,4     | 0,4      | 1,0       | 1,1      | 1,1       | 95,2  | 68,4                |
| Среднее                          |         |                         | 0,1                                | 0,2     | 0,2      | 0,2       | 0,5      | 0,5       | 97,8  | 56,6                |
| Медногорское (Тюменская обл.)    | 36      | 1,7—4,2                 | —                                  | 0,1     | 1,2      | 3,2       | 3,3      | 3,3       | 89,0  | 38,8                |
|                                  | 38      | 1,5—3,7                 | —                                  | 0,8     | 2,8      | 5,1       | 2,9      | 3,2       | 85,2  | 9,5                 |
| Среднее                          |         |                         |                                    | 0,4     | 2,0      | 4,2       | 3,1      | 3,2       | 87,1  | 24,1                |

Химический состав глин Медногорского и Усть-Маньинского проявлений показан в табл. 32. По характеру и содержанию обменных катионов глины обоих проявлений относятся к категории щелочноземельных магниевых-кальциевых бентонитов при соотношении катионов  $Ca^{++}Mg^{++}Na^{+} > K^{+}$  (табл. 33). По величине суммарной обменной емкости бентонитовые глины исследованных проявлений превосходят бикляньские бентониты Поволжья и приближаются к лучшим щелочноземельным разновидностям бентонитов известного Асканского месторождения.

Изучение минерального состава описываемых глин химико-минералогическим, термическим, рентгеноструктурным и оптическим методами показало, что тонкопелитовая часть их состоит в основном из щелочноземельного монтмориллонита диоктаэдрического типа. Содержание его в глинах Усть-Маньинского проявления колеблется от 60 до 99%, составляя в среднем 75%, для глин Медногорского проявления 99%. Конфигурация термограмм имеет характерный монтмориллонитовый облик. Дифрактометрические кривые воздушно-сухих образцов также подтверждают, что основным глинистым минералом изучаемых глин является монтмориллонит. Показатели преломления для большинства

Химический состав бентонитовых глин

| Проявление                                 | № шурфа | Интервал<br>опробова-<br>ния, м | Содержание на абсолютно сухое вещество, % |                  |                                |                                |      |      |                  |                   |                 |                 |        |
|--|---------|---------------------------------|---|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------|--------|
|  |         |                                 | SiO <sub>2</sub>                          | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | п.п.п. |
| Усть-<br>Маньинское<br>(Тюменская<br>обл.) | 22      | 0,1—1,2                         | 51,45                                     | 1,0              | 23,18                          | 8,62                           | 1,06 | 2,25 | 1,47             | 0,06              | 0,03            | Сл.             | 10,16  |
|  | 23      | 0,1—1,3                         | 54,52                                     | 0,78             | 23,20                          | 6,18                           | 1,12 | 2,29 | 0,94             | 0,08              | 0,05            | 0,62            | 9,87   |
|  | 24      | 0,4—3,0                         | 53,41                                     | 0,88             | 23,01                          | 8,05                           | 1,18 | 2,42 | 1,34             | 0,07              | 0,05            | Сл.             | 9,04   |
|  | 26      | 0,9—3,5                         | 61,19                                     | 0,76             | 19,15                          | 4,51                           | 1,47 | 2,95 | 0,39             | 0,13              | 0,03            | 0,06            | 9,31   |
|  | 27      | 2,5—3,3                         | 58,73                                     | 0,67             | 20,47                          | 4,84                           | 1,44 | 3,03 | 0,57             | 0,06              | 0,03            | Сл.             | 8,93   |
|  | 29      | 0,2—3,1                         | 61,79                                     | 0,57             | 17,90                          | 5,94                           | 1,57 | 3,09 | 0,68             | 0,02              | 0,02            | 0,02            | 7,87   |
|  | 32      | 0,5—2,5                         | 62,46                                     | 0,66             | 19,84                          | 4,51                           | 1,06 | 2,07 | 0,38             | 0,18              | 0,04            | "               | 8,76   |
| Среднее                                    |         |                                 | 57,65                                     | 0,76             | 20,96                          | 5,81                           | 1,27 | 2,60 | 0,82             | 0,09              | 0,04            | 0,09            | 9,13   |
| Медногорское<br>(Тюменская<br>обл.)        | 36      | 1,7—4,2                         | 61,94                                     | 0,57             | 17,88                          | 3,0                            | 1,45 | 4,17 | 0,65             | 1,11              | 0,05            | 0,13            | 8,04   |
|  | 38      | 1,5—3,7                         | 65,10                                     | 0,62             | 16,36                          | 3,20                           | 1,68 | 3,33 | 0,62             | 1,50              | 0,03            | Сл.             | 6,47   |
| Среднее                                    |         |                                 | 63,52                                     | 0,59             | 17,12                          | 3,10                           | 1,57 | 3,75 | 0,69             | 1,31              | 0,04            | 0,07            | 7,26   |

Таблица 33

Состав поглощенного комплекса (мг·экв)

| Проявление      | № шурфа | Интервал<br>опробова-<br>ния, м | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Суммарная<br>емкость |
|-----------------|---------|---------------------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|----------------------|
| Усть-Маньинское | 22      | 0,1—1,2                         | 34,54            | 23,82            | 1,37           | 1,74            | 61,47                |
|                 | 23      | 0,1—1,3                         | 34,25            | 25,35            | 1,14           | 1,84            | 62,58                |
|                 | 24      | 0,4—3,0                         | 36,78            | 24,73            | 1,61           | 1,74            | 64,86                |
|                 | 26      | 0,9—3,5                         | 46,08            | 27,69            | 1,35           | 2,39            | 77,51                |
|                 | 27      | 2,5—3,3                         | 46,91            | 31,49            | 1,41           | 1,78            | 81,59                |
|                 | 29      | 0,2—3,1                         | 46,44            | 32,35            | 0,94           | 1,78            | 81,53                |
|                 | 32      | 0,5—2,5                         | 32,53            | 19,81            | 0,91           | 1,38            | 54,68                |
| Среднее         |         |                                 | 39,71            | 26,50            | 1,30           | 1,81            | 69,30                |
| Медногорское    | 36      | 1,7—4,2                         | 51,85            | 34,78            | 1,17           | 2,48            | 90,28                |
|                 | 38      | 1,5—3,7                         | 49,62            | 25,57            | 1,37           | 3,90            | 80,46                |
| Среднее         |         |                                 | 50,73            | 30,18            | 1,27           | 3,19            | 85,37                |
| Бикляное*       | —       | —                               | 32,77            | 10,37            | 2,34           | 5,72            | 51,20                |
| Асканское**     | —       | —                               | 60,55            | 4,48             |                | 34,60           | 99,63                |

\* По данным Казанского геологического института.

\*\* По данным Кавказского института минерального сырья.

глинистых частиц составляют 1,516—1,520. В заключение следует сказать.

1. Изученные глины аральской свиты Южного Зауралья и коры выветривания основных вулканокластических пород Усть-Маньинского и Медногорского проявлений по данным химико-минералогических и технологических исследований могут быть отнесены к щелочноземельным бентонитовым глинам.

2. Выявленные площади и проявления бентонитовых глин требуют дальнейшего изучения их вещественного состава и технологических свойств, особенно формовочного бентонитового сырья и сырья для приготовления качественных буровых растворов.

3. По-видимому, перспективными в отношении более качественных бентонитов в пределах Уральского региона являются коры выветривания разновозрастных вулканогенных пород основного, среднего и щелочного составов.

### МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ БЕНТОНИТОВ ВПАДИНЫ КАРАГИЕ (п-ов МАНГЫШЛАК) И ПУТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Обладая специфическими свойствами, бентонитовые глины в последнее время широко применяются в народном хозяйстве. В настоящее время бентониты используются в Советском Союзе и за рубежом более чем в 200 отраслях промышленности и сельского хозяйства. Они все чаще вытесняют из производства дорогостоящие материалы. Объем использования глин по сравнению с другими полезными ископаемыми возрос в несколько раз.

Институтом геологических наук им. К. И. Сатпаева в 1964 г. были поставлены тематические исследования по изучению глинистых отложений мезо-кайнозоя п-ова Мангышлак. В процессе этих работ во впадине Карагие было выявлено несколько месторождений бентонитовых глин, стратиграфически приуроченных к отложениям верхнего олигоцена — нижнего миоцена. Четыре месторождения расположены в южной части впадины в районе пос. Ералиево — Карагие I, Карагие II, Южное Жиландинское, в центральной части к востоку от г. Шевченко — месторождение Кадырбай.

Верхнеолигоцен-нижнемиоценовые отложения обнажаются на склонах и дне впадины и представлены тремя пачками глин, разделенных между собой известняками и гипсом. Первая пачка сложена темно-зелеными, очень плотными, сильно засоленными и загипсованными глинами. По напластованию очень часто встречаются отдельные отпечатки раковин моллюсков. Мощность этой пачки 3 м. Выше залегает слой белых известняков мощностью 1,5 м. Вторая — состоит в основном из бентонитовых глин светло-коричневого цвета, переходящих как по площади, так и по разрезу в светло-зеленые разности. Бентониты комковатой текстуры, жирные на ощупь, с включениями отдельных кристаллов гипса. Среди светло-зеленых разностей наблюдается отдельный прослой (0,02 м) плотной, пластинчатой глины кирпично-красного цвета. Мощность пачки 9 м. Перекрываются бентониты белыми плотными известняками мощностью 1,2 м. Третья — представлена переслаиванием слабопесчанистых засоленных глин темно-коричневых и зеленых разностей. Среди глин встречаются прослой (1,1 м) кавернозного ожелезненного гипса. Общая мощность пачки превышает 13 м. В центральной части впадины Карагие (месторождение Кадырбай) значительную роль играют зеленые разности бентонитов. Видимая мощность достигает 6—8 м.

При изучении минерального состава бентонитов в лабораториях института были проведены определения коллоидальности, емкости катионного поглощения, механического и химического составов, воднорастворимых солей, спектральный, спектрометрический, термический, рентгеноструктурный и электронномикроскопический анализы. Коллоидальность (по методу Туманского) бентонитов с юга впадины Карагие колеблется от 62 до 80%, с месторождения Кадырбай не превышает 70%. Определение емкости катионного поглощения проводилось только

для глинистой фракции (с использованием родамина «Ж»). Для проб<sup>1</sup> 201, 202, 206, 207 она равна 60—90 мг·экв на 100 г глинистой фракции, а пробы 227 и 228 обладают значительно меньшей емкостью поглощения — до 45 мг·экв. По гранулометрическому составу бентониты с юга впадины относятся к тонкодисперсным и крупнодисперсным разновидностям, с месторождения Кадырбай — к крупнодисперсным и алевролитистым.

Спектрофотометрический анализ проводился по методу Н. Е. Веденеевой и М. Ф. Викуловой (1952) с применением метиленового голубого (МГ) с добавлением хлористого калия (KCl). Спектральные кривые суспензий, окрашенных МГ, параллельно МГ+KCl, фиксируют наличие значительного количества монтмориллонита в этих глинах. На спектральной кривой, окрашенной МГ, фиксируются максимумы в области спектра 560—580 мкм. После добавления KCl для проб 201, 202, 206, 207 наблюдается сдвиг спектра в длинноволновую область 650—670 мкм и исчезновение спектра 560—580 мкм.

Для глин с месторождения Кадырбай при добавлении KCl характерно появление длинноволнового максимума 680 мкм и сохранение спектра 580—600 мкм. Такая картина свидетельствует о преобладании разбухающих компонентов в составе глин с юга впадины и их незначительном количестве у глин с месторождения Кадырбай.

Химический состав фракции <0,001 мм приведен в табл. 34. Из приведенных данных видно, что содержание  $Al_2O_3$  не превышает 16—21%, в пробах с юга впадины наблюдается преобладание MgO над CaO, тогда как на месторождении Кадырбай отмечается обратная картина. Присутствие  $K_2O$  в повышенных количествах указывает на примесь гидрослюды. Молекулярные соотношения  $SiO_2 : R_2O_3$  равны в пробах: 201 — 3,6; 202 — 3,3; 227 — 3,4; 228 — 3,5.

Микроанализ методом пламенной фотометрии фиксирует повышенное содержание LiO (0,005—0,028%), что, вероятно, свидетельствует о присутствии в бентоните литиевого монтмориллонита. Засоление глин непостоянно и колеблется от 2 до 9%. На кривых нагревания четко фиксируются три термических эффекта. Так, отмечается первый большой пик с максимумом 130—160°, обусловленный выделением основного количества гигроскопической воды, второй эндотермический эффект проявляется при 550—560° (по-видимому, иллитового, гидрослюдистого типа) и третий — при температуре 750° (монтмориллонитового типа).

Результаты рентгеноструктурного анализа (табл. 35) хорошо увязываются со всеми аналитическими данными, приведенными выше. Приготовленные фракции в виде ориентированных и параллельно насыщенных этиленгликолем препаратов при анализе показали четко монтмориллонитовый состав глин. Показания в ориентированных препаратах были равны 11,8—14,2 Å, после насыщения этиленгликолем они увеличивались до 16,3—17,6 Å, что указывает на присутствие разбухающих компонентов (монтмориллонита или смешаннослойных минералов). Повышенная интенсивность (15) свидетельствует о подавляющем количестве разбухающих компонентов, особенно в глинах месторождений, расположенных в южной части впадины. Кроме того, четко фиксируются рефлексы гидрослюды 9,8—10,1 Å и 3,38—3,30 Å, каолинита 7,10—7,10 Å и 3,50—3,55 Å.

На основании всех имеющихся данных можно сказать, что бентонит с южной части впадины Карагие имеет монтмориллонитовую основу и в качестве примесей содержит гидрослюду и каолинит.

Бентонит месторождения Кадырбай состоит из смешаннослойных минералов, гидрослюды, монтмориллонита и каолинита. Кроме породо-

<sup>1</sup> Пробы 201, 202 взяты с месторождения Карагие I; 206, 207 — месторождения Карагие II; 227, 228 — месторождения Кадырбай.

Химический состав фракции &lt; 0,001 мм

| № пробы | Месторождение | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | CaO  | MgO  | SO <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | С    | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | П.п.л. |
|---------|---------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|------|-------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
|         |               |                  |                  |                                |      |                                |      |                               |      |      |                 |                  |                   |      |                 |                               |                               |        |
| 201     | Каратиге      | 52,60            | 0,88             | 21,83                          | 0,43 | 4,17                           | Нет  | Нет                           | 0,35 | 1,72 | 0,11            | 3,77             | 0,56              | —    | —               | 5,10                          | 5,74                          | 3,32   |
| 202     | "             | 45,98            | 0,92             | 19,32                          | 0,86 | 11,69                          | 0,04 | 0,05                          | 0,23 | 3,44 | Нет             | 3,21             | 0,38              | —    | —               | 4,08                          | 10,48                         | —      |
| 206     | "             | 50,22            | 1,00             | 22,11                          | 0,72 | 5,44                           | Нет  | Нет                           | 0,46 | 2,88 | "               | 3,31             | 0,33              | —    | —               | 3,60                          | 9,37                          | 0,03   |
| 227     | Кадыйбай      | 44,34            | 0,96             | 17,40                          | 0,79 | 7,45                           | "    | 0,20                          | 5,76 | 4,11 | "               | 2,87             | 0,59              | 0,36 | 3,52            | 3,74                          | 6,27                          | 1,25   |
| 228     | "             | 44,94            | 0,76             | 26,24                          | 0,64 | 7,93                           | "    | 0,20                          | 6,26 | 4,17 | "               | 3,13             | 1,06              | 0,46 | 3,30            | 4,04                          | 6,52                          | 1,20   |

образующих глинистых минералов отмечены (в %): карбонаты 1—6, кварц 1—2, пирит 1—4, магнетит и ильменит — до 2 и обломки горных пород 1—3.

Таблица 35

## Рентгенографическая характеристика фракции &lt; 0,001 мм

| № пробы | Ориентированные препараты |                   | Насыщенные этиленгликолем |                   |
|---------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
|         | J                         | d <sup>d</sup> /n | T                         | d <sup>d</sup> /n |
| 201     | 15                        | 14,2              | 5                         | 16,6              |
|         | 8                         | 11,1              |                           |                   |
|         | 9                         | 9,93              |                           |                   |
|         | 0,5                       | 7,15              |                           |                   |
| 202     | 12                        | 11,8              | 4                         | 17,4              |
|         | 13                        | 10,0              |                           |                   |
|         | 1                         | 7,12              |                           |                   |
| 206     | 15                        | 11,8              | 5                         | 16,9              |
|         | 12                        | 10,1              |                           |                   |
|         | 4                         | 7,14              |                           |                   |
|         | 4                         | 3,52              |                           |                   |
|         | 3                         | 3,28              |                           |                   |
| 207     | 5                         | 12,6              | 2                         | 17,60             |
|         | —                         | —                 |                           |                   |
|         | 2                         | 7,60              |                           |                   |
|         | 4                         | 3,55              |                           |                   |
|         | 5                         | 3,29              |                           |                   |
| 227     | 3                         | 11,8              | 6                         | 17,4              |
|         | 2                         | 9,90              |                           |                   |
|         | 1                         | 7,06              |                           |                   |
| 228     | 17                        | 9,90              | 3                         | 9,87              |
|         | 1                         | 7,06              |                           |                   |

Открытие больших запасов нефти на полуострове повлекло за собой бурное развитие строительной индустрии, увеличение объемов разведочного и эксплуатационного бурения, освоение участков под оазисное земледелие. Бентониты этого месторождения будут широко применяться в перечисленных отраслях народного хозяйства.

Возможности использования бентонитов в строительной индустрии. Испытания бентонитов как сырья для получения керамзита, аглопорита и облицовочной плитки коврового типа проведены в лаборатории керамики НИИСТРОЙПРОЕКТА А. И. Нагорным. В лабораторных условиях по установленной методике определяли характер вспучивания проб глин в интервале температур 1050—1250°. Нагрев гранул производили в лабораторной элек-

трической трубчатой печи (типа «марс») при заданных температурах с пятиминутной изотермической выдержкой. При этом определяли температурный интервал вспучивания, объемный вес и характер вспучивания. В результате установлено, что все представленные пробы пригодны для получения керамзита (табл. 36).

Таблица 36  
Объемный вес керамзита при нагревании до 1250°

| № пробы | 1050 | 1080 | 1120 | 1160       | 1200       | 1250 |
|---------|------|------|------|------------|------------|------|
| 201     | 0,9  | 0,45 | 0,4  | 0,4        | Оплавление |      |
| 202     | 0,95 | 0,84 | 0,67 | 0,63       |            |      |
| 207     | 1,2  | 0,76 | 0,6  | Оплавление |            |      |
| 227     | —    | —    | 1,1  | 0,85       |            |      |
| 228     | —    | 1,3  | 0,74 | Оплавление |            |      |
|         |      |      |      |            |            |      |

Наилучшие результаты имеют пробы 201 и 202, у которых интервал вспучивания более 100° и объемный вес 0,4—0,63 г/см<sup>3</sup>, поверхность гранул шероховатая. У пробы 227 тот же интервал вспучивания, но объемный вес 0,85 г/см<sup>3</sup>. Остальные пробы имеют интервал вспучивания 80° и объемный вес 0,6—0,74 г/см<sup>3</sup>.

Аглопорит — искусственный пористый материал (щебень), получаемый методом спекания (агломерации) шихты (смеси глины и топлива). Процесс спекания шихт продолжается 20—40 мин. После некоторого охлаждения спекшийся материал, конгломерат аглопорита, измельчается и рассеивается на фракции. Для полученной щебенки (пофракционно) определяется насыпной объемный вес, водопоглощение и предел прочности при сжатии в цилиндре по методике ГОСТ 9759—61.

Сравним данные аглопорита из бентонитов Мангышлака с данными алмаатинского и минского аглопоритов (табл. 37).

Таблица 37  
Объемный вес (кг/м<sup>3</sup>) аглопорита для различных фракций

| Аглопорит            | Размер фракций, мм |         |         |     |
|----------------------|--------------------|---------|---------|-----|
|                      | 40—20              | 20—10   | 10—5    | 5—0 |
| Мангышлакский . . .  | 250—370            | 260—385 | 300—455 | —   |
| Алмаатинский . . . . | 480                | 530     | 600     | 800 |
| Минский . . . . .    | 570                | 610     | 660     | 860 |

По ГОСТ 9759—61 мангышлакский аглопорит относится к маркам «300»—«500». Из приведенных сравнительных характеристик видно, что мангышлакский аглопорит превосходит алмаатинский и минский.

Изготовленный бетон из описываемого аглопорита соответствует маркам «50»—«125» с объемным весом 980—1350 кг/м<sup>3</sup>. Очень характерно, что из всех разновидностей карагинского бентонита был получен качественный аглопорит, причем вода, используемая при его изготовлении, имела повышенную соленость. При значительном дефиците пресной воды на п-ове Мангышлак этот факт будет иметь большое значение.

Попутно с керамзитом и аглопоритом из бентонитов были получены керамические плитки методом шликерного литья. Причем глазурь прочно удерживается на керамике — не скалывается и не образует трещин при испытании на термостойкость и морозостойкость, водопоглощение не превышает 15%.

*Использование бентонитов при бурении.* Испытания описываемых бентонитов как сырья для приготовления высококачественных буровых растворов проводились на глинозаводе Алмаатинской гидрогеологической партии и на кафедре бурения Казахского политехнического института. Оценка качества глинистого раствора проводилась в полевой лаборатории ЛГР-3. При приготовлении раствора глину замачивали на 20 ч, после чего размешивали в течение 30 мин. Измерения вязкости и удельного веса производили по три раза, все остальные параметры определяли по одному разу. Для удобства сравнения параметров растворов вязкость их была доведена до 30 и 20 сек. Параметры глинистого раствора следующие: удельный вес 1,5—1,25 г/см<sup>3</sup>; содержание песка 0,5—2,5%; водоотдача 18—24 см<sup>3</sup> за 30 мин; толщина глинистой корки 2—4 мм; стабильность 0,03—0,06 г/см<sup>3</sup>; суточный отстой 2—4 мм; статическое напряжение сдвигу 1—5 мг/см<sup>2</sup> за 10 мин. По данным М. С. Мерабишвили (1962) и В. Ф. Роджерса (1967), глинистые растворы, удовлетворяющие перечисленным параметрам, могут применяться при бурении глубоких нефтяных скважин в сложных геологических условиях.

*Использование бентонитов в качестве химического сырья.* В Институте химических наук АН КазССР под руководством Ш. Б. Баталовой были произведены опыты по очистке дизельного топлива бентонитовой глиной с месторождения Карагие I. Как показали испытания, данные бентониты в естественном состоянии обладают незначительной отбеливающей способностью (фактор обесцвечивания 1,53—1,81). После активации 15- и 20%-ной серной кислотой отбеливающая способность бентонитов резко увеличивается. Кондиционными считаются адсорбенты, имеющие степень обесцвечивания более 2,5. Высокие факторы обесцвечивания (3,75—4) наблюдаются у всех проб бентонита при 10%-ном их расходе. Каталитическая активность определялась керосино-газойлевой фракцией малгобекской нефти. Естественные глины обладают низкой каталитической активностью (индекс активности 6,4—8,5). После сернокислотной обработки активность бентонитов повышается до 17 пунктов.

В последние годы на п-ове Мангышлак интенсивно развивается оазисное земледелие. Почти все оазисные участки расположены в Прикаратауских долинах. Для выращивания сельскохозяйственных культур воду здесь берут из немногочисленных родников и гидрогеологических скважин. Водные источники находятся в 100—500 м от участков полива. Вода подается по арычной системе, которая проходит по отложениям конусов выноса. При прохождении до поливных участков до 30—40% воды теряется на фильтрацию. Эффективным средством борьбы с фильтрацией является кольматация водотоков бентонитовой глиной. Покрытие стенок и дна арыков слоем глины в 2—3 см снижает фильтрацию до 95%.

#### ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДАШ-САЛАХЛИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (АЗЕРБАЙДЖАНСКАЯ ССР)

Основные месторождения бентонитовых глин Азербайджана по возрасту можно разделить на две группы: меловые (Малый и Большой Кавказ) и палеогеновые (Кобыстано-Шемахинская область, Апшеронский полуостров). К первой группе относятся месторождения Ка-

захского прогиба, в пределах которого расположены Каймахлинское, Али-Байрамлинское и Даш-Салахлинское месторождения бентонитов, среди которых последнее наиболее крупное и качественное.

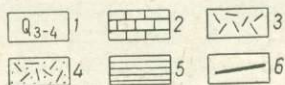
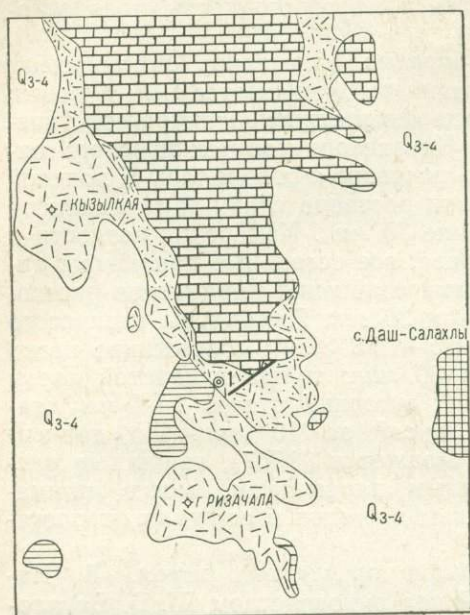


Рис. 28. Схематическая геолого-литологическая карта Даш-Салахлинского месторождения бентонитовых глин

1 — современные четвертичные образования; 2 — кампанский ярус — белые, плотные мраморизованные известняки; 3 — субвулканические интрузивы: андезиито-дациты, трахилипариты; 4 — альбитофиры и их туфы; 5 — бентонитовые глины; 6 — линия тектонического нарушения

Даш-Салахлинское месторождение бентонитовых глин расположено в северо-западной части Казахского поперечного прогиба, где оно в виде крупной пластовой залежи (мощностью 110 м) приурочено к северо-восточному крылу Геярчин-Кызылкаинской антиклинали, вытянутой в субмеридиональном направлении и вдоль оси, осложненной глубинным разломом. Это месторождение представлено двумя обособленными перспективными участками — центральным и южным, имеющими весьма благоприятные условия разработки полезного ископаемого.

В геологическом строении Даш-Салахлинского месторождения принимают участие отложения коньяк-сантона и кампана. Коньяк-сантонская толща сложена осадочными, пирокластическими и эффузивными породами, а также субвулканическими образованиями, которыми представлены экструзивы Кызылкая и Ризачая, сложенные биотитовыми трахилипаритами и андезиито-дацитами (рис. 28). Литологический разрез отложений, слагающих месторождение, следующий (снизу вверх):

- |   |          |
|---|----------|
| 1. Белесовато-серые мергели с прослоями красноцветных туфов и туфопесчаников в основании  | 10—100 м |
| 2. Линзовидные диабазовые и андезиновые порфириты, темно-бурые и зеленовато-серые, пустоты которых заполнены цеолитом, халцедоном и агатом  | 25—35 „  |
| 3. Пирокластические породы (туфобрекчии, туфоконгломераты, туфогравелиты, туфопесчаники, туфы   | 10—80 „  |
| 4. Продуктивная толща представлена бентонитовыми глинами различной окраски. Глины первого (верхнего слоя) имеют светло-зеленовато-желтую окраску, а второго (нижнего слоя) — голубовато-зеленую | 85—110 „ |
| 5. Продуктивную толщу покрывают трахито-липаритовые и липарито-трахитовые порфириты и их туфы. Они в той или иной степени бентонитизированы, а местами переходят в биотитовый бентонит          | 40—150 „ |
| 6. Известняки кампана — белые, плотные, толстоплитчатые, иногда мраморизованные, с точечными налетами окиси марганца; с угловатым несогласием залегают на отложениях верхнего сантона           | 20—50 „  |
| 7. Современные четвертичные образования представлены аллювиально-пролювиальными, делювиально-пролювиальными суглинками  | 0—26 „   |

Морфологически Даш-Салахлинское бентонитовое месторождение представляет собой крупную пластовую залежь с пологим (10—12°), почти горизонтальным залеганием и падением на восток. Оно занимает большую площадь и имеет мощность 110 м. Средняя мощность полезного ископаемого равна 56,8 м. Месторождение представлено двумя слоями глин: верхний слой — светло-желтые, местами с порфирированной

или туфовидной структурой. В них часто содержатся зерна плагиоклазов, мелкие стяжения гипса, кальцита, черные налеты марганца, бурые гидроокислы железа, иногда вкрапленники биотита. Нижний слой голубовато-зеленые и более однородные по составу глины. Для них характерны зеленые включения хлоритового вещества, гравийные гальки ярко-зеленой жирной глины, пирита и пестроцветных минералов, а также обломки вулканических пород. Содержание указанных включений возрастает в нижней части разреза, особенно на контакте бентонитов с подстилающими породами. Контакт между зелеными и желтыми бентонитами резкий.

Установленный на основе комплекса лабораторных исследований минеральный состав бентонитовых глин Даш-Салахлинского месторождения представлен преимущественно монтмориллонитом.

В шлифах под микроскопом в описываемых бентонитах обнаружена реликтовая витрокластическая структура: в верхней части разреза — по андезито-дацитам, альбитофировым туфам, в средней — наиболее мощной — по однородным отсортированным витрокластическим пемзовым туфам, а в нижней — по лито- и кристалло-витрокластическим андезитовым туфам с различной размерностью обломков (алевритовой, псаммитовой, гравийной, брекчиевой).

Основная масса часто имеет неравномерную, бластовитрокластическую реликтовую структуру: на одних участках развиты лейстовидные флюидальные образования по пемзовым обломкам, на других — вариолевые, пизолитовые сферолиты с концентрическим, а иногда радиальным строением, на третьих — чешуйчатые черепковые, реже нитевидные формы, являющиеся псевдоморфозами, по серповидным рогульчатым обломкам вулканического стекла. Однако каждая из указанных структур может быть широко развита в одних частях разреза и участках площади и полностью отсутствовать в других.

Результаты рентгеноструктурных анализов, проводимых при исследовании бентонитов с получением дифрактометрических кривых для воздушно-сухих, насыщенных глицерином, и прокаленных препаратов (рис. 29) указали на монтмориллонитовый состав, выраженный диоктаэдрической ( $d_{060} 1,49$ ), щелочноземельной ( $d_{001} 14,2-14,6 \text{ \AA}$ ), а также щелочной ( $d_{001} 13,5-13,7 \text{ \AA}$ ) разновидностями. При насыщении глицерином указанные первые базальные рефлексы увеличиваются в основном до  $17,8 \text{ \AA}$ , а иногда до  $18,3 \text{ \AA}$ . В некоторых образцах разреза Даш-Салахлы (образцы 182, 200 и др.) этот рефлекс не превышает  $16,9 \text{ \AA}$ . После насыщения также меняются значения производных базальных рефлексов ( $d_{002}$ ;  $d_{003}$  и т. д.) и их интенсивности. При этом особенно отчетливо проявляется второй базальный рефлекс ( $d_{002} 8,82-8,9 \text{ \AA}$ ), который для воздушно-сухих проб обычно не фиксируется. При нагревании до  $600^\circ$  в исследуемых монтмориллонитах наблюдается усадка базальных слоев до  $9,5-10,2 \text{ \AA}$  и появление новых производных от них четких рефлексов:  $4,8-4,9 \text{ \AA}$  (002);  $3,17-3,26$  (003) и т. д., что также является одним из характерных признаков минералов монтмориллонитовой группы.

Наряду с вышеуказанными, на дифрактограммах исследуемых бентонитов также обнаружены стабильные рефлексы: гидрослюды ( $9,6-10,0$ ;  $4,96-5,01$ ;  $3,30-3,34 \text{ \AA}$  и др.), хлорита ( $14,7$ ;  $7,2$ ;  $4,70$  и др.) и реже каолинита ( $7,1$ ;  $3,5$ ;  $2,8 \text{ \AA}$ ). Наличие серии слабых линий ( $11,0 \text{ \AA}$ ;  $5,56 \text{ \AA}$ ;  $3,82$ ;  $2,64 \text{ \AA}$  и т. д.), указывает на присутствие незначительного количества смешаннослойных образований. Кроме вышеуказанных глинистых минералов, в исследованных бентонитах присутствуют также, в небольшом количестве, примеси неглинистых минералов: кристобалита ( $4,07 \text{ \AA}$ ), кварца ( $4,2-4,27$ ;  $3,32-3,04 \text{ \AA}$ ), полевых шпатов ( $3,17-3,32 \text{ \AA}$ ), кальцита ( $3,0-3,04 \text{ \AA}$ ), пирита ( $3,1 \text{ \AA}$ ).

На термических кривых бентонитов Даш-Салахлинского место-

рождения отмечаются характерные монтмориллонитовые эндотермические эффекты. Первый эффект в виде резко выраженного на всех кривых интенсивного пика протекает в температурном интервале от 80 до 195° с максимумом от 140 до 195° и обусловлен выходом межслойной воды, составляющей основную долю (до 10—12%) в исследуемых породах. Этот эффект часто по нисходящей и восходящей ветвям осложнен небольшими эндоостановками при температурах 100—120° и 220—230°. В некоторых случаях наблюдается раздваивание максимума описываемой реакции, что вызвано присутствием гипса.

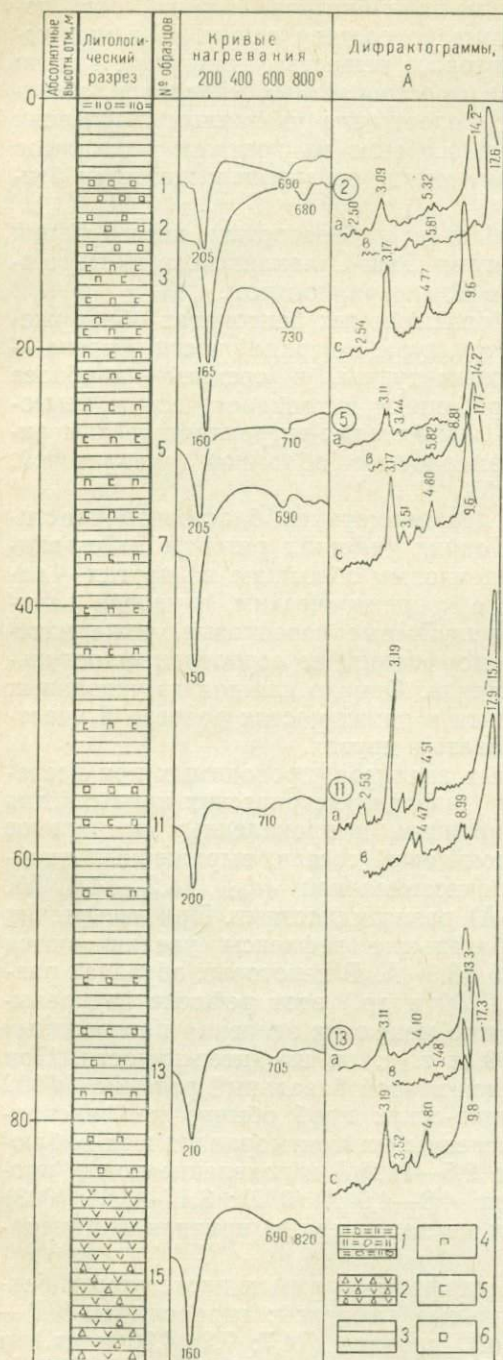


Рис. 29. Литологический разрез продуктивной толщи Даш-Салахлинского месторождения (скв. 1а, центральный участок) с термическими и дифрактометрическими кривыми.

1 — современные отложения, 2 — пирокластические породы: туфопесчаники, туфогравелиты, туфобрекчи; 3 — бентонитовые глины; 4 — налеты марганца; 5 — стяжения гипса; 6 — включения хлорита

Второй эндоэффект протекает в большинстве случаев при температурах 600—690° (максимум при 660—690°) и реже при 550—620°. По величине пики он уступает первому, но выражен довольно четко и связан с освобождением ОН-воды решетки, содержание которой не превышает 5%. Интенсивность этого пика не всегда одинакова. В пределах температур 450—550° иногда отмечаются небольшие эндотермические эффекты, обусловленные примесью другого глинистого минерала.

Третья эндотермическая остановка отмечена на всех термограммах в интервале 790—850°, где происходит полная дегидратация и разрушение кристаллической решетки монтмориллонита. Как правило, указанная эндотермика всегда переходит в небольшой экзотермический пик, обусловленный кристаллизацией аморфных продуктов разрушения глинистых минералов.

На термограммах отдельных образцов бентонитов зафиксирован дополнительный довольно четко выраженный высокотемпературный (720—750°), эндотермический эффект разложения карбоната кальция. В таких случаях общая потеря веса сильно увеличива-

ется за счет выделения  $\text{CO}_2$ . На термограммах отдельных образцов в пределах  $400\text{--}450^\circ$  отмечен связанный с присутствием пирита и частично с органическими веществами.

По химическому составу дашсалахлинские бентониты относятся к водным алюмосиликатам с относительно высоким содержанием глинозема и воды (в среднем  $\text{SiO}_2$  53—55%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,0—15%). Для них характерно преобладание окисного железа над закисным; из щелочноземельных содержание  $\text{CaO}$  часто превышает  $\text{MgO}$ , а из щелочных содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  значительно больше, чем  $\text{K}_2\text{O}$ . По содержанию основных компонентов глины верхнего и нижнего слоев мало отличаются: так,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  в глинах нижнего слоя отмечены в повышенных количествах, тогда как для верхних слоев характерны несколько увеличенные значения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

На электронномикроскопических снимках видны характерные формы монтмориллонитовых частиц: полупрозрачные чешуйки, листоватые агрегаты со скрученными краями, реже нитевидные удлиненные образования. Последние, очевидно, являются палыгорскитами.

Дашсалахлинские бентониты по результатам предварительных технологических испытаний могут считаться высококачественными глинами. Они в активированном виде являются прекрасными адсорбентами при отбелке нефтемасел (средний фактор отбелки 3,0) и «оклейке» вин.

Отбеливающая способность этих глин в естественном виде в большинстве случаев также не уступает эталону — гумбрину, а иногда превосходит его в 1,5—2,5 раза. По средним показателям глинистого раствора (средний удельный вес 1,055; содержание песка 1%) они могут быть отнесены согласно ВТУ к I сорту.

Кроме того, они по предварительным данным являются сырьем, пригодным для окомкования железных руд.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН**

### **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИН СССР**

Глины и глинистые минералы в настоящее время широко применяются в самых различных областях промышленности и новой техники (керамической, огнеупорной, текстильной, пищевой, химической, нефтехимической, нефтедобывающей, литейном производстве, дорожном строительстве и др.) в качестве пластификаторов, наполнителей, сорбентов и катализаторов в виде коагуляционных и кристаллизационных структур.

Однако до сих пор применение таких материалов основывается на чисто эмпирическом подходе к оценке их качества без учета индивидуальных особенностей и кристаллохимического строения дисперсных фаз, механизма их взаимодействия как с неполярными, так и с полярными дисперсионными средами, а также характера образования коагуляционных и кристаллизационных структур в таких системах. Не всегда эффективно применяются с научной точки зрения такие замечательные свойства глин и глинистых минералов, как их способность к ионному обмену, сорбционная активность, набухание и др. Иными словами, при разработке физико-химических основ использования глин СССР необходимо исходить из основных представлений теории лиофильности и физико-химической механики дисперсных структур.

Нами ранее дана количественная оценка лиофильности глинистых минералов различных месторождений Украины и других союзных республик по величинам теплоты смачивания и структурно-сорбционным характеристикам, показано влияние кристаллического строения и обменных катионов на многие коллоидно-химические свойства глин (Овчаренко, 1961).

Однако опыты по теплотам смачивания дают лишь общее представление о гидрофильности объектов и на их основании весьма трудно раскрыть механизм взаимодействия воды с поверхностью глинистых минералов. Анализ ряда физико-химических свойств природных и гомоионных форм глинистых минералов различного кристаллического строения (каолинит, галлаузит, монтмориллонит, вермикулит, палыгорскит), изучение сорбции неполярных и полярных веществ на них методами молекулярной спектроскопии, ЭПР, ЯМР позволили по-новому подойти к трактовке ионного обмена, механизма взаимодействия поверхностно-активных веществ с поверхностью дисперсных фаз и создать общие принципы управления коллоидно-химическими свойствами глинистых минералов, непосредственно связанных с процессами структурообразования в их дисперсиях.

Так, в результате анализа полученных экспериментальных данных и их сопоставления со спектрами воды, адсорбированной на цеолитах, щелочных галлоидах и кристаллогидратах, предложена следующая схема адсорбционного поверхностного комплекса. Молекулы воды в межслоевом пространстве монтмориллонита координируются обменными ионами и одновременно имеют водородную связь с кислородной по-

верхностью минерала. Спектральные исследования показали, что адсорбирующаяся на монтмориллоните вода сохраняется в ней даже при нагревании до 300—350°. Поскольку при такой температуре слои монтмориллонита максимально приближены друг к другу, то гексагональные пустоты являются единственным местоположением остаточных молекул воды. Начинаясь примерно со 100° уменьшение интенсивности полосы 3620  $\text{см}^{-1}$  минерала, которая относится к колебаниям структурных ОН-групп, приводит к выводу о возможности водородной связи между молекулами воды, находящимися в гексагональных пустотах, и его гидроксильными группами.

Исследования ЯМР-спектров показали, что вода, адсорбированная на монтмориллоните и палыгорските, представляет собой подвижную адсорбционную фазу, и модель статической льдоподобной структуры не применима к ней. Поэтому о ее геометрической структуре можно говорить, если рассматривать последнюю в течение очень коротких промежутков времени, не превышающих время нахождения молекул в положении равновесия.

Кратко изложенные выше вопросы лиофильности высокодисперсных минералов теснейшим образом связаны с реологическими и структурно-механическими свойствами их водных дисперсий, методы изучения которых вытекают из основных положений физико-химической механики дисперсных систем, разработанной академиком П. А. Ребиндером и его школой (Ребиндер, 1958, 1963, 1966).

Многочисленные исследования однозначно указывают на коагуляционный характер образования пространственных сеток в дисперсиях глинистых минералов. Такие системы являются тиксотропными, причем тонкие прослойки дисперсионной среды, т. е. наиболее близкие к поверхности частиц слои гидратных оболочек, согласно А. В. Думанскому, оказывают пластифицирующее действие, создавая условия для образования обратимых, хотя и неполных, контактов и значительных остаточных, а иногда и быстрых эластических деформаций. С увеличением толщины прослоек дисперсионной среды между частицами дисперсной фазы по местам контактов, например, за счет адсорбирующихся поверхностно-активных веществ или при замене обменного комплекса глинистого минерала на различного рода ионы, имеет место понижение прочности системы на сдвиг, т. е. ее разжижение, а иногда и потеря тиксотропных свойств.

Следовательно, образование коагуляционных структур осуществляется через весьма тонкие прослойки жидкой дисперсионной среды, толщина которых соответствует минимуму свободной энергии системы. Такие относительно устойчивые прослойки в зависимости от их толщины могут соответствовать либо слабому, либо энергичному сцеплению частиц дисперсной фазы с возникновением коагуляционных структур определенной прочности. В связи с этим последние обладают характерными механическими (деформационными) свойствами, такими, как эластичность, прочность, пластичность, медленная упругость, ползучесть и др. Исходя из изложенного основной принцип управления свойствами силикатных дисперсий сводится к изменению толщины сольватных (гидратных) прослоек между частицами дисперсной фазы и к изменению количества последних в единице объема, что в равной мере соответствует регулировке всех технологических и структурно-механических показателей системы глина — вода.

Учитывая, что глинистые минералы при взаимодействии с водой образуют коагуляционно-тексотропные структуры, с реологической точки зрения относящиеся к твердообразным телам, нами для характеристики таких систем применен модельный анализ (модель Максвелла — Шведова и Кельвина), позволяющий количественно оценить механические свойства и деформационное поведение при наложении и

снятии постоянно действующих нагрузок. На основании широких экспериментальных исследований установлено, что устойчивому состоянию силикатных дисперсий соответствуют определенные значения структурно-механических характеристик: эластичность  $\lambda < 0,5-0,6$ ; статическая пластичность  $Pk_1\eta_1 < (60-80) \cdot 10^{-6} \cdot \text{сек}^{-1}$ ; период истинной релаксации  $\theta_1 \geq 400-450 \text{ сек}$  (табл. 38). По картине развития деформаций глинистые суспензии разделены на шесть структурно-механических типов (рис. 30), непосредственно связанных с поведением таких систем в технологических процессах. Однозначно показано, что высокоустойчивые глинистые дисперсии относятся к нулевому, третьему и четвертому структурно-механическому типу, т. е. в них преобладает развитие относительно быстрых эластических деформаций  $\epsilon'_0$ .

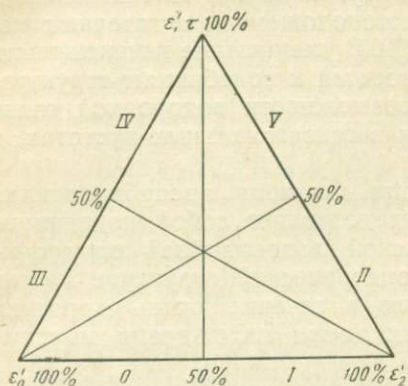


Рис. 30. Структурно-механическая классификация глинистых дисперсий O—V — структурно-механические типы; деформации:  $\epsilon'_0$  — быстрая,  $\epsilon'_2$  — медленная эластическая и  $\epsilon'_1$  — пластическая

Следовательно, структурно-механическая классификация позволяет установить недостатки коагуляционных структур и избрать наиболее рациональные физические, физико-химические, механические и другие методы их устранения с целью получения материалов заданного качества.

Таблица 38

Структурно-механические характеристики дисперсий глинистых минералов и глин

| Глинистые минералы и глины           | C, % | Структурно-механические константы    |                                      |                            |                                    | Структурно-механические характеристики |  |                         | $E_a \cdot 10^{-2}, \text{ эрг/см}^3$ | Структурно-механический тип |
|--------------------------------------|------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|--|--|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
|                                      |      | $E_1 \cdot 10^{-3}, \text{ дн/см}^2$ | $E_2 \cdot 10^{-3}, \text{ дн/см}^2$ | $P_{K_1}, \text{ дн/см}^2$ | $\eta_1 \cdot 10^{-5}, \text{ пз}$ | $\lambda$                              | $P_{K_1} \cdot 10^6, \text{ сек}^{-1}$ | $\theta_1, \text{ сек}$ |                                       |                             |
| Каолинит глуховецкий                 | 44,0 | 64                                   | 100                                  | 300                        | 320                                | 0,336                                  | 9,4                                    | 865                     | 191                                   | IV                          |
| Галлуазит михаловецкий               | 40,0 | 47                                   | 67                                   | 320                        | 260                                | 0,411                                  | 12                                     | 1000                    | 146                                   | IV                          |
| Гидрослюда черкасская                | 36,3 | 12                                   | 60                                   | 67                         | 227                                | 0,267                                  | 2,9                                    | 2270                    | 70                                    | III                         |
| Монтмориллонит черкаский             | 37,6 | 95                                   | 123                                  | 320                        | 360                                | 0,435                                  | 8,9                                    | 670                     | 238                                   | IV                          |
| Монтмориллонит пыжевский             | 26,7 | 18                                   | 33                                   | 55                         | 620                                | 0,346                                  | 0,89                                   | 5450                    | 97                                    | 0                           |
| Монтмориллонит курцевский            | 24,5 | 17                                   | 12                                   | 130                        | 17                                 | 0,596                                  | 76,9                                   | 242                     | 14,4                                  | V                           |
| Монтмориллонит махарадзевский        | 11,4 | 11                                   | 12                                   | 120                        | 80                                 | 0,467                                  | 15,0                                   | 1400                    | 33,8                                  | IV                          |
| Монтмориллонит надиевский            | 24,5 | 20                                   | 21                                   | 70                         | 8                                  | 0,488                                  | 87,6                                   | 78                      | 7,7                                   | IV                          |
| Пальгорскит черкаский                | 22,0 | 48                                   | 93                                   | 140                        | 170                                | 0,340                                  | 8,2                                    | 531                     | 116                                   | IV                          |
| Часовьярская глина                   | 24,2 | 14                                   | 8                                    | 55                         | 25                                 | 0,629                                  | 22                                     | 498                     | 17,0                                  | V                           |
| Дубровский каолинит                  | 59,3 | 50                                   | 159                                  | 343                        | 55                                 | 0,240                                  | 62,5                                   | 149                     | 56                                    | IV                          |
| Горбский бентонит                    | 21,3 | 4,0                                  | 18                                   | 30                         | 33                                 | 0,178                                  | 9,1                                    | 1030                    | 16,4                                  | IV                          |
| Пальгорскит-монтмориллонитовая глина | 14,5 | 22                                   | 60                                   | 210                        | 270                                | 0,263                                  | 7,7                                    | 1675                    | 105                                   | III                         |

Для количественной сравнительной характеристики стабильности суспензий различного состава предложен коэффициент устойчивости коагуляционных структур, представляющий собой отношение относительных быстрых эластических деформаций (%) к содержанию дисперсной фазы (%). Это отношение, связывая между собой основные факторы, определяющие устойчивость глинистых суспензий, выражает их способность, вследствие образования пространственной структуры, не расслаиваться по высоте.

Таким образом, использование структурно-механического анализа, структурно-механической классификации, критериев и коэффициента устойчивости коагуляционных структур позволило нам создать физико-химические основы применения глин СССР в самых различных областях промышленности и новой техники, в частности, как промывочные жидкости в практике бурения нефтяных и газовых скважин, водонепроницаемые составы в гидромелиоративном строительстве, полусухие массы для производства грубой керамики, полуфарфоровые и фарфоровые шликера санитарно-технических изделий, связующие добавки для цеолитных адсорбентов, мазевые и другие основы для нужд формации. Рассмотрим ряд конкретных примеров использования глинистого сырья в указанных выше областях народного хозяйства.

**Промывочные жидкости.** В течение последних лет нами были разработаны методы управления механическими (деформационными) свойствами глинистых дисперсий применительно к конкретным условиям их эксплуатации. К ним следует отнести: химическую обработку, ионный обмен, ультразвуковое диспергирование, составление смесей глинистых минералов различного кристаллического строения, гидротермальную и механическую обработку, изменение концентрации дисперсной фазы и др. В частности, показано, что водные коагуляционные структуры ряда глинистых минералов с повышением содержания последних переходят из неустойчивого в устойчивое состояние. Об этом свидетельствуют величины основных структурно-механических характеристик, переходящих в область критерильных значений (рис. 31). Приведенные зависимости позволяют установить минимальную концентрацию дисперсной фазы, соответствующую образованию стабильного пространственного каркаса. Это хорошо также подтверждается динамическими ( $Pk_2$ ,  $\eta^x_m$ ), прочностными ( $P_m$ ,  $P_1^{-10}$ ) и технологическими ( $T$ ) показателями на примере палыгорскитовых суспензий (рис. 32) с различной плотностью (Круглицкий, 1964).

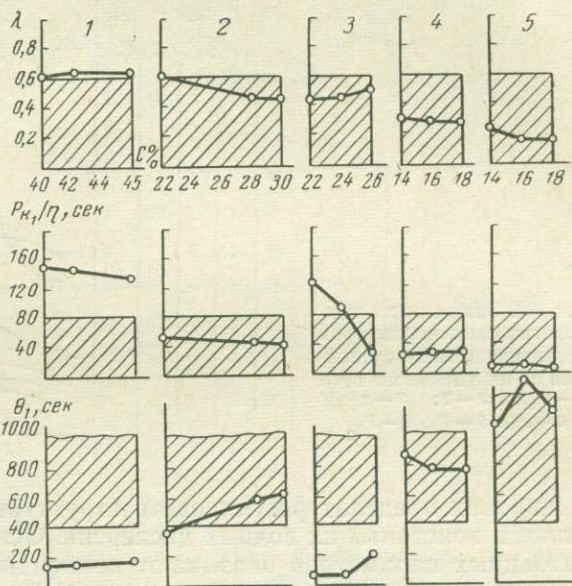


Рис. 31. Зависимость основных структурно-механических характеристик водных суспензий глин от концентрации дисперсной фазы монтмориллонита:  
1 — черкасский; 2 — курцовский; 3 — надиевский; 4 — махарадзевский; 5 — черкасский палыгорскит-монтмориллонит. (Заштрихована область необходимых значений для устойчивого состояния водных дисперсий глин)

Изучение влияния обменных ионов на процессы образования и развития коагуляционных структур в водных дисперсиях каолинита, монтмориллонита и палыгорскита показало, что замещение природного комплекса минералов на ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  и  $\text{Al}^{+++}$  позволяет

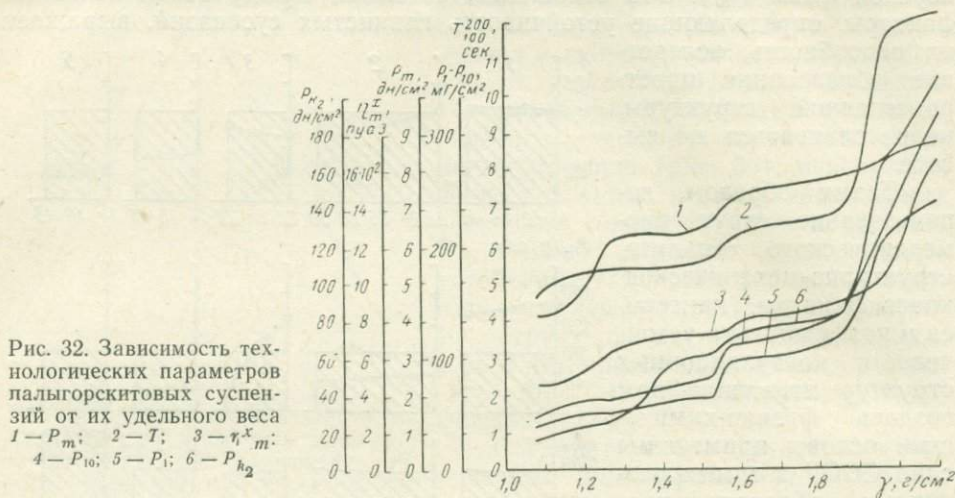


Рис. 32. Зависимость технологических параметров палыгорскитовых суспензий от их удельного веса  
 1 —  $P_m$ ; 2 —  $T$ ; 3 —  $\eta_{sp}^c$ ; 4 —  $P_{10}$ ; 5 —  $P_1$ ; 6 —  $P_{H_2}$

в широких пределах регулировать структурно-механические характеристики и константы их водных дисперсий. Основное влияние на величину указанных параметров оказывают коллоидно-химические свойства глинистого минерала (рис. 33; Круглицкий и др., 1966).

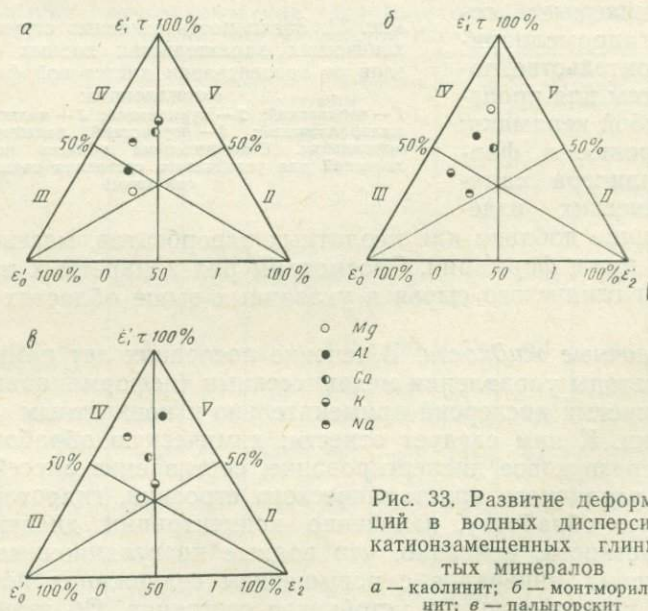


Рис. 33. Развитие деформаций в водных дисперсиях катионзамещенных глинистых минералов  
 а — каолинит; б — монтмориллонит; в — палыгорскит

Рассмотрение химической стабилизации промывочных жидкостей крахмалом и смесью конденсированной сульфит-спиртовой барды (КССБ) и углекислого реагента (УЩР) показало, что с увеличением количества указанных препаратов наблюдается рост прочности коагуляционной структуры и повышение ее антифильтрационных свойств (рис. 34, 35). Однако буровые растворы оптимального состава образуются только при определенных добавках реагентов-стабилизаторов,

т. е. анализ указанных систем с физико-химической точки зрения позволяет установить критические концентрации поверхностно-активных веществ, соответствующие возникновению коагуляционных структур необходимого качества (Овчаренко, Круглицкий и др., 1966).

Исходя из физико-химических основ регулирования свойств дисперсий глинистых минералов, нами разработаны самые разнообразные составы солеустойчивых промывочных жидкостей, которые широко применяются в современной практике бурения нефтяных и газовых скважин.

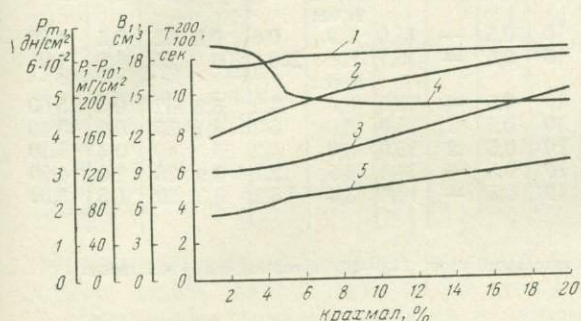


Рис. 34. Зависимость прочностных и фильтрационных характеристик водных дисперсий палыгорскита от количества крахмала  
1 —  $P_m$ ; 2 —  $T$ ; 3 —  $P_{10}$ ; 4 —  $B$ ; 5 —  $P_1$

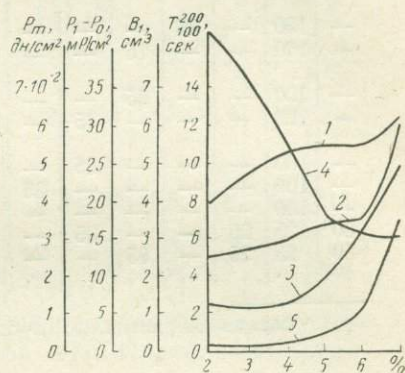


Рис. 35. Зависимость прочностных и фильтрационных характеристик водных дисперсий палыгорскита от количества смеси КССБ+УЩР  
1 —  $P_m$ ; 2 —  $I$ ; 3 —  $P_{10}$ ; 4 —  $B$ ; 5 —  $P_1$

#### Водонепроницаемые составы в гидромелиоративном строительстве.

Сооружение прудов-испарителей для слива сбросовых вод нефтеперерабатывающих и химических заводов имеет очень важное значение. Однако до настоящего времени отсутствуют заполнители траншей (диафрагм), обладающие антифильтрационной устойчивостью при действии агрессивных сред. Решение этой задачи можно осуществить главным образом двумя принципиальными путями: либо изысканием оптимальных глино-грунтовых смесей, либо с помощью химической колматации существующих материалов.

Нами показано, что дисперсии на основе палыгорскит-грунтовых и палыгорскит-монтмориллонит-грунтовых масс как в отсутствии, так и в присутствии электролитов обладают удовлетворительными технологическими показателями и высокой устойчивостью пространственного каркаса. Небольшие добавки глинистых компонентов (14—16%) вполне достаточны для образования тиксотропных коагуляционных структур со сравнительно хорошими антифильтрационными свойствами (табл. 39). Измерения коэффициента фильтрации глино-грунтовых масс показали, что его значения примерно соответствуют глинам водоупорного слоя. Водно- и солеустойчивые глино-грунтовые массы рекомендуемого состава могут быть использованы при прокладке антифильтрационных завес на прудах-испарителях. Это может быть осуществлено путем заполнения траншеи раствором в процессе выемки грунта ковшевым экскаватором с последующей рециркуляцией выбуренной породы, пропитанной такого рода суспензией, в пройденный участок траншеи.

Ю. Ф. Ковальчук показал, что поверхностно-активные вещества, концентрируясь на поверхности раздела фаз, приводят к образованию мощно развитых полимолекулярных слоев, резко изменяющих природу

Технологические показатели суспензий на основе глино-грунтовых масс, обработанных различного рода электролитами

| Содержание слоев глины Черкасского месторождения, % |     |    | Добавлено образцов из скважин <sup>1</sup> , % |    |    |    |    | Добавлено, % |                   |                   | Концентрация суспензий, % | Т, сек | P <sub>12</sub> , мГ/см <sup>2</sup> | P <sub>100</sub> , мГ/см <sup>2</sup> | В, см <sup>3</sup> | К, мм | P <sub>т</sub> · 10 <sup>-2</sup> , дн/см <sup>2</sup> |
|---|-----|----|--|----|----|----|----|--------------|-------------------|-------------------|---------------------------|--------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|-------|--|
| II  | III | IV | 11   | 42 | 50 | 65 | 81 | NaCl         | CaCl <sub>2</sub> | CaSO <sub>4</sub> |                           |        |                                      |                                       |                    |       |  |
| —   | 100 | —  | 85   | —  | —  | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 15,0                      | 3,7    | 5,2                                  | 6,3                                   | 65                 | 0,4   | 3,80   |
| —   | 100 | —  | —  | 15 | —  | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 16,1                      | He     | 200                                  | 200                                   | 23                 | 2,0   | 12,0   |
| —   | 100 | —  | —  | 85 | —  | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 15,0                      | течет  | 0,6                                  | 0,8                                   | 62                 | 0,5   | 4,00   |
| —   | 100 | —  | —  | —  | 15 | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 16,1                      | He     | 200                                  | 200                                   | 23                 | 4,0   | 11,0   |
| —   | 100 | —  | —  | —  | 85 | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 15,0                      | течет  | 4,2                                  | 6,3                                   | 62                 | 0,8   | 5,00   |
| —   | 100 | —  | —  | —  | —  | —  | 85 | 10           | 0,5               | 2                 | 15,0                      | 3,6    | 6,3                                  | 8,4                                   | 55                 | 0,6   | 3,40   |
| —   | 100 | —  | —  | —  | —  | —  | 85 | 10           | 0,5               | 2                 | 15,0                      | 3,8    | 4,2                                  | 58                                    | 49                 | 0,4   | 4,10   |
| 50  | 25  | 25 | —  | —  | 85 | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 14,4                      | 4,5    | 2,7                                  | 3,9                                   | 38                 | 2,0   | 4,50   |
| 50  | 25  | 25 | —  | 85 | —  | —  | —  | 10           | 0,5               | —                 | 14,4                      | 3,4    | 5,2                                  | 6,3                                   | 50                 | 1,5   | 3,60   |

<sup>1</sup> Образцы содержат (в %) ; 1,8—22,3 растительного слоя; 20,0—59,8 суглинка; 30,4—74,1 песка.

и свойства грунтов. Поверхностно-активные вещества, взаимодействуя с минеральной частью грунта, образуют гидрофобные слои вокруг частичек почвы, которые препятствуют контакту воды с грунтом и ее расклинивающему действию. Применение современных методов исследований: радиоспектроскопии, рентгенографии, реологии и адсорбционного анализа позволило получить достоверные данные о природе взаимодействия поверхностно-активных веществ с минералами почвы, указывающие на существование ковалентного типа связи в системе полимер — Почва. Коагуляционная структура исследуемых систем при ее обработке кубовыми остатками высших жирных спиртов и полиакриламидом состоит из раствора последних и диспергированных частичек дисперсной фазы, число которых с течением времени увеличивается. Это приводит к росту быстрых и медленных эластических деформаций, в результате чего энергия сил молекулярного взаимодействия между частицами грунта изменяет характер деформационного процесса и система переходит из пятого во второй структурно-механический тип. Как подтверждение изменения структурно-агрегатного состояния: устойчивое во времени снижение фильтрационных потерь на 80—90%. Наличие коллоидно-химической связи в системе полимер — почва определяет высокую степень стойкости кальматированного слоя противодействия высоких и низких температур, попеременного увлажнения, высыхания и его вымывания (табл. 40).

*Полусухие массы в производстве грубой керамики.* Исследование процессов коагуляционного структурообразования в малоувлажненных дисперсиях глинистых минералов имеет важное значение в технологии керамики и огнеупоров для разработки оптимальных режимов производства изделий по способу полусухого прессования. В связи с этим мы рассмотрели характер и особенности образования коагуляционных структур в полусухих массах глуховецкого каолинита и черкасской гидрослюды, обладающих различной кристаллической структурой, исходя из основных положений теории и методов физико-химической механики структурированных систем.

На основании кривых константа — влагосодержание определена экстремальная точка, соответствующая оптимальным значениям струк-

Структурно-механические свойства естественного и обработанного поверхностно-активного вещества образцов почвогрунтов

| Образец  | Влажность, % | Структурно-механические константы    |                                      |  |                                     | Структурно-механические характеристики |   |                         | Деформации, %  |                |                | $E_s \cdot 10^{-5}, \text{ дн/см}^2$ |
|--|--------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------------|--|---|-------------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------------------|
|  |              | $E_1 \cdot 10^{-6}, \text{ дн/см}^2$ | $E_2 \cdot 10^{-6}, \text{ дн/см}^2$ | $P_{K_1} \cdot 10^{-4}, \text{ дн/см}^2$ | $\eta_1 \cdot 10^{-8}, \text{ лз.}$ | $\lambda$                              | $\frac{P_{K_1}}{\eta_1} \cdot 10^4, \text{ сек}^{-1}$ | $\theta_1, \text{ сек}$ | $\epsilon_0^1$ | $\epsilon_2^1$ | $\epsilon_1^1$ |                                      |
| Естественный . . . . .   | 33           | 204                                  | 81                                   | 3,5                                      | 200                                 | 0,715                                  | 1,75  | 344                     | 7,2            | 18,8           | 74,0           | 151                                  |
| Обработанный высшими жирными спиртами 0,5%-ным раствором . . . . . | 35           | 60                                   | 28                                   | 3  | 300                                 | 0,681                                  | 1,0   | 1570                    | 19,5           | 4,8            | 38,7           | 118                                  |
| То же, 1%-ным раствором . . . . .                                  | 33,7         | 202                                  | 77                                   | 4  | 100                                 | 0,724                                  | 4,0   | 178                     | 4,3            | 11,2           | 84,5           | 86,5                                 |
| Полиакриламидом . . . . .  | 37           | 110                                  | 40                                   | 2,5                                      | 300                                 | 0,734                                  | 1,2   | 930                     | 13,6           | 37,3           | 49,1           | 149                                  |

турно-механических свойств системы; в случае каолинита она соответствует 12,1%, гидрослюды 24,2% влаги (табл. 41). Полученные экспериментальные данные позволят в дальнейшем с научной точки зрения обосновать технологический процесс производства грубой керамики по методу полусухого прессования.

*Полуфарфоровые и фарфоровые шликера.* В последнее время в керамическом производстве вместо полевого шпата и пегматита широко применяется перлит, что имеет важное народнохозяйственное значение. Однако несмотря на актуальность вопроса, научно-исследовательские работы по подбору составов перлитосодержащих масс и технологии производства изделий из них ведутся без предварительного определения их реологических свойств. Отсутствие полных данных по реологическим показателям и кинетике структурообразования перлитовых масс затрудняет подбор технологического режима в производстве керамических изделий.

В связи с изложенным нами изучены процессы структурообразования в полуфарфоровых шликерах, содержащих кусковой отборный (КК — <50 мм), непромытый (КСН 5—50 мм) и промытый (КСП 5—50 мм) перлит в количествах 15 и 28% (по весу). На основании экспериментальных данных показано, что знание кинетики структурообразования по-

Таблица 41  
Структурно-механические характеристики полусухих дисперсий глинистых минералов

| Влажность, % | Структурно-механические характеристики |   |                         | Структурно-механический тип |
|--------------|--|---|-------------------------|-----------------------------|
|              | $\lambda$                              | $P_{K_1}/\eta_1 \cdot 10^6, \text{ сек}^{-1}$ | $\theta_1, \text{ сек}$ |                             |

*Глуховецкий каолинит*

|      |       |       |      |     |
|------|-------|-------|------|-----|
| 5,0  | 0,345 | 0,105 | 5760 | 0   |
| 7,6  | 0,348 | 0,125 | 1980 | III |
| 8,4  | 0,375 | 0,111 | 1840 | III |
| 10,2 | 0,322 | 0,102 | 1850 | III |
| 11,1 | 0,292 | 0,107 | 1580 | III |
| 11,4 | 0,243 | 0,114 | 1620 | III |
| 11,7 | 0,264 | 0,113 | 1340 | III |
| 12,1 | 0,224 | 0,108 | 1680 | III |
| 14,4 | 0,239 | 0,126 | 1670 | III |
| 18,2 | 0,336 | 0,204 | 1850 | III |
| 24,5 | 0,354 | 0,193 | 1970 | III |

*Черкасская гидрослюда*

|      |       |       |      |     |
|------|-------|-------|------|-----|
| 19,5 | 0,210 | 0,046 | 3630 | III |
| 21,3 | 0,209 | 0,048 | 3850 | III |
| 23,1 | 0,196 | 0,050 | 3450 | III |
| 23,3 | 0,192 | 0,050 | 3220 | III |
| 24,2 | 0,116 | 0,032 | 3220 | III |
| 26,0 | 0,302 | 0,053 | 2370 | III |

луфарфоровых масс позволяет осуществить правильный выбор их состава и типа перлита, определить тиксотропное упрочнение структуры в любой промежуток времени и рассчитать величину предельного напряжения сдвига коагуляционно-тиксотропной структуры применительно к требованиям технологического процесса и мощности перерабатывающего оборудования (Кутателадзе, Мамаладзе, Круглицкий, 1967).

Структурно-механический анализ показал, что фарфоровые массы на основе перлита (М-2), по сравнению с массами, содержащими полевой шпат (М-5), характеризуются понижением модуля быстрой эластичности  $E_1$ , условного статического предела текучести  $P_{K_1}$ , наибольшей пластической вязкости  $\eta_1$ , эластичности, статической пластичности, периода истинной релаксации и повышением модуля медленной эластичности  $E_2$  и равновесного модуля  $E$ . Система М-2 обладает несколько меньшей прочностью коагуляционной структуры, на что указывают значения условного модуля деформации  $E_2$ . Это объясняется особой ролью перлита в построении коагуляционно-тиксотропной структуры (табл. 42; Кутателадзе, Мамаладзе, Круглицкий, 1968). Исследуемые

Таблица 42

Структурно-механические свойства  
в перлит-и полевошпатсодержащих фарфоровых массах

| Массы | С, % | Структурно-механические константы        |  |  |  |                             | Структурно-механические характеристики |   |                  | $E_2 \cdot 10^{-5}$ , эр/см <sup>3</sup> | Структурно-механический тип |
|-------|------|--|--|--|--|-----------------------------|--|---|------------------|--|-----------------------------|
|       |      | $E_1 \cdot 10^{-6}$ , дн/см <sup>2</sup> | $E_2 \cdot 10^{-6}$ , дн/см <sup>2</sup> | $E \cdot 10^{-6}$ , дн/см <sup>2</sup> | $P_{K_1} \cdot 10^{-4}$ , дн/см <sup>2</sup> | $\eta_1 \cdot 10^{-8}$ , пз | $\lambda$                              | $\frac{P_{K_1}}{\eta_1} \cdot 10^6$ , сек <sup>-1</sup> | $\theta_1$ , сек |  |                             |
| М-2   | 76,6 | 57,7                                     | 32,0                                     | 20,7                                   | 1,6  | 189                         | 0,645                                  | 0,845   | 914              | 96,6                                     | V                           |
| М-5   | 76,2 | 62,0                                     | 28,7                                     | 19,6                                   | 2,4  | 214                         | 0,680                                  | 1,140   | 1007             | 104                                      | V                           |

массы, судя по технологическим показателям, удовлетворяют требованиям производства фарфоровых изделий. Поэтому очевидно, что такие системы должны относиться к пятому структурно-механическому типу. Перлитсодержащие фарфоровые шликера по своим структурно-механическим свойствам почти идентичны с полевошпатовыми фарфоровыми массами. Это говорит о том, что замена полевого шпата в них перлитом не будет влиять на их формовочные свойства.

*Связующие добавки для цеолитных адсорбентов.* При помощи существующих параметров оценки технологических свойств цеолитных адсорбентов, таких, как насыпной вес, активность, механическая прочность, можно судить об их качестве и пригодности для промышленности. Однако такие параметры носят эмпирический (опытный) характер и не могут, к сожалению, указать пути выбора оптимальных составов связующих добавок и регулирования их свойств с целью получения материалов с наперед заданными механическими (деформационными) свойствами.

На основании экспериментальных данных показано, что массы с наилучшими показателями (глуховский каолинит) относятся к нулевому структурно-механическому типу и обладают минимальной эластичностью и сравнительно высоким периодом истинной релаксации. Массы на основе глуховецкого каолинита имеют неудовлетворительные технологические параметры, которым соответствуют максимальная эластичность и период истинной релаксации (табл. 43).

Структурно-механические константы и характеристики основных типов связующих

| Глина                               | Критическая (оптимальная) влага, % | Структурно-механические константы    |                                      |                                    |  | Структурно-механические характеристики |   |                         | Структурно-механический тип |
|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--|--|---|-------------------------|-----------------------------|
|                                     |                                    | $E_1 \cdot 10^{-6}, \text{ дн/см}^2$ | $E_2 \cdot 10^{-6}, \text{ дн/см}^2$ | $\eta_1 \cdot 10^{-8}, \text{ пз}$ | $P_{K_1} \cdot 10^{-4}, \text{ дн/см}^2$ | $\lambda$                              | $\frac{P_{K_1}}{\eta_1} \cdot 10^6, \text{ сек}^{-1}$ | $\theta_1, \text{ сек}$ |                             |
| Глуховский каолинит                 | 46,4                               | 25                                   | 50                                   | 250                                | 2,8                                      | 0,334                                  | 1,12  | 3,44                    | 0                           |
| Курцовский монтмориллонит . . . . . | 47,4                               | 75                                   | 125                                  | 520                                | 2,8                                      | 0,375                                  | 0,54  | 260                     | V                           |
| Глуховецкий каолинит                | 38,0                               | 20                                   | 7,2                                  | 180                                | 2,8                                      | 0,735                                  | 1,56  | 660                     | IV                          |

Дальнейшее изучение других образцов связующих добавок позволит установить критериальную количественную характеристику их структурно-механических свойств, соответствующих оптимальному режиму технологического процесса. Это в свою очередь позволит определить недостатки дисперсных структур и научно обосновать избранные методы их устранения.

*Мазевые и другие основы для нужд формации.* Исследуя водные дисперсии глинистых минералов в виде суспензий или мазевых основ, наряду с изучением набухания, гелеобразования и других физико-химических свойств, необходимо обращать внимание как на индивидуальную природу глинистого материала, так и на его концентрацию (при соответствующем обменном ионе) с целью получения препаратов необходимого качества. Однако при использовании глин в качестве мазевых основ и линиментов даются только общие указания о соотношении между количеством воды и глины. В фармацевтической практике отсутствуют научно-исследовательские работы, связанные с изучением процессов структурообразования водных дисперсий глинистых минералов, замещенных на различные катионы, в широком диапазоне концентраций дисперсной фазы.

В связи с изложенным нами впервые изучены структурно-механические свойства гомогенных модификаций каолинита и галлуазита при самом различном содержании глинистого минерала (суспензии, мази, пасты) и показана роль его кристаллической структуры в образовании коагуляционно-тиксотропных пространственных каркасов. Даны общие указания о регулировании свойств фармацевтических препаратов на основе глин и глинистых минералов применительно к требованиям медицинской практики, исходя из основных представлений о структурообразовании в дисперсных системах (Сало, Круглицкий, Третинник, 1967).

Мы в настоящем разделе остановились только на некоторых аспектах рационального использования физико-химических основ применения глин и глинистых минералов СССР в ряде отраслей промышленности и новой техники. Между тем в этом направлении получены также положительные результаты и в других областях народного хозяйства (электротехническая, пищевая, легкая, машиностроительная, металлургическая промышленность, аэродромное и дорожное строительство, сорбционная техника, сельское хозяйство и др.).

Таким образом, физико-химическая механика дала огромный толчок в познании механизма образования пространственных структур в дисперсиях глин путем детального структурно-механического анали-

за, применения новых научно обоснованных критериев оценки устойчивости и качества глинистых дисперсий, использования коэффициента устойчивости, структурно-механической классификации и схемы управления механическими (деформационными) показателями системы глина — вода, применила для этого ионный обмен, химическую обработку, ультразвуковое диспергирование, гидротермальную обработку, составление смесей глинистых минералов различного кристаллического строения и др.

Раскрытие природы взаимодействия твердых фаз с дисперсионными средами, с одной стороны, и управление дисперсными структурами методами физико-химической механики — с другой, указывают на пути создания оптимальных технологий переработки и использования глинистого сырья в различных отраслях промышленности.

Создание физико-химических основ использования глин и глинистых минералов открывает новые сферы их применения и изучения в промышленности и технике: поиски надежной теории генезиса глин, разработка методов синтеза глинистых минералов и превращения одних в другие, принципы модифицирования глин, использование физических методов и экстремальных условий для создания новых материалов, в том числе сорбентов, катализаторов, наполнителей, разработка оптимальных составов термосолеустойчивых промывочных жидкостей для бурения скважин на нефть и газ в самых сложных геологических условиях.

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И ОТБЕЛИВАЮЩИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАГИЕ (П-ОВ МАНГЫШЛАК)**

В настоящее время на п-ове Мангышлак проводятся интенсивные поиски новых районов залегания бентонитовых глин. Мы ставили задачу детального исследования физико-химических свойств этих глин, чтобы раскрыть возможность применения их в различных отраслях народного хозяйства.

Ниже приводятся результаты исследования возможности применения этих глин в качестве катализаторов крекинга и эффективных адсорбентов для очистки нефтепродуктов и растительных масел.

#### **Очистка нефтепродуктов**

Очистке подвергалось дизельное топливо по разработанному в нашей лаборатории контактному способу (Баталова, Асанова, Сокольский, 1958). Очищенный нефтепродукт фильтровали и колориметрировали на КН-51. Из большого количества проб глин Карагие были выбраны образцы 201, 202, 203, 210, обладающие относительно большой катионообменной емкостью, составляющей 40 мг-экв на 100 г.

Установлено, что эти глины в естественном виде обладают низкой отбеливающей способностью. Факторы обесцвечивания испытуемых образцов глин Карагие изменяются от 1,53 до 1,81. Как правило, отбеливающие свойства бентонитов резко повышаются после их кислотной обработки. Поэтому исследуемые нами образцы глин 201, 202, 203, 210 были подвергнуты обработке серной кислотой. Данные по очистке дизельного топлива активированными образцами глин представлены в табл. 44.

Из табл. 44 видно, что все испытуемые адсорбенты обладают довольно высокими отбеливающими свойствами. Все адсорбенты даже при малых (5%-ных) количествах от веса нефтепродукта дают удовлетворительные факторы обесцвечивания 2,83—2,91.

При этом следует указать, что по литературным данным (Вайштейн, Козлова, 1960) кондиционными считаются те адсорбенты, которые дают степень обесцвечивания не ниже 2,5. Особенно высокие факторы обесцвечивания наблюдаются при 10%-ном расходе адсорбентов: 3,75—4,16. Приведенные выше результаты позволяют считать, что эти адсорбенты могут быть применены для очистки нефтепродуктов.

Таблица 44

## Очистка дизельного топлива активированными глинами

| № образца | Степень обработки                 | Фактор обесцвечивания при расходе бентонита |      |
|-----------|-----------------------------------|---|------|
|           |                                   | 5%  | 10%  |
| 201       | Активированный 20 %-ной $H_2SO_4$ | 2,91  | 3,75 |
| 202       | То же                             | 2,83  | 3,75 |
| 203       | " "                               | 2,83  | 3,83 |
| 210       | " "                               | 2,91  | 4,16 |
| 201       | То же, 15 %-ной $H_2SO_4$         | 2,83  | 3,75 |
| 202       | То же                             | 2,83  | 3,75 |
| 203       | " "                               | 2,83  | 3,83 |
| 210       | " "                               | 2,83  | 4,00 |

## Каталитическая активность глин месторождения

В настоящей работе также были изучены каталитические свойства естественных и активированных образцов бентонитовых глин. Испытание активности этих глин проводилось в лабораторных условиях по стандартной методике (Агафонов, 1952) по реакции крекинга стандартного сырья (керосино-газойлевой фракции малгобекской нефти).

Результаты исследования каталитических свойств некоторых естественных и активированных образцов глин приведены в табл. 45. Из табл. 45 видно, что глины Карагие в естественном виде обладают низкой каталитической активностью; индекс активности их изменяется от 6,4 до 8,5.

Таблица 45

## Каталитическая активность образцов

| № образца | Степень обработки                             | Активность, пункты |
|-----------|---|--------------------|
| 201       | Неактивированная глина                        | 6,6                |
|           | Активированная 20 %-ной $H_2SO_4$ —6ч кипения | 15,9               |
|           | То же 15 %-ной $H_2SO_4$ " "                  | 16,8               |
| 202       | Неактивированная глина                        | 6,4                |
|           | Активированная 20 %-ной $H_2SO_4$ " "         | 15,1               |
|           | " 15 %-ной $H_2SO_4$ " "                      | 15,5               |
| 203       | Неактивированная глина                        | 8,5                |
|           | Активированная 20 %-ной $H_2SO_4$ " "         | 15,5               |
|           | " 15 %-ной $H_2SO_4$ " "                      | 15,0               |
| 210       | Неактивированная глина                        | 7,8                |
|           | Активированная 20 %-ной $H_2SO_4$ " "         | 16,0               |
|           | " 15 %-ной $H_2SO_4$ " "                      | 1,5                |

После серноокислотной обработки активность бентонитов заметно повышается, но остается значительно ниже каталитической активности промышленных синтетических алюмосиликатов.

Таким образом, в результате серноокислотной активации значительно повышаются отбеливающие свойства бентонитов района Карагие, однако каталитические свойства их, несмотря на некоторое повышение, остаются неудовлетворительными.

## Отбелка хлопкового масла

Была проведена отбелка хлопкового масла полученными адсорбентами и определена маслоспособность этих адсорбентов. Результаты определений при оптимальных условиях контактирования приведены в табл. 46.

Из табл. 46 видно, что данные образцы обладают почти одинаковыми отбеливающими свойствами и являются хорошими адсорбентами для отбелки хлопкового

Таблица 46

### Отбеливающая способность и маслоспособность адсорбентов

| № образца | Степень обработки                                     | Фактор обезбесивания при расходе адсорбента, % от веса масла |     |     |     | Маслоспособность, % |
|-----------|---|--|-----|-----|-----|---------------------|
|           |   | 1  | 2   | 3   | 4   |                     |
| 201       | Активированный 20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,7  | 1,9 | 2,1 | 2,5 | 62                  |
| 202       | То же   | 1,7  | 1,9 | 2,2 | 2,5 | 60                  |
| 203       | " "   | 1,6  | 2,0 | 2,3 | 2,5 | 60                  |
| 210       | " "   | 1,6  | 1,9 | 2,2 | 2,5 | 61                  |

масла. Однако маслоспособность их несколько выше по сравнению с маслоспособностью активированной чешской глины (51%), применяемой в настоящее время в масло-жировой промышленности Советского Союза.

В целях установления причины проявления каталитических и отбеливающих свойств бентонитов мы определяли природу катионов обменного комплекса. Катионообменная способность образцов устанавливалась вытеснением обменных катионов,

растворами нейтральных солей соответствующих катионов (Аринушкина, 1961; Книпович, Морачевский, 1958; Гедройц, 1933). Катионная емкость глины определялась с учетом наличия в них гипса, карбонатов и водорастворимых солей.

Данные исследования катионообменной способности естественной и активированной глины образца 210 приведены в табл. 47.

Таблица 47

### Состав обменных катионов

| № образца | Степень обработки  | Содержание обменных катионов, мг-экв/100 г образца* |                  |                 |   |       |
|-----------|--|---|------------------|-----------------|---|-------|
|           |  | Ca <sup>2+</sup>                                    | Mg <sup>2+</sup> | Na <sup>+</sup> | Обменная кислотность (H <sup>+</sup> + Al <sup>3+</sup> ) | Сумма |
| 210       | Естественный . . . . .   | 3,73  | 9,73             | 27,87           | —   | 41,33 |
| 210       | Активированный 15%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в течение 6 ч при 97—98° . . . . . | —   | 3,14             | 4,02            | 20,82   | 27,98 |
| 210       | Активированный 20%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> в течение 6 ч при 97—98° . . . . . | —   | 2,41             | 3,98            | 22,80   | 29,19 |

\* Результаты даны на абсолютно сухое вещество.

Катионообменная емкость естественного образца 210—41,33 мг-экв на 100 г глины, причем из общего числа обменноспособных катионов большую часть (66%) составляют ионы Na<sup>+</sup>, которые являются ядами для катализаторов крекинга. Как известно, содержание Na<sub>2</sub>O в катализаторах крекинга не должно превышать 0,2%. В активированных глинах Карагие катионы Na<sup>+</sup> в переводе на Na<sub>2</sub>O составляют 0,12%. Поэтому такое количество Na<sub>2</sub>O, по-видимому, вряд ли является основной причиной невысокой каталитической активности образцов.

Естественный образец не обладает кислыми свойствами и не проявляет заметных отбеливающих и каталитических свойств. Кислыми свойствами обладают только активированные глины. После кислотной активации образца вследствие замещения обменоспособных катионов бентонита на ионы  $H^+$  и  $Al^{3+}$  появляются каталитические и отбеливающие свойства его.

Исходя из полученных данных считаем, что каталитическую активность и отбеливающую способность проявляют лишь образцы, имеющие в обменном положении  $H^+$  и  $Al^{3+}$ , т. е. образцы, обладающие кислыми свойствами.

Из сказанного следует:

1. Природные глины месторождения Карагие п-ова Мангышлак обладают слабой отбеливающей способностью и низкой каталитической активностью.

2. Отбеливающей способностью обладают лишь только кислые образцы бентонитов.

3. Бентонитовые глины месторождения Карагие, активированные 15 и 20%-ной серной кислотой в течение 6 ч при  $97-98^\circ$ , обладают удовлетворительными отбеливающими свойствами по отношению к нефтепродуктам. Данные глины могут быть использованы для очистки нефтепродуктов.

4. Полученные адсорбенты обладают хорошими отбеливающими свойствами по отношению к хлопковому маслу и могут быть применены для отбелики.

5. Активированные глины обладают неудовлетворительной каталитической активностью.

#### НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН — ГИЛЬАБИ НОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

К числу наиболее интересных и практически важных характерных особенностей бентонитовых глин относится их универсальная реакционная способность и адсорбционная активность. В зависимости от термодинамических условий процесса бентонитовые глины проявляют определенную избирательность действия, ускоряя одни реакции или процессы и тормозя другие. Так, при низких температурах они проявляют высокую адсорбционную способность по отношению к парам и жидким полярным и неполярным веществам, при средних — отбеливающие, полимеризующие и водородоперераспределяющие свойства, а при температурах выше  $350-400^\circ$  каталитическую способность.

Бентонитовый тип глин — гильяби широко распространен в Азербайджане. Из месторождений этого вида сырья к началу 60-х годов наиболее известными и изученными были Ханларское и ряд небольших месторождений на севере Апшерона.

Исследования показали, что гильяби указанных месторождений в основном состоят из монтмориллонита, в естественном виде они обладают высокими адсорбционной и оклеивающей способностями, но невысокой отбеливающей и каталитической активностью. Однако их каталитическая активность и отбеливающая способность по отношению к нефтепродуктам резко повышаются после активации минеральными кислотами.

В связи с истощением запасов старых месторождений Азербайджана, ограниченностью сырьевых ресурсов высококачественных бентонитов вообще в нашей стране за последние 10 лет в республике геологами с целью обеспечения потребностей народного хозяйства проведены широкие поисковые и разведочные работы. В результате открыты но-

вые крупные месторождения гильяби в Казахском районе и Центральном Кобыстане.

В данном разделе приводятся результаты исследований некоторых физико-химических свойств и минерального состава бентонитовых глин-гильяби указанных выше месторождений.

### Химический и минеральный состав

Дифрактометрическим и электронномикроскопическим анализами установлено, что гильяби Даш-Салахлинского, Беглярского, Кашкурякского и Али-Байрамлинского месторождений состоят в основном из монтмориллонита, слагающего более 70% породы (рисунки 36, 37). Со-

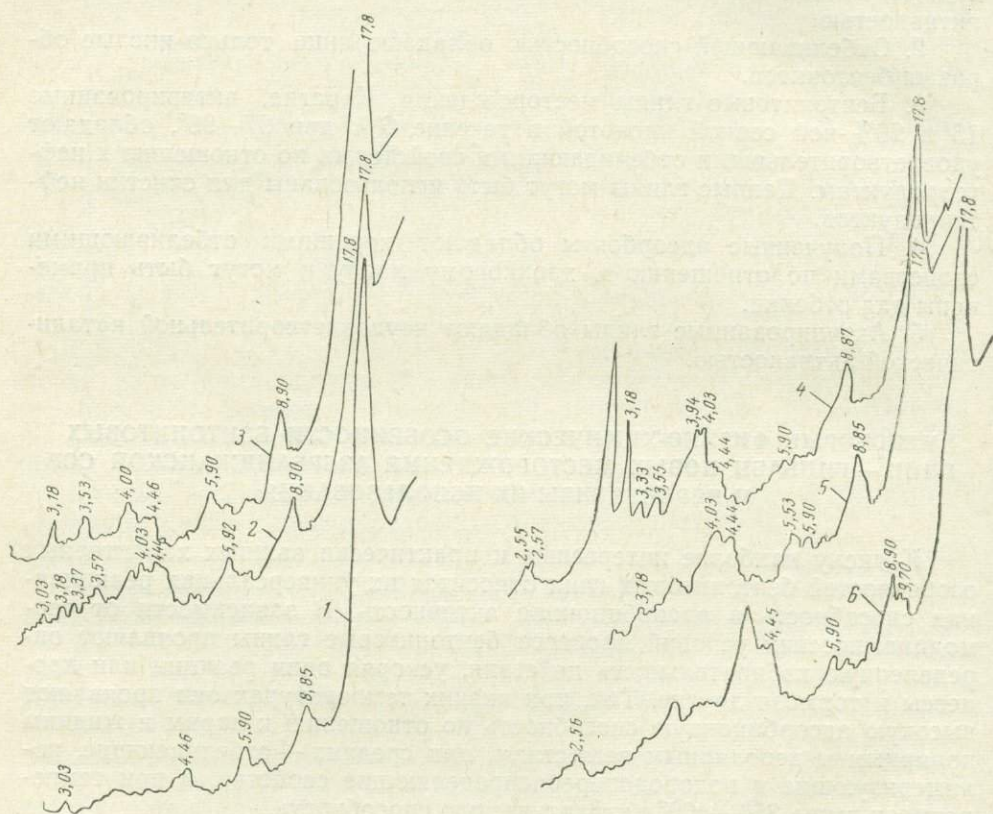


Рис. 36. Рентгенодифрактометрические кривые образцов естественных глин из месторождений:

1 — Ханлар; 2 — Кашкуряк; 3 — Бегляр; 4—6 — Али-Байрамлы

путствующими минералами-примесями являются  $\alpha$ -кристобалит, полевые шпаты, сапонит, кварц, гидрослюда, кальцит и др.

Результаты химического анализа и состав обменного комплекса исследованных глин-гильяби показаны в таблицах 48 и 49. На основании этих анализов рассчитаны структурные химические формулы наиболее известных старых и новых месторождений Азербайджана (табл. 50).

Из приведенных данных видно, что гильяби можно разделить на две группы: 1) гильяби, тетраэдрическая сетка решетки которых состоит только из кремнекислородных соединений; 2) гильяби, в тетраэдрической сетке решетки которых ионы кремния частично изоморфно замещены на атомы Al. К первой группе относятся гильяби Ханлар-

ского, Беглярского, Кашкурякского, частично Али-Байрамлинского месторождений; ко второй — гильяби Геокмалинского, Хурдаланского, Шамхорского и Даш-Салахлинского месторождений.

Общим для гильяби всех месторождений является то, что в их октаэдрической сетке решетки часть атомов Al изоморфно замещена на

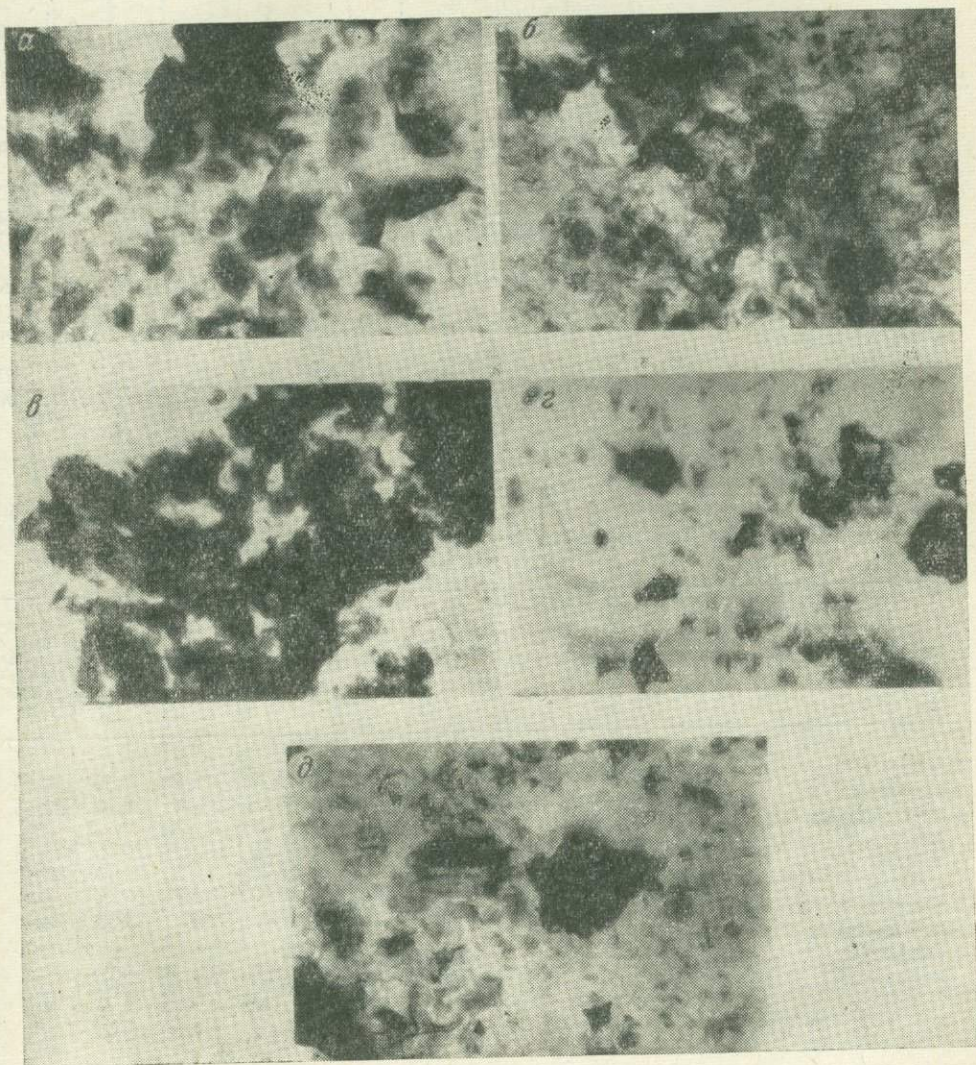


Рис. 37. Электронномикроскопические снимки естественных образцов глин  
 а — Даш-Салахлы; б — Бегляр; в — Кашкуряк; г — Али-Байрамлы (канавка 1); д — Али-Байрамлы (канавка 10)

атомы Mg и Fe. Причем количество замещенных атомов и их соотношение в составе решетки глин различных месторождений различно. Обменный комплекс гильяби всех месторождений представлен ионами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  и  $Mg^{++}$ . После сернокислотной активации катионный состав гильяби в значительной степени изменяется в результате обмена  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  и  $Mg^{++}$  на водород активирующей кислоты и частичного разрушения решетки монтмориллонита.

Рентгенодифрактометрические кривые исследованных гильяби показывают, что слагающий их монтмориллонит принадлежит к диоктаэдрической структурной разновидности. Это подтверждается межплос-

Химический состав гильяби (в %)

| Месторождение   | Образец        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | SO <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> |
|-----------------|----------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Бегляр          | Естественный   | 54,07            | 16,10                          | 3,82                           | 2,02 | 1,70 | 3,80            | 0,16             | 1,42              | 0,31             | 9,81                          | 9,56                          |
| Кашкуряк        | То же          | 55,15            | 15,13                          | 4,02                           | 1,99 | 2,00 | 2,10            | 0,13             | 1,09              | 0,72             | 8,76                          | 10,72                         |
| Али-Байрамлы    | " "            | 48,19            | 17,10                          | 3,66                           | 3,54 | 0,46 | 3,60            | Следы            | 1,45              | 0,32             | 15,26                         | 8,10                          |
| канавы 1        | " "            | 52,16            | 16,13                          | 3,81                           | 4,42 | 0,97 | 2,17            | Следы            | 2,16              | 0,47             | 13,56                         | 6,80                          |
| канавы 10       | " "            |                  |                                |                                |      |      |                 |                  |                   |                  |                               |                               |
| Даш-Салахлы     | " "            | 49,12            | 18,16                          | 3,16                           | 2,05 | 3,48 | 2,47            | 0,28             | 0,74              | 1,82             | 5,14                          | 12,67                         |
| шурф 1          | " "            | 49,81            | 18,52                          | 2,59                           | 2,30 | 3,80 | 0,44            | 0,28             | 0,56              | 1,17             | 5,96                          | 14,66                         |
| шурф 2          | " "            | 55,68            | 14,87                          | 3,48                           | 1,14 | 3,28 | 0,57            | 0,23             | 2,86              | 0,87             | 3,30                          | 9,77                          |
| Шемаха-Хылмылды | " "            |                  |                                |                                |      |      |                 |                  |                   |                  |                               |                               |
| Бегляр          | Активированный | 62,12            | 13,30                          | 2,60                           | 1,62 | 1,30 | 0,60            | 0,10             | 0,67              | 0,12             | 8,00                          | 10,20                         |
| Кашкуряк        | То же          | 62,61            | 12,40                          | 3,25                           | 1,02 | 1,80 | 0,50            | 0,10             | 0,42              | 0,37             | 8,12                          | 9,56                          |
| Али-Байрамлы    | " "            | 57,16            | 14,10                          | 3,02                           | 2,32 | 0,36 | 2,00            | Следы            | 0,65              | 0,12             | 13,83                         | 8,21                          |
| канавы 1        | " "            | 60,76            | 13,56                          | 3,00                           | 2,47 | 0,82 | 2,10            | Следы            | 1,08              | 0,33             | 11,12                         | 7,00                          |
| канавы 10       | " "            |                  |                                |                                |      |      |                 |                  |                   |                  |                               |                               |

Таблица 49

Общая обменная емкость и состав обменных катионов глин  
(в мг·экв/100 г)

| Месторождение | Образец        | Общая обменная емкость | Состав обменных катионов        |                  |                  |                                 | Обменные и водорастворимые соли |
|---------------|----------------|------------------------|---------------------------------|------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|               |                |                        | H <sup>+</sup> +Al <sup>+</sup> | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup> |                                 |
| Бегляр        | Естественный   | 93,60                  | 0,12                            | 50,20            | 17,90            | 25,50                           | 31,10                           |
| Кашкуряк      | То же          | 88,82                  | 0,14                            | 43,16            | 20,56            | 25,10                           | 29,56                           |
| Али-Байрамлы  | " "            | 95,91                  | —                               | 66,30            | 9,61             | 20,00                           | 36,16                           |
| канавы 1      | " "            | 100,42                 | 0,11                            | 65,60            | 8,72             | 26,10                           | 37,12                           |
| канавы 10     | " "            | 94,70                  | 55,90                           | 20,10            | 4,82             | 10,61                           | —                               |
| Бегляр        | Активированный | 90,80                  | 58,10                           | 13,62            | 6,15             | 13,50                           | —                               |
| Кашкуряк      | " "            | 100,12                 | 45,60                           | 23,60            | 2,50             | 12,30                           | —                               |
| Али-Байрамлы  | " "            | 98,30                  | 50,40                           | 25,70            | 2,00             | 14,20                           | —                               |
| канавы 1      | " "            |                        |                                 |                  |                  |                                 |                                 |
| канавы 10     | " "            |                        |                                 |                  |                  |                                 |                                 |

костным расстоянием 1,5 Å, соответствующим рефлексу 060. Электронномикроскопическим анализом установлено, что гильяби новых месторождений состоят из натрий-кальциевых морфологических разновидностей монтмориллонита.

По дифференциальным кривым нагревания (рис. 38) установлено, что: 1) глины Даш-Салахлинского, Беглярского, Кашкурякского месторождений содержат больше связанной воды; 2) несколько пониженная температура проявления первого эндозффекта у гильяби Али-Байрамлинского месторождения связана с преобладанием в составе его обменного комплекса катионов Ca<sup>++</sup>; 3) более высокая температура проявления второй эндотермической реакции у глин Бегляра, Кашкуряка и Даш-Салахлы по сравнению с гильяби Али-Байрамлы связана с большим замещением Al<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup> в октаэдрической сетке решетки первых.

## Структурные химические формулы глин-гильаби некоторых месторождений Азербайджана

| Месторождение | Образец        | Химический состав глин  |
|---------------|----------------|---|
| <i>Старые</i> |                |   |
| Ханлар        | Естественный   | $(K, Na)_{0,22}Ca_{0,47}(Fe_{0,23}Mg_{0,21}Al_{0,41})[Si_{4,04}O_{10}](OH)_2 \cdot 3,1H_2O$                       |
| Геокмалы      | То же          | $(K, Na)_{0,15}Ca_{0,04}(Fe_{0,25}Mg_{0,2}Al_{1,65})[Al_{0,1}Si_{3,90}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,6H_2O$                |
| Хурдалан      | "              | $Ca_{0,14}(Mg_{0,75}Fe_{0,29}Al_{1,27})[Al_{0,48}Si_{3,52}O_{10}](OH)_2$  |
| Шамхор        | "              | $(K, Na)_{0,28}Ca_{0,038}(Mg_{0,7}Fe_{0,26}Al_{1,19})[Al_{0,37}Si_{3,63}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,48H_2O$             |
| <i>Новые</i>  |                |   |
| Бегляр        | "              | $K_{0,03}Na_{0,22}Ca_{0,10}Mg_{0,04}(Mg_{0,14}Fe_{0,22}Al_{1,44})[Si_{4,04}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,13H_2O$          |
| Кашкуряк      | "              | $K_{0,07}Na_{0,16}Ca_{0,085}Mg_{0,04}(Mg_{0,19}Fe_{0,23}Al_{1,35})[Si_{4,16}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,4H_2O$          |
| Али-Байрамлы  | "              | "   |
| проба 1       | "              | $K_{0,03}Na_{0,24}Ca_{0,14}Mg_{0,04}(Mg_{0,03}Fe_{0,24}Al_{1,59})[Al_{0,07}Si_{3,83}O_{10}](OH)_2 \cdot 1,95H_2O$ |
| проба 2       | "              | $K_{0,04}Na_{0,33}Ca_{0,14}Mg_{0,02}(Mg_{0,10}Fe_{0,23}Al_{1,46})[Si_{4,01}O_{10}](OH)_2 \cdot 1,5H_2O$           |
| Даш-Салахлы   | "              | "   |
| проба 1       | "              | $Na_{0,12}K_{0,13}Ca_{0,086}(Mg_{0,325}Fe_{0,181}Al_{0,80})[Al_{0,207}Si_{3,793}O_{10}](OH)_2 \cdot 5,2H_2O$      |
| проба 2       | "              | $Na_{0,18}K_{0,11}Ca_{0,187}(Mg_{0,395}Fe_{0,147}Al_{1,453})[Al_{0,207}Si_{3,793}O_{10}](OH)_2 \cdot 5,2H_2O$     |
| Бегляр        | Активированный | $K_{0,02}Na_{0,11}Ca_{0,04}Mg_{0,01}(Mg_{0,14}Fe_{0,16}Al_{1,25})[Si_{4,31}O_{10}](OH)_2 \cdot 2,19H_2O$          |
| Кашкуряк      | То же          | $K_{0,04}Na_{0,06}Ca_{0,03}Mg_{0,01}(Mg_{0,18}Fe_{0,20}Al_{1,15})[Si_{4,34}O_{20}](OH)_2 \cdot 2,06H_2O$          |
| Али-Байрамлы  | "              | "   |
| проба 1       | "              | $K_{0,02}Na_{0,11}Ca_{0,06}Mg_{0,01}(Mg_{0,04}Fe_{0,21}Al_{1,52})(Si_{4,12}O_{10})(OH)_2 \cdot 1,48H_2O$          |
| проба 2       | "              | $K_{0,03}Na_{0,18}Ca_{0,05}Mg_{0,01}(Mg_{0,1}Fe_{0,21}Al_{1,4})[Si_{4,15}O_{10}](OH)_3 \cdot 1,69H_2O$            |

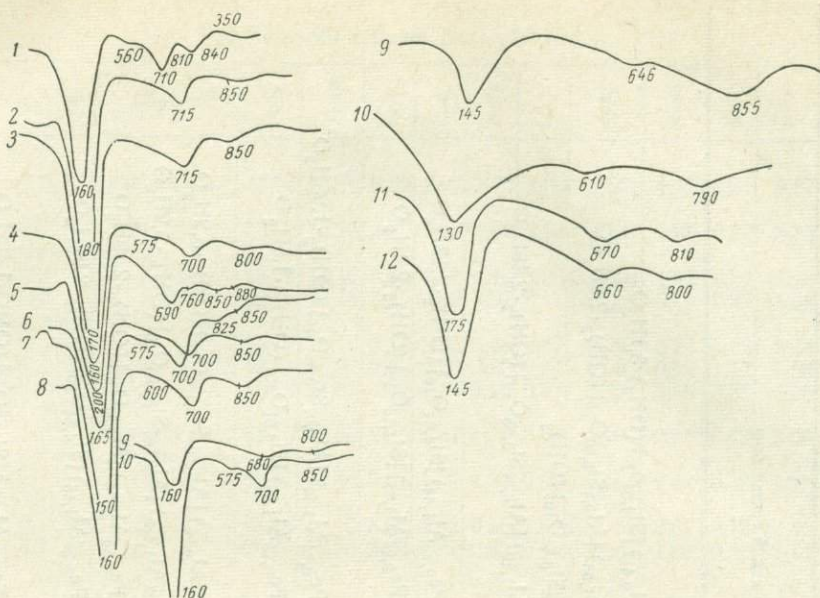


Рис. 38. Дифференциальные кривые нагревания естественных образцов глин месторождений  
1—8 — Даш-Салахлы; 9 — Али-Байрамлы (канавы 10); 10 — Али-Байрамлы (канавы 1); 11 — Кашкуряк; 12 — Бегляр

### Характеристика пористости естественных и активированных образцов

Пористость и удельная поверхность гильяби определяются снятием изотерм адсорбции и десорбции парообразных веществ на адсорбционной установке с пружинными кварцевыми микровесами типа весов Мак-Бена-Бакра. Данные сведены в табл. 51, из которой видно, что удельная поверхность ( $S$ ), объем и радиус пор гильяби проб разных месторождений различны, но они также различны в пробах, взятых в разных местах одного месторождения. Наибольшей удельной поверхностью обладают гильяби Даш-Салахлинского месторождения ( $S=110-204 \text{ м}^2$ ).

Таблица 51

#### Характеристика пористости гильяби

| № п/п | Месторождение | Место взятия пробы | Образцы        | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ |                | Общий объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$ | Объем пор мнго-слоя, $\text{см}^3/\text{г}$ | Радиус $\text{Å}$ пор |
|-------|---------------|--------------------|----------------|---|----------------|---|---|-----------------------|
|       |               |                    |                | по БЭТ ( $S$ )                              | по КК ( $S'$ ) |   |   |                       |
| 1     | Даш-Салахлы   | Шурф 1             | Естественный   | 186,0                                       | 18,0           | 0,154                                   | 0,050                                       | 28,5                  |
| 2     | То же         | " 2                | "              | 204,0                                       | 16,0           | 0,170                                   | 0,055                                       | 28,0                  |
| 3     | "             | " 34               | "              | 80,0  | 27,0           | 0,668                                   | 0,025                                       | 12,0                  |
| 4     | "             | " 5                | "              | 150,0                                       | 41,0           | 0,124                                   | 0,061                                       | 14,0                  |
| 5     | "             | " 2                | "              | 92,0  | 68,0           | 0,106                                   | 0,039                                       | 10,0                  |
| 6     | "             | " 7                | "              | 164,0                                       | 48,0           | 0,113                                   | 0,050                                       | 10,0                  |
| 7     | "             | " 8                | "              | 110,0                                       | —              | 0,140                                   | 0,032                                       | 10,0                  |
| 8     | Бегляр        | "                  | "              | 72,0  | 54,0           | 0,150                                   | 0,019                                       | 14,0                  |
| 9     | Али-Байрамлы  | Канавы 1           | "              | 48,0  | —              | 0,100                                   | 0,128                                       | 14,0                  |
| 10    | Даш-Салахлы   | Шурф 1             | Активированный | 272,0                                       | 41,0           | 0,290                                   | 0,076                                       | 24,0                  |
| 11    | "             | " 2                | "              | 327,0                                       | 32,0           | 0,270                                   | 0,088                                       | 20,0                  |
| 12    | Бегляр        | "                  | "              | 235,0                                       | 118,0          | 0,300                                   | 0,068                                       | 12,0                  |
| 13    | Али-Байрамлы  | Канавы 1           | "              | 235,0                                       | 84,0           | 0,300                                   | 0,060                                       | 18,0                  |

Примечание. Удельная поверхность образцов 1, 2, 10, 11 изучена по метиловому спирту, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13 — по бензолу.

После кислотной активации увеличиваются удельная поверхность, объем пор монослоя, общий объем и радиус пор исследованных глин. Наибольшее увеличение удельной поверхности наблюдается у глин Бегляра и Али-Байрамлы. Полученные данные показателей пористости свидетельствуют, что исследованные глины близки к гильяби Ханларского месторождения. По этим показателям исследованные глины отнесены к IV группе классификации Киселева — к группе адсорбентов неоднородно пористого типа.

### Отбеливающая способность по отношению к различным нефтяным маслам

Отбеливающая способность гильяби определялась до и после сернокислотной активации. Активация проводилась при температуре 90—95° в течение 6 ч 20%-ной серной кислотой (расход кислоты составлял 34% от веса воздушно-сухой глины, считая на моногидрат) при постоянном перемешивании. После активации глины подвергались промывке от ионов  $SO_4^{2-}$  и шестичасовой сушке при температуре 120°.

Отбеливающая способность гильяби изучалась контактным способом на лабораторной установке при оптимальных условиях, принятых в промышленной практике. Эталонном для оценки отбеливающей способности проб служило масло, очищенное гумбрином.

Из данных, приведенных в табл. 52, следует, что отбеливающая способность естественного гильяби Даш-Салахлинского месторождения по отношению к маслам: машинному СУ, рафинату дизельному Д-11, авиамаслу МК-22 такая же, как у применяемого в настоящее время в промышленной практике гумбина. После кислотной активации отбеливающая способность Даш-Салахлинской гильяби более чем в три раза превосходит отбеливающую способность гумбина.

Таким образом, естественные образцы гильяби Даш-Салахлинского месторождения вполне могут заменить известный промышленный адсорбент гумбрин.

Таблица 52

#### Отбеливающие свойства гильяби по отношению к различным маслам

| Глина                          | Образец        | Условия контактирования |                 | Показатели очищенного масла |                     |                            |                             |      |
|--------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|------|
|                                |                | температура, градусы    | расход глины, % | цвет по НРА                 | кислотность, мг КОН | стабильность по АзНИИ, млн | вязкость по ГОСТ 33—66, при |      |
|                                |                |                         |                 |                             |                     |                            | 50°                         | 100° |
| <i>Машинное СУ</i>             |                |                         |                 |                             |                     |                            |                             |      |
| Гумбрин                        |                | 220                     | 3,3             | 4,5                         | 0,12                | 220                        | 47,6                        | 8,2  |
| Даш-Салахлинская               | Естественный   | 220                     | 3,3             | 4 <sup>-</sup>              | 0,12                | 234                        | 47,6                        | 8,4  |
| "                              | Активированный | 220                     | 1,1             | 4,5                         | 0,12                | 230                        | 47,8                        | 8,3  |
| <i>Рафинат дизельного Д-11</i> |                |                         |                 |                             |                     |                            |                             |      |
| Гумбрин                        |                | 220                     | 5,0             | 5 <sup>+</sup>              | 0,01                | 230                        | —                           | 12,1 |
| Даш-Салахлинская               | Естественный   | 220                     | 5,0             | 5                           | 0,01                | 269                        | —                           | 11,8 |
| "                              | Активированный | 220                     | 1,65            | 5 <sup>+</sup>              | 0,01                | 266                        | —                           | 11,8 |
| <i>Авиамасло МК-22</i>         |                |                         |                 |                             |                     |                            |                             |      |
| Гумбрин                        |                | 350                     | 24,0            | 5 <sup>+</sup>              | 0,01                | —                          | —                           | 22,5 |
| Даш-Салахлинская               | Естественный   | 350                     | 24,0            | 6 <sup>-</sup>              | 0,01                | —                          | —                           | 22,5 |
| "                              | Активированный | 350                     | 8,0             | 4,5                         | 0,01                | —                          | —                           | 23,5 |

## Крекирующая активность естественных и активированных образцов

Как известно, бентонитовые глины могут быть катализаторами крекинга. Однако в последнее время они нашли новое применение — как компонент полусинтетических катализаторов крекинга. Введение бентонитовых глин в состав синтетических алюмосиликатных катализаторов в значительной степени повышает их механическую прочность, а также устойчивость против отравления и спекания. Важное преимущество полусинтетических катализаторов по сравнению с синтетическими алюмосиликатами — их дешевизна.

С целью установления возможности приготовления на основе гильбаби природных и полусинтетических катализаторов крекинга была определена их крекирующая способность по отношению к стандартной газойлевой фракции с концом кипения  $360^{\circ}$  и к тяжелому вакуумному отгону с концом кипения  $500^{\circ}$ . Активность природных катализаторов оценивается по выходу бензиновой фракции с концом кипения  $200^{\circ}$  и фракции дизельного топлива с концом кипения  $360^{\circ}$ , отнесенному на сырье. Исследовали как естественные, так и активированные гильбаби, до и после обработки водяным паром. Обработка паром катализаторов проводилась с целью выявления их стабильной активности. Катализаторы обрабатывались в течение 6 ч при температуре  $750^{\circ}$  и расходе водяного пара 0,5 г на 1 см<sup>3</sup> катализатора в час. Активность катализаторов определялась при температуре  $450^{\circ}$ , объемной скорости 0,7 см<sup>3</sup> на 1 см<sup>3</sup> катализатора в час при атмосферных условиях.

Из данных табл. 53 видно, что каталитическая активность естественных образцов глин Даш-Салахлинского, Беглярского, Кашкурякского и Али-Байрамлинского месторождений по выходу бензина очень низкая, в то время как их активность по выходу дизельного топлива высокая. После сернокислотной активации глин крекирующая активность катализаторов, приготовленных на их основе, по выходу бензина резко повышается, также как и паростабильная. Однако активность катализаторов на основе активированного образца Даш-Салахлинского месторождения значительно ниже как до, так и после обработки паром. Крекирующая активность и паростабильность природных катализаторов гильбаби Кашкуряка, Бегляра и Даш-Салахлинского (проба I) месторождений близки к активности природных катализаторов из глин Апшеронского (Геокмалы) месторождения, а активность и стабильность гильбаби Даш-Салахлинского и Али-Байрамлинского месторождений близки к этим же параметрам ханларитов.

В табл. 53 также приведены данные по влиянию количества активированного гильбаби, введенного в состав синтетического алюмосиликатного катализатора на технологические показатели последнего. Из данных таблицы видно, что введение гильбаби Беглярского и Али-Байрамлинского месторождений в состав синтетического алюмосиликатного катализатора крекинга по мере повышения количества гильбаби до определенной величины (до 30%) увеличивает его активность по выходу бензина. Коксообразующая способность полученного полусинтетического катализатора при этом несколько уменьшается, состав крекингазов практически не изменяется.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что гильбаби новых месторождений Азербайджана, в частности Даш-Салахлы и Кобыстана, в естественном виде можно применять для очистки нефтепродуктов, а в активированном — как компонент природного и полусинтетического катализатора крекинга и отбеливающее вещество для очистки различных дистиллятных и остаточных масел.

Крекирующая активность гильяби и влияние добавок активированных гильяби на технологические свойства алюмосиликатных катализаторов

| Катализаторы  | Выход бензина в весовых % от газойлевой фракции |                      |                       | Выход бензина и дизельного топлива в весовых % от вакуумной фракции |                   |                      |                   |                                      |                   |
|---|---|----------------------|-----------------------|---|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|
|   | Естественные глины                              | Активированные глины |                       | Естественные глины  |                   | Активированные глины |                   | Активированные после обработки паром |                   |
|   |   | свежие               | после обработки паром | бензин  | дизельное топливо | бензин               | дизельное топливо | бензин                               | дизельное топливо |
| Даш-Салахлинский, участок „Дамдегели булаг“, из шурфа 1 . . . . . | 11,0  | 37,0                 | 28,0                  | 7,0   | 24,0              | 35,0                 | 31,0              | 24,0                                 | 28,0              |
| Даш-Салахлинский, из шурфа 2 . . . . .                            | 13,0  | 38,0                 | 25,0                  | 7,0   | 29,0              | 31,0                 | 20,0              | 23,0                                 | 32,0              |
| Беглярский . . . . .  | —   | —                    | —                     | 18,2  | —                 | 38,2                 | —                 | 22,6                                 | —                 |
| Кашкүрякский . . . . .  | —   | —                    | —                     | 16,7  | —                 | 35,6                 | —                 | 18,8                                 | —                 |
| Али-Байрамлинский, из канавы 1 . . . . .                          | —   | —                    | —                     | 10,0  | —                 | 28,7                 | —                 | 15,6                                 | —                 |
| Али-Байрамлинский, из канавы 10 . . . . .                         | —   | —                    | —                     | 12,6  | —                 | 24,6                 | —                 | 13,1                                 | —                 |
| Ханларит . . . . .  | 12,0  | 35,0                 | 16,0                  | 6,0   | 22,0              | 32,0                 | 31,0              | 16,0                                 | 30,0              |
| Геокмалит . . . . .   | —   | 40,0                 | 26,0                  | —   | —                 | 36,0                 | 27,0              | 22,7                                 | —                 |
| 90% алюмосиликата + 10% беглярской глины . . . . .                | —   | 29,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 85% „ + 15% „ . . . . .   | —   | 29,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 80% „ + 20% „ . . . . .   | —   | 33,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 70% „ + 30% „ . . . . .   | —   | 34,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 60% „ + 40% „ . . . . .   | —   | 34,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 90% „ + 10% алибайрамлинской глины . . . . .                      | —   | 29,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 85% „ + 15% „ . . . . .   | —   | 30,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 80% „ + 20% „ . . . . .   | —   | 30,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 70% „ + 30% „ . . . . .   | —   | 32,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 60% „ + 40% „ . . . . .   | —   | 32,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |
| 100% „ — „ . . . . .  | —   | 28,0                 | —                     | —   | —                 | —                    | —                 | —                                    | —                 |

## Оклеивающая способность

Азербайджанская ССР является одним из основных районов-производителей вин в СССР, где производство различных сортов вин из года в год сильно возрастает. Так, например, если в 1966 г. выпуск вин составлял 6,7 млн. *дкл.*, то в 1970 г. 8,0 млн. *дкл.* Однако, несмотря на наличие в республике месторождений бентонитовых глин, до сих пор вина оклеиваются желатиной и желтой кровяной солью, которые имеют ограниченное оклеивающее действие. Необходимо отметить, что оклеивающая способность гильяби исследована недостаточно, несмотря на то что очистка бентонитом перспективна. Она обеспечивает винам химическую стабильность, блеск и устраняет посторонние привкусы без изменения полезных веществ в их составе.

С целью установления оклеивающей способности гильяби нами совместно с центральной лабораторией Госкомитета по виноградарству и виноделию республики и лабораторией Азербайджанского отдела виноделия Дагестанского научно-исследовательского института пищевой промышленности были проведены опыты в лаборатории и на производстве. В табл. 54 приведены результаты лабораторных испытаний осветляющей способности 20%-ных водных суспензий гильяби по отношению к сухим винам. Наилучшими осветляющими свойствами обладают гильяби Даш-Салахлинского месторождения (канава 54), Хылмылы-Шемажинского и Геокмалы-Апшеронского районов.

Таблица 54

**Результаты лабораторного осветления сухих вин с помощью 20%-ной водной суспензии гильяби**

| Месторождение  | Место взятия проб | Осадок, в % |        | Результаты оклейки вин |
|----------------|-------------------|-------------|--------|------------------------|
|                |                   | 1 день      | 8 дней |                        |
| Али-Байрамлы   | Канава 1          | 26,8        | 1,19   | Не осветлилось         |
| "              | Канава 10         | 39,0        | 2,38   | "                      |
| "              | Шурф 7            | 36,6        | 1,11   | "                      |
| Кобыстанское   | Шурф 9            | 48,8        | 2,35   | "                      |
| Бегляр         | —                 | 42,8        | 12,80  | "                      |
| "              | Канава 322        | 43,9        | 2,50   | "                      |
| Ханлар         | —                 | 41,9        | 1,94   | "                      |
| Хылмылы-Шемаха | —                 | 68,3        | 5,13   | Прозрачное             |
| Геокмалы       | —                 | —           | —      | "                      |
| Даш-Салахлы    | Канава 54         | 90,2        | 8,7    | Кристалльно-прозрачное |
| "              | Скважина 6        | 80,5        | 5,0    | Не осветлилось         |
| Аскангель      | —                 | 56,5        | 4,63   | Прозрачное             |

Примечание. Расход суспензии 20 г на 1 *дкл.*

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что среди гильяби новых месторождений Азербайджана наиболее перспективными являются: Даш-Салахлинское Казахского района, Беглярское и Кашкурякское района Кобыстана. Гильяби этих месторождений состоят в основном из монтмориллонита диоктаэдрической структурной разновидности. Глины в естественном и активированном виде могут быть применены в различных адсорбционных и каталитических процессах в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. Отбеливающая способность гильяби Даш-Салахлинского месторождения в естественном виде по отношению к дистиллятным и остаточным маслам не уступает гумбрину, а в активированном виде превосходит его в 3—4 раза.

После кислотной активации гильаби указанных районов обладают достаточно высокой крекирующей активностью по отношению к газовой фракции и вакуумному дистилляту нефтяных фракций, что дает основание рекомендовать их для приготовления катализатора крекинга с целью получения автобензина или же компонента для получения полусинтетических катализаторов.

Гильаби Даш-Салахлинского и Хылмыллинского месторождений обладают хорошей осветляющей способностью (в естественном виде) по отношению к различным сортам вин, а их осветляющая активность по отношению к различным сортам виноградных соков превосходит активность аскангеля. Гильаби указанных месторождений можно широко применять при осветлении виноградных соков и вин различных сортов.

### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ГЕНЕЗИСА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ГЛАВНЕЙШИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ

На территории Русской платформы, главным образом в ее южной и юго-восточной частях, известно несколько сот месторождений и проявлений бентонитовых глин, приуроченных к различным стратиграфическим горизонтам — от палеозоя до неогена включительно. Промышленные месторождения этих глин выявлены в Поволжье и на Украине.

Проявления бентонитовых глин Молдавии, республик Советской Прибалтики и особенно Белоруссии, Ленинградской, Псковской и других областей изучены в недостаточной степени. Имеющийся по ним фондовый и литературный материал, а также результаты рекогносцировочных обследований некоторых известных проявлений глин и лабораторного изучения полевого материала, показывают, что наибольшие перспективы выявления промышленных скоплений бентонитов имеются в Молдавии и Белоруссии. Вместе с тем ряд проявлений глин Ленинградской и Псковской областей, Латвии, Литвы и Эстонии содержат монтмориллонит и смешаннослойные глинистые образования с монтмориллонитовыми составляющими в подчиненном количестве, и они не могут быть отнесены к бентонитовым разновидностям, как это считалось ранее.

Большинство известных месторождений и проявлений глин Русской платформы приурочены к осадочному комплексу и относятся к смешанному терригенно-диагенетическому типу (Мачабели, 1965). В связи с этим остановимся на характеристике магматической деятельности и продуктов их переотложения. Магматическая деятельность Русской платформы в докембрии носит, как известно, геосинклинальный характер, а в последующие эпохи главным образом платформенный. В археозое и в нижнем протерозое магматическая деятельность была широко и интенсивно выражена. Наиболее древняя эффузивная деятельность толщи, предшествующая сиамской складчатости, выделяется с большим трудом, ввиду того что она почти полностью превращена в гнейсы и кристаллические сланцы. Сиамский цикл представлен гранитоидами. В последних, как и в перекристаллизованных эффузивах (если даже они могли служить первичным материалом монтмориллонитовых глин) монтмориллонит не сохраняется в первоначальном виде.

На Украинском и Воронежском массивах значительно распространены гранитоиды, сиениты и диориты беломорского цикла. Последующий карельский цикл начинается габбро-лабрадоровыми интрузиями и заканчивается интрузиями гранитов рапакиви. Наиболее поздние докембрийские породы представлены основными эффузивами и относятся к байкальскому циклу. Они распространены в Южной Белоруссии и Подолии.

Палеозойский магматизм, представленный серией щелочных пород, очень широко распространен на Кольском полуострове, в значительном отдалении от районов месторождений бентонитовых глин. Лишь в Приазовье развиты щелочные интрузии герцинского (?) цикла (щелочные граниты, сиениты). В пределах интересующей нас территории глубокими буровыми скважинами вскрыты диабазы, поверхностные выходы которых неизвестны.

Здесь же следует отметить, что в классических работах, посвященных Русской платформе, не обращается внимания на ордовикские, силурийские и триасовые вулканические пеплы, за счет которых образовались так называемые «метабентониты» Прибалтики.

Мезозойские и кайнозойские изверженные породы обнаружены по окраинам Русской платформы. На востоке Печорской впадины значительную площадь занимают базальты, условно датированные верхним мелом. Мезозойские и более молодые базальты широко распространены на островах Арктики. Что же касается южной окраины платформы, в частности Приазовья, то там развиты базальты и андезиты.

В неогеновых отложениях платформы широко развиты вулканические пеплы и другие продукты вулканических извержений. Они заслуживают особого внимания, так как в районах их распространения могут быть обнаружены щелочные бентониты.

Рассмотрим уникальное в мире по своим запасам и минеральному составу глин Дашуковское месторождение, приуроченное к отложениям нижнего и среднего миоцена. Как известно, эти глины в основном слагаются монтмориллонитом и палыгорскитом; в переменных количествах обнаруживаются примеси гидрослюд, метагаллуазита, смешаннослоистых минералов с неупорядоченным переслаиванием монтмориллонитовых и гидрослюдистых пакетов, вермикулита, хлорита, кальцита, терригенной примеси кварц-полевошпатового состава и др.

По минеральному составу и физико-химическим свойствам глины всех пяти слоев данного месторождения резко отличаются друг от друга.

Первый, верхний слой слагается в основном монтмориллонитом и кальцитом, с примесью гидрослюд, метагаллуазита, кварца и полевых шпатов. Глины этого слоя в природном виде агрегированы, но после добавления в суспензию пирофосфата натрия выход тонкой фракции с размером частиц меньше 1,5 мк увеличивается более чем в 4 раза. В основном удельный вес глинистого раствора при стандартной вязкости высокий (1,25) и значительно снижается (до 1,07) после добавления 4% кальцинированной соды. Вместе с тем описываемые глины характеризуются низкими отбеливающими свойствами как в естественном виде, так и после их сернокислотной активации. Глины этого слоя могут быть отнесены к известковистым бентонитоподобным.

Нижележащий слой характеризуется хорошо выраженными бентонитовыми свойствами, так как главным порообразующим минералом является монтмориллонит. Обменная емкость составляет 68,7 мг·экв на 100 г глины. Содержание монтмориллонита, определенного коллоидно-химическим методом в пробах второго слоя, составляет 81,7%. В природном виде глины второго слоя сильно агрегированы; под действием пирофосфата натрия значительно увеличивается выход тонкодисперсных частиц (до 90%). Глинистый раствор, приготовленный из природной глины, имеет высокий удельный вес (1,18), большую водоотдачу (21 мм) при толщине корки в 5 мм. Однако при обработке кальцинированной содой удельный вес снижается до 1,05, а водоотдача до 8 мм, а другие коллоидно-химические свойства улучшаются. Сорбционные свойства, определенные как на растительном соевом, так и на остаточном нефтяном масле, низки. Фактор отбелики при часовой

активации 20%-ной серной кислотой достигает всего лишь трех при очистке остаточного нефтяного масла.

Глины третьего слоя значительно отличаются от остальных большим содержанием палыгорскита. Ему количественно подчинены монтмориллонит, смешаннослойный глинистый минерал монтмориллонит-гидрослюдистого сложения (?), вермикулит (?), кварц и др. Палыгорскитовая глина также агрегирована. Выход тонкодисперсной фракции в естественном виде составляет 46%, при содержании фракции с размером частиц больше 60 мк 22%. Под действием пептизатора грубодисперсная фракция уменьшается до 3%, а выход тонкодисперсных частиц увеличивается до 90%. Глинистый раствор, обработанный хлористым натрием, проявляет солеустойчивость, что обусловлено наличием палыгорскита. Адсорбционные свойства и каталитическая активность глин данного слоя низкие. Сравнительно высокие показатели отбеливания получены при очистке соевого масла глиной, активированной 20%-ной серной кислотой в течение двух часов.

Четвертый слой продуктивного горизонта слагается из монтмориллонита, палыгорскита, хлорита, кварца, полевых шпатов и других минералов со значительным преобладанием монтмориллонита. Выход тонкодисперсной фракции в естественном виде для проб четвертого слоя составляет 32,0%. После введения в суспензию пирофосфата натрия частицы размером меньше 1,5 мк интенсивно накапливаются, достигая 90% от общей массы глины. Приготовленные из данной глины суспензии имеют высокий удельный вес (1,15), который после добавления 3% кальцинированной соды от веса глины снижается до 1,08. Следует отметить, что глины четвертого слоя выделяются своими сравнительно высокими сорбционными свойствами, как в естественном виде, так и особенно после кислотной обработки.

Самый нижний, пятый слой продуктивного горизонта является алевролитом. Ввиду значительного содержания кластических обломков минералов глинистая субстанция представлена в основном монтмориллонитом, палыгорскитом, гидрослюдой. Количественное содержание первых двух минералов не превышает 35—40%. В связи с этим данные глины характеризуются низкими физико-химическими и технологическими показателями. Следовательно, нельзя их относить к типу бентонитовых глин. Вместе с тем все глины продуктивного горизонта, в том числе и пятого слоя, удовлетворяют требованиям Государственного стандарта на формовочные материалы, применяемые в литейном производстве.

Большой интерес представляет генезис глин данного месторождения. По данным А. Е. Фурса (1958), Е. Г. Куковского (1960), Ф. Д. Овчаренко (1963) и других исследователей, материнскими породами палыгорскит-монтмориллонитовых глин Черкасского месторождения служили слоистые силикаты кор выветривания, развитые на палеозойских амфиболитах, пироксенитах и разнообразных метаморфических породах, а также продукты физического разрушения самих пород. С предполагаемых кор сносились в основном гидрослюда и хлорит; палыгорскит в продуктах субаэрального изменения не был обнаружен, и он исследователями относится к диагенетическому образованию.

Палыгорскит вместе с сапонитом и гидрослюдой был выделен В. Г. Воронцовым, А. П. Никитиной (1963) и другими в корах выветривания, развитых на территории Курской магнитной аномалии и сопредельных районов. Они образовались в коре контактово-карстового типа мраморизованных известняков, доломитов и серицито-флогопитовых сланцев. Здесь коры выветривания широко распространены и в возрастном отношении выделяются досреднедевонская, доверхнедевонская, докарбоновая и доюрская.

Минеральный состав оставшихся от размыва частей кор выветривания и их профиль определяются первичным составом пород, по которым они образовались. Так, продукты разложения гнейсов, по материалам А. П. Никитиной (1963), представлены нонтронит-гидрослюдистыми, гидрослюдисто-каолинитовыми и каолинит-охристыми продуктами. На известняках и доломитах, как отмечалось выше, развиваются в основном палыгорскит и сапонит. Подчеркивается, что на породах иного состава минералы группы монтмориллонита и палыгорскита не образуются. Как возможный источник их образования (во вторичном залегании) интерес представляют гидрослюды и хлориты, которые развиваются в корях также по биотит-мусковитовым и другим сланцам, а также габбро-амфиболитам. В указанных выше работах подчеркивается, что в субаэральных условиях по серпентинитам развиваются лишь охристые продукты.

По материалам И. П. Нестеренко (1966) ассоциация глинистых минералов в профиле коры выветривания Среднего Приднестровья указывает на то, что здесь кора выветривания не была стабильной. Во время своего формирования она претерпела ряд изменений, что нашло отражение в образовании определенного вида глинистых минералов. Первый этап формирования коры выветривания протекал в условиях, приведших к формированию гидрослюдисто-монтмориллонитового профиля. И. П. Нестеренко подчеркивает, что этот профиль имел небольшую мощность. Второй этап коры выветривания привел к преобразованию гидрослюдисто-монтмориллонитового профиля в каолинитовый. В последующие два этапа глинистые минералы практически исчезают. Таким образом, И. П. Нестеренко установил, что формирование гидрослюдисто-монтмориллонитовой коры происходило в один этап, а во все остальные этапы она значительно преобразовалась.

Возвращаясь к черкасским глинам, следует отметить, что в них украинскими исследователями обнаружены реликты амфиболовой спайности и различные стадии диагенетического изменения амфиболитов, серпентинитов и пироксенитов, которые при диагенезе преобразовались в палыгорскит и монтмориллонит. При микроскопическом изучении небольшого количества образцов такие реликты не были выявлены.

Е. Г. Куковский и другие считают, что черкасские глины образовались в условиях сильно щелочной среды, существовавшей в миоценовых мелководных бассейнах. Здесь формировались палыгорскит и дополнительные порции монтмориллонита. Последний образовался в основном за счет терригенного хлорита, а палыгорскит — в условиях еще более щелочной среды в результате диспергации амфиболов и пироксенов, однако механизм преобразования не объясняется. Далее с углублением бассейна, опять же в щелочной обстановке, накапливалась мощная толща гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин.

Сопоставляя приведенные выше данные и генетические концепции о глинах вообще с полученными в КИМС результатами изучения их вещественного состава, мы видим следующую картину формирования черкасских глин. Допускаем, что седиментация в неогеновых бассейнах рассматриваемой территории относится к терригенно-аутигенному типу. В неогеновом мелководном морском бассейне накапливался глинистый материал, широко развитый на расположенных сравнительно близко водосборных площадях. Этот материал слагался главным образом из палыгорскита, гидрослюды, хлорита и небольших порций монтмориллонита и каолинита. Вначале эти минералы претерпели незначительные изменения, по-видимому, ввиду быстрого захоронения кластического материала (в пятом нижнем слое преобладают алевроиты). Минералы глин играли обычно роль цемента типа соприкосновения и базального. Гидрослюда, хлорит и палыгорскит возможно частично пре-

образовались в монтмориллонит, пройдя промежуточную стадию смешаннослойных образований.

Можно предполагать, что выше по разрезу сохранились гумидные условия, с некоторым повышением рН иловых вод. При этом, вероятно, условия седиментации несколько замедлились, что в целом способствовало развитию аутигенного монтмориллонита за счет отмеченных выше минералов глин.

Далее допускается значительное изменение лишь климатических условий в сторону аридизации. Такая обстановка должна была способствовать сохранению палыгорскита и формированию его дополнительных порций за счет частично измененных доломитов, доломитизированных известняков и, возможно, ультраосновных пород. Именно в этот период и образовался третий слой, значительно обогащенный палыгорскитом. В условиях щелочной среды здесь формировался и аутигенный полевой шпат (олигоклаз).

В последующем этапе формирования глинистой толщи значительно обогащенный монтмориллонитом второй слой накапливался уже в других климатических условиях гумидного типа. Эти условия сопровождались спокойным накоплением обломочного материала, продолжительным временем соприкосновения осадка с морской водой и т. д. При этом процессы диагенеза должны были активизироваться, следствием чего явилось преобразование гидрослюда, хлорита и, возможно, палыгорскита в монтмориллонит. В завершающей стадии бентонитообразования элементы обломочного генезиса преобладали над аутигенными и поэтому накопились глины полиминерального состава.

Приведенные данные о генезисе монтмориллонит-палыгорскитовых глин Черкасской группы месторождений не претендуют на полноту, высказанные соображения требуют дальнейшей проверки путем кропотливых литолого-геохимических исследований. При проведении дальнейших работ следует обратить внимание на возможность выявления синхронных по возрасту с бентонитами источников вулканической деятельности. Правда, в черкасских бентонитах не были обнаружены ни реликтовые пемзовые структуры, ни обломки вулканического стекла, но не исключается возможность, что характеризующие глины, и особенно монтмориллонит, являются продуктами изменения вулканического материала в первичном или во вторичном залегании. Источником этого материала могли бы служить продукты мелового, палеогенового или неогенового вулканизма. В указанные промежутки геологического времени вулканизм проявлялся как на территории Русской платформы, так и в сопредельных с ней областях.

Среди известных в Донецкой области бентонитов, приуроченных к нижнетриасовым отложениям, были изучены глины Григорьевского участка Бахмутского месторождения и Карповского участка (Славянский район). По данным Ю. Н. Брагина (1967), бентониты здесь образуют пласты различной мощности, которые чередуются с карбонатными глинами, алевролитами, аргиллитами и т. д. Суммарная мощность бентонитов достигает 32 м.

Главным породообразующим минералом является монтмориллонит. В виде примеси в переменных количествах присутствуют метагалаузит, гидрослюда, каолинит, кварц, полевые шпаты и др. Реликтовые пемловые структуры в этих глинах не обнаруживаются.

Бентониты Донецкой области сильно агрегированы. Однако после введения в суспензию пирофосфата натрия выход тонкодисперсной фракции увеличивается до 80—94%. Все изученные в КИМС пробы бахмутских бентонитов относятся к щелочноземельному типу. Сумма обменных катионов изменяется от 71,2 до 86,6 мг·экв на 100 г глины, что указывает на преобладание монтмориллонита. Эти глины вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым буровой техникой. Высо-

кие связующие свойства рассматриваемых глин определяют возможность их эффективного использования и в литейном производстве.

Бентониты Донецкой области обладают также высокими сорбционными свойствами и каталитической активностью. Особенно после кислотной активации эти глины весьма эффективно отбеливают как нефтяные, так и растительные масла. Глинистые катализаторы, полученные после активации серной кислотой, при крекинге нефти имеют высокий индекс активности, достигающий 36 пунктов.

Горнотехнические условия эксплуатации бентонитовых глин ряда месторождений Донецкой области, по-видимому, довольно сложные. Лишь после определения этих условий можно будет судить о возможности широкого использования высококачественных бентонитов данной области в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Среди месторождений бентонитовых глин Криворожского бассейна, приуроченных к сарматским и понтическим отложениям, наибольшего внимания заслуживают глины Песковского месторождения. Они состоят из монтмориллонита, метагаллуазита, каолинита, гидрослюда, кварца, полевых шпатов и др. В некоторых пробах, особенно отобранных из Песковского месторождения, монтмориллонит является преобладающим глинистым компонентом.

В природном виде эти глины сильно агрегированы, а в ряде случаев грубодисперсны. Под действием пептизатора, в частности пирофосфата, происходит дезагрегация грубодисперсной фракции, за счет чего повышается выход тонкодисперсных частиц.

Не исключается возможность, что в изученных месторождениях Криворожского бассейна бентониты образовались примерно в таких же условиях, что и в Черкасской области. Разница заключается только в том, что в неогеновых бассейнах, давших песковские и ильичевские глины, литогенез носил гумидный характер и терригенный материал захоронялся сравнительно быстро. Можно предположить, что в неогене в Криворожском бассейне создавались аридные условия, способствующие формированию палыгорскитовых глин.

Продуктами синхронного по возрасту вулканического материала являются бентониты Горбского месторождения. Эти монтмориллонит-метагаллуазитовые глины сравнительно низкого качества, что, по нашему мнению, обусловлено их генетическими особенностями. В неогеновых бассейнах района месторождения наряду с вулканогенным материалом накапливался и фитогенный, который по мере преобразования в торф и далее в бурый уголь постепенно снижал концентрацию водородных ионов иловых вод. В связи с этим создавались условия для развития метагаллуазита как за счет вулканического материала, так и за счет монтмориллонита. Иногда создавались условия, благоприятствующие почти полному вытеснению монтмориллонита. Очевидно, в связи с такой картиной некоторые исследователи и отрицают монтмориллонитовую природу горбских глин. Кстати, в образце глины, отобранном за пределами действующего карьера, мы не обнаружили монтмориллонит. Этот образец оказался метагаллуазит-каолинитового состава. Что касается каолинита, то мы допускаем, что он является продуктом эпигенетического изменения метагаллуазита. Правда, каолинит развивается и по фенокристаллам плагиоклаза, но это не исключает и отмеченный выше путь его образования. Все вышеизложенное позволяет предположить, что в районе Горбского месторождения и за его пределами могут быть обнаружены более качественные бентониты, с минимальным содержанием метагаллуазита и каолинита. По всей вероятности, богатые монтмориллонитом глины следует искать в таких разрезах, где условия угленакопления практически не создавались.

Рекомендацию геологов Молдавии о возможном обнаружении промышленных скоплений бентонитов среди неогеновых вулканогенно-осадочных образований Молдавской ССР следует считать вполне обоснованной. Что касается возможности выявления на территории Белорусской ССР более перспективных месторождений, то можно предположить, что и здесь они могут быть обнаружены в районах распространения мезо-кайнозойских вулканогенных образований.

В заключение следует отметить, что на территории Русской платформы качественные месторождения бентонитовых глин следует искать в тех геологических формациях, в которых захоронены продукты вулканических извержений и в первую очередь верхнемелового, палеогенового и неогенового возраста.

В пределах Русской платформы несомненно будут выявлены новые области распространения верхнемелового и третичного вулканизма и, следовательно, новые перспективные месторождения глин бентонитового типа. Это может позволить с большей убедительностью расшифровать условия формирования некоторых известных месторождений бентонитов западных районов СССР. При проведении дальнейших стратиграфо-литологических исследований рекомендуется сопоставлять и синхронизировать меловые, палеогеновые и особенно неогеновые разрезы отдельных областей Русской платформы.

#### **ОБОСНОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ КИСЛОТНОЙ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗ НИХ АДСОРБЕНТОВ И КАТАЛИЗАТОРОВ**

В СССР производство активированной бентонитовой продукции за 1970 г. составило около 3 тыс. т при потребности в ней на тот же год около 100 тыс. т. Практически активированные бентониты применяются лишь в масложировой и химической промышленности. Для этих же целей используются искусственные адсорбенты, а также активированные бентониты, импортируемые из Италии, Чехословакии и Венгрии.

В нефтеперерабатывающей промышленности СССР по-прежнему в значительных количествах применяются естественные бентонитовые порошки: преимущественно гумбрин (в основном в Азербайджане, в количестве 120—140 тыс. т в год) и в еще больших количествах малоэффективные опоки.

Из сказанного ясно, что очень важно быстро решить вопрос о производстве в СССР в достаточных количествах высокоэффективных активированных бентонитов. Многочисленными отечественными и зарубежными экспериментальными исследованиями доказано, что различные минералогические типы бентонитов при обработке их кислотами ведут себя по разному. Более того, выявлено, что часто бентонитовые глины одного и того же минералогического типа, близкие по химическому составу и некоторым другим показателям, также ведут себя при активации неоднозначно. Это обстоятельство обуславливает необходимость выявления оптимального режима активации бентонитовых глин для каждого из наиболее перспективных месторождений в отдельности.

Оптимальные условия активации зависят от вида активирующей кислоты, ее концентрации и расхода, а также от продолжительности обработки. В указанных условиях проводилась серно- и солянокислотная активация бентонитовых глин трех эксплуатируемых месторождений Поволжья: Биклянского и Верхне-Нурлатского в Татарской АССР и Смышляевского в Куйбышевской области. Детально исследовался химический состав активированных образцов. Изменение содержания основных компонентов бентонитовых глин всех трех месторождений приводим лишь в зависимости от продолжительности обработки серной кислотой (рис. 39).

Влияние продолжительности обработки на химический состав бентонитовых глин показывает, что изменение содержания основных компонентов одинаково для всех указанных месторождений. На примере

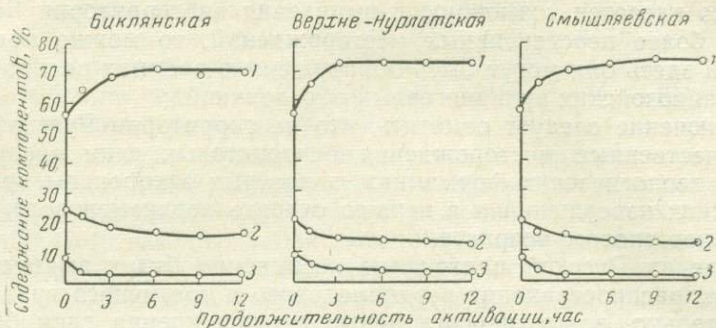


Рис. 39. Изменение химического состава бентонитовых глин в зависимости от продолжительности активации серной кислотой  
1 —  $\text{SiO}_2$ ; 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

глин Биклянского месторождения можно видеть, что в зависимости от параметров активации (времени обработки, концентрации и расхода кислот) химический состав глин изменяется (рис. 40).

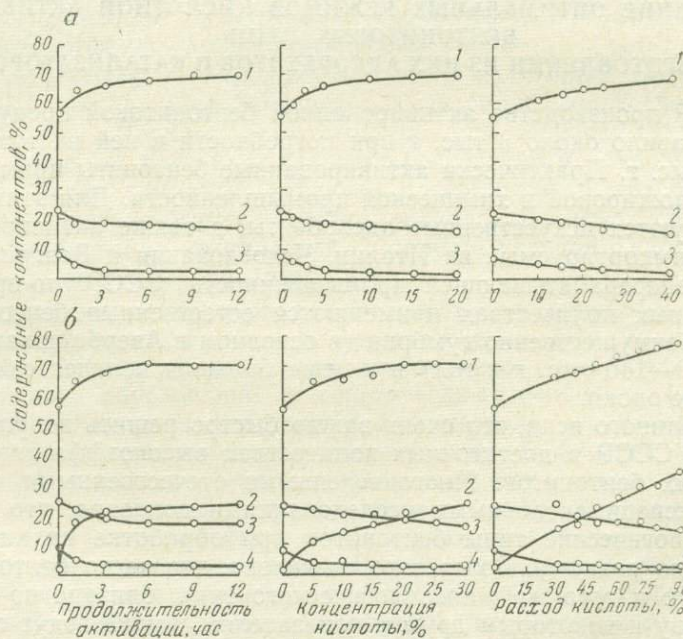


Рис. 40. Изменение химического состава бентонитовой глины Биклянского месторождения в зависимости от режимов активации:  
а — соляной кислотой: 1 —  $\text{SiO}_2$ , 2 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; б — серной кислотой: 1 —  $\text{SiO}_2$ , 2 —  $\text{SiO}_2$  (свободный), 3 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Основные изменения наблюдаются в самой начальной стадии обработки (небольшая продолжительность обработки, либо невысокие концентрации или расходы кислот). Содержание кремнезема как общего, так и свободного увеличивается, в то время как содержание полуторных окислов, а также окислов кальция и магния уменьшается.

Наиболее резкие изменения в составе глины происходят в течение первого часа обработки. После трехчасовой обработки кривая содер-

жания общего и аморфного кремнезема и полуторных окислов становится более пологой. После шестичасовой обработки каких-либо заметных изменений их состава в зависимости от времени обработки уже не наблюдается.

При обработке бентонитовых глин кислотами различных концентраций происходит изменение их химического состава уже при минимальных концентрациях серной и соляной кислот (соответственно 5 и 1,5%). Дальнейшее увеличение концентрации вызывает лишь плавное повышение содержания кремнезема и соответственно плавное снижение — окислов железа и алюминия. Основные изменения в химическом составе бентонитовых глин наблюдаются уже при минимальном расходе серной и соляной кислот. Дальнейшее повышение расхода кислот вызывает плавные изменения в сторону увеличения кремнезема. Следовательно, по сравнению с другими параметрами активации лишь расход кислоты может вызывать дальнейшее желательное изменение химического состава. Ввиду специфических физико-химических особенностей соляной кислоты воздействие ее на изменение химического состава гораздо значительней при меньших расходах по сравнению с серной кислотой. Таким образом, изменения химического состава и зависимости от условий активации являются закономерными и могут быть объяснены с точки зрения изменений в структуре минерала, что и будет показано в дальнейшем.

#### **Исследование изменения минерального состава бентонитовых глин в зависимости от режимов активации кислотами методом рентгеноструктурного анализа**

Как известно, содержание монтмориллонита в бентонитовых глинах Поволжья обычно равно 70—75%, а в наиболее коллоидальных разновидностях глин повышается до 80—90%. В качестве существенной примеси в них присутствуют гидромусковит (10—25%), каолинит (5—10%) и в незначительном количестве галлуазит (1—2%) и аллофан (1%).

В структуре бентонитовых глин всех трех месторождений в зависимости от продолжительности активации происходят аналогичные изменения (рис. 41). Эти изменения, связанные с режимами кислотной активации, иллюстрируются на примере глин Биклянского месторождения (рис. 42). Увеличение продолжительности активации, как видно из дифрактограмм, приводит к резкому уменьшению базального рефлекса. При этом падение интенсивности происходит уже после обработки в течение часа. Последующее увеличение продолжительности активации (в течение соответственно 3, 6, 9 и 12 ч) не оказывает существенного влияния.

Пики двумерной дифракции (11,20), и (13,20) по своей форме остаются почти неизменными на всем протяжении процесса обработки и только на дифрактограмме образцов, обработанных в течение 12 ч, наблюдается некоторое уменьшение их интенсивности.

Аналогичную картину мы можем видеть и при рассмотрении дифракционных характеристик бентонитовых глин Биклянского месторождения в зависимости от концентрации и расхода кислот. Даже обработка 5%-ным раствором серной кислоты и 1,5%-ным раствором соляной кислоты при соответственно 30- и 10%-ном ее расходе приводит к резкому уменьшению интенсивности базального отражения. Отражения двумерной дифракции постепенно уменьшаются, но продолжают существовать при максимальных исследованных нами концентрациях или расходах. Резкое уменьшение интенсивности базального рефлекса после начального этапа обработки (1 ч по продолжительности, по концентрации 5%-ная  $H_2SO_4$  и 1,5%-ная  $HCl$ , а по расходу соответственно 30- и 10%) указывает на то, что основные структурные изменения

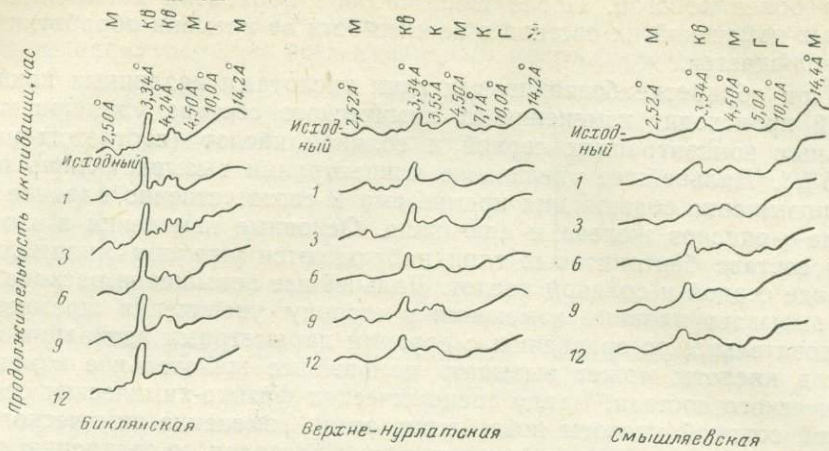


Рис. 41. Дифрактограммы бентонитовых глин в зависимости от продолжительности активации серной кислотой

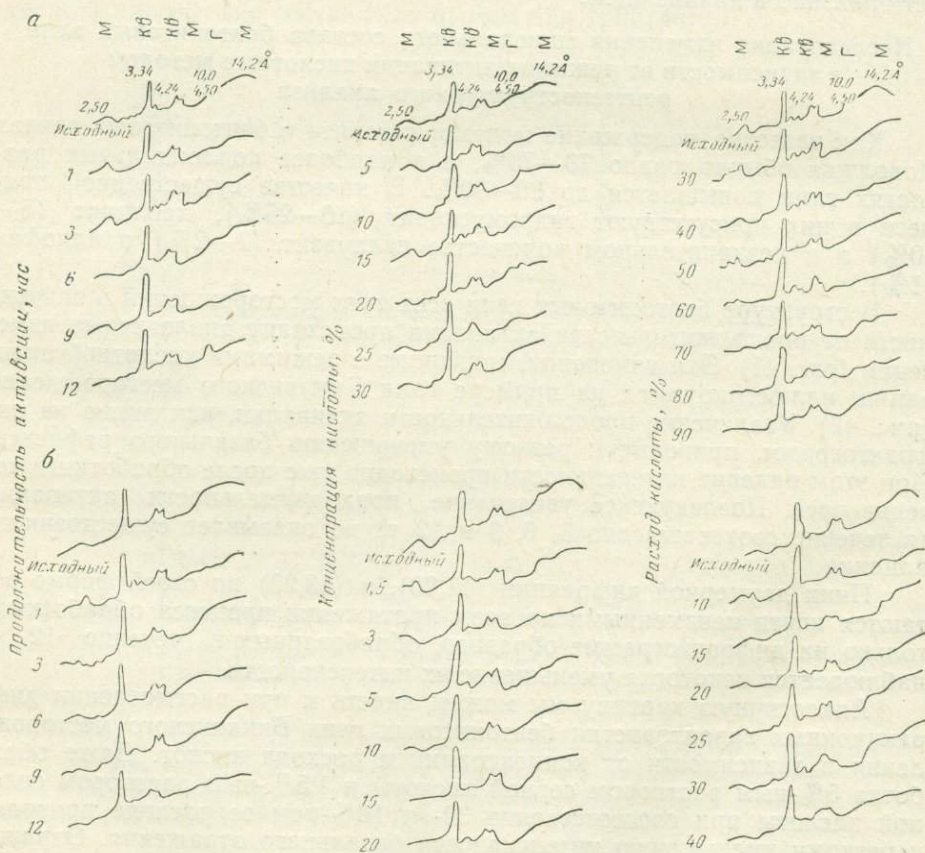


Рис. 42. Дифрактограммы бентонитовых глин Билянского месторождения активированных:

а — серной кислотой при различных режимах; б — соляной кислотой при различных режимах

в направлении оси *C* происходят именно на этом этапе. Они сводятся к нарушению периодичности в направлении наложения силикатных слоев при почти полном сохранении структуры каждого пакета. Последнее положение обосновывается тем, что рефлексы с индексами двумерной дифракции продолжают существовать и изменяются незначительно при более жестких режимах обработки.

Процесс деструктивизации при активации сопровождается увеличением дисперсности материала, размельчением частиц монтмориллонита, полным разрушением наиболее мелких кристаллов и выносом алюминия из октаэдрических слоев, за счет чего происходит относительное обогащение кремнеземом. Такому разрушению кристаллической решетки должно предшествовать удаление большей части обменных катионов из межслоевого пространства и образование *H*-формы монтмориллонита. Очевидно, с образованием этой формы на первых этапах обработки связано резкое повышение форм кислотности, что должно быть, влечет за собой повышение качественных характеристик бентонитов как катализаторов и отбеливающих веществ. Схематично этот процесс представлен на рис. 43. На первом этапе обработки происходит: а) удаление обменных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и замена их на обменные  $\text{H}^+$  и обменный  $\text{Al}^{3+}$ , последние играют роль активных центров; б) разобщение каждой частицы на более тонкие порядка одного элементарного пакета; в) разрушение с краев силикатных пакетов с выносом из них кремния из тетраэдрических позиций и алюминия, железа из октаэдрических. Это разобщение приводит к созданию беспорядочной структуры и к уменьшению базальных пиков. Отдельные же частицы продолжают сохранять внутреннюю структуру каждого пакета.

Дальнейшее резкое увеличение количества свободного  $\text{SiO}_2$  можно объяснить вырыванием из наружных тетраэдрических слоев участков  $\text{SiO}$  тетраэдров с образованием своеобразной «дырчатой» структуры. Следует отметить, что активация кислотами не сказывается на таких примесях, как кварц, по-видимому, каолинит и некоторых других. Таким образом, изменение режима кислотной активации вызывает комплекс изменений в химическом составе и в структуре монтмориллонита образцов глин, что оказывает влияние на адсорбционные и обменно-кислотные свойства этих образцов.

### ОБМЕННО-КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Из работ многочисленных исследователей вытекает, что важнейшим свойством, приобретаемым бентонитами в процессе кислотной активации, является обменная кислотность, как известно, различаемая в виде гидролитической и собственно обменной кислотности. Последняя расчленяется на обменный  $\text{H}^+$  и обменный  $\text{Al}^{3+}$ . Для всех трех месторождений исследовалось изменение форм кислотностей в зависимости от продолжительности обработки  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для Биклянского месторождения формы кислотности определялись в зависимости от изменения всех параметров активации.

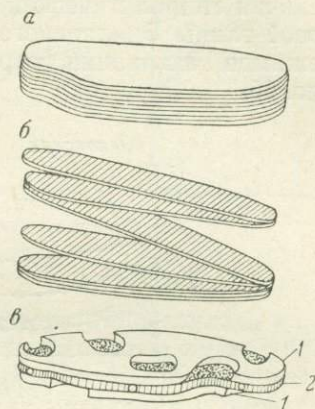


Рис. 43. Изменение монтмориллонитового минерала в процессе активации:

*a* — неизменная частица; *б* — начальная стадия — расслоение, разупорядочение частицы с обособлением отдельных пакетов; *в* — предлагаемая модель «решетчатой» структуры монтмориллонитового пакета с «вырванными» участками  $\text{SiO}$ -слоя; 1 —  $\text{Si}-\text{O}$  — тетраэдрический слой; 2 —  $\text{Al}-\text{OH}$  — октаэдрический слой

Данные по месторождениям приведены на рис. 44. Анализ полученных результатов позволяет заключить, что максимальное значение всех форм кислотности наблюдается у исследуемых глин уже при одночасовой обработке серной кислотой. Дальнейшее увеличение времени обработки вызывает понижение значений гидролитической и обменной кислотности.

Наиболее высокими показателями кислотности характеризуются глины Верхне-Нурлатского и Смышляевского месторождений. Изменение величин гидролитической и обменной кислотности на примере бентонитовой глины Биклянского месторождения в зависимости от различных режимов активации серной и соляной кислотами иллюстрируется рис. 45.



Рис. 44. Изменение различных форм кислотности в зависимости от продолжительности активации серной кислотой  
1 — гидролитическая кислотность; 2 — обменная кислотность; 3 — обменный алюминий; 4 — обменный водород

С изменением каждого из отдельных факторов, влияющих на активацию (концентрация и расход активизирующих кислот и продолжительность обработки), изменяются обменно-кислотные свойства бентонитовых глин. Максимальное значение форм кислотности наблюдается

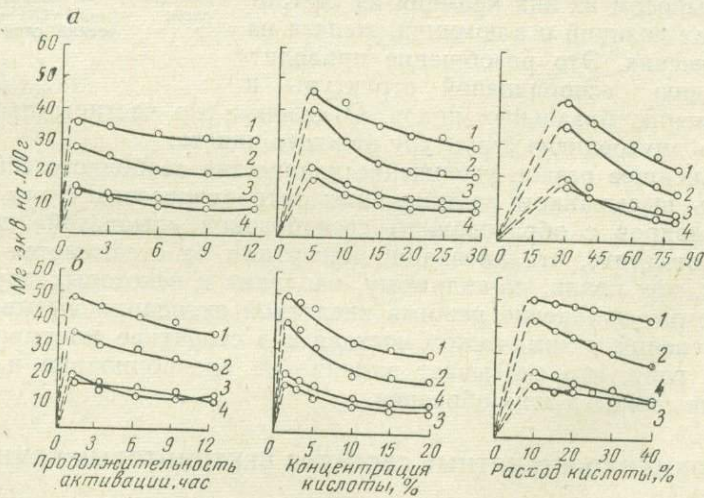


Рис. 45. Изменение различных форм кислотности бентонитовых глин Биклянского месторождения в зависимости от режимов активации:

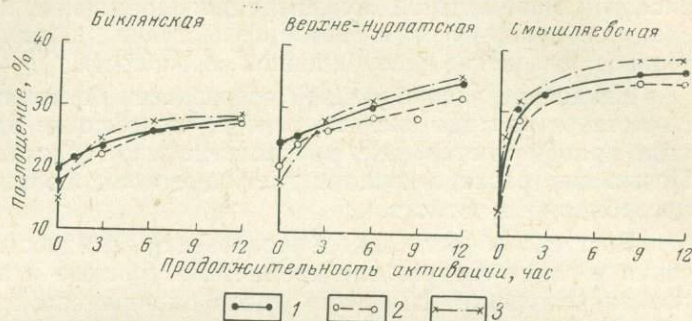
(а — серной кислотой, б — соляной кислотой). 1 — гидролитическая кислотность; 2 — обменная кислотность; 3 — обменный алюминий; 4 — обменный водород

при мягкой кислотной обработке, где, как нами ранее уже было показано, происходит нарушение упорядоченности и частичное незначительное разрушение структуры монтмориллонита.

По мере увеличения жесткости активации количество обменных ионов  $H^+$  и  $Al^{3+}$  уменьшается вследствие более глубоких изменений в структуре монтмориллонита, что сопровождается разрушением обменных центров. Величины гидролитической и обменной кислотности при солянокислотной активации значительно выше таковых при активации сернокислотной.

Рис. 46. Изменение адсорбционной способности бентонитовых глин в зависимости от продолжительности активации серной кислотой

1 — вода; 2 — спирт; 3 — бензол



Адсорбционная способность бентонитовых глин определялась в статических условиях по методике, описанной З. Г. Зульфугаровым (1957). Изменение адсорбционных свойств глин трех вышеназванных месторождений в зависимости от продолжительности активации серной кислотой приведено на рис. 46.

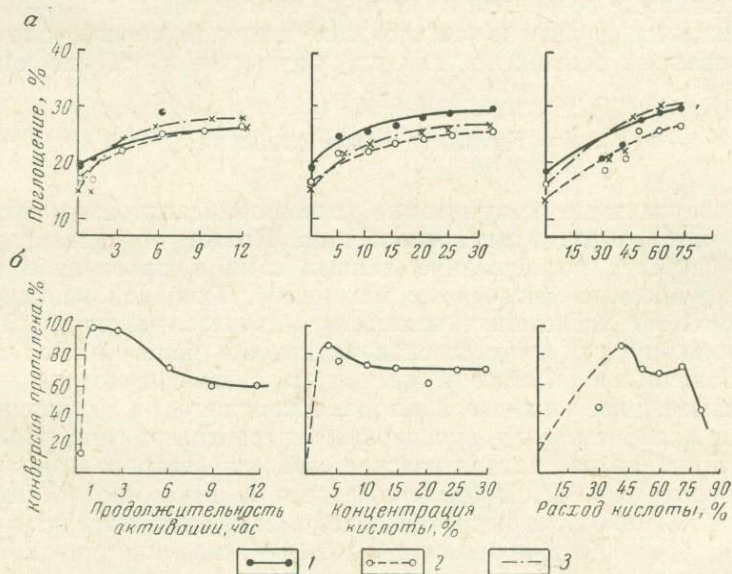


Рис. 47. Изменение адсорбционной способности (а) и каталитической активности (б) бентонитовых глин Биклянского месторождения в зависимости от режимов активации серной кислотой

1 — вода; 2 — спирт; 3 — бензол

Анализ кривых позволяет заключить, что наиболее быстрый рост адсорбционных свойств по отношению к воде, спирту и бензолу наблюдается у глин, обработанных в течение 1—3 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности активации глин до 6, 9 и 12 ч приводит уже к незначительному дополнительному повышению адсорбционных свойств. Наиболее высокие показатели присущи образцам глин Верхне-Нурлатского и Smyshlyayevского месторождений. Адсорбционная способность бентонитовых глин Биклянского месторождения в зависимости от изменения режимов активации серной кислотой показана на рис. 47, а.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что наиболее быстрый рост адсорбционных свойств по отношению к воде, спирту и бензолу наблюдается у глин, обработанных в течение 1—3 ч. Дальнейшее увеличение продолжительности процесса активации приводит к плавному повышению адсорбционной способности. Высокую адсорбционную способность глины приобретают уже при активации серной кислотой минимальной концентрации. Повышение концентрации вызывает у обрабатываемых бентонитовых глин незначительное дополнительное повышение адсорбционной способности.

Изменение адсорбционной способности бентонитовых глин в зависимости от расхода кислоты таково, что высокие адсорбционные свойства приобретаются уже при минимальном расходе серной кислоты. Повышение расхода кислоты дает заметное дополнительное увеличение адсорбционных свойств.

Рост способности адсорбировать пары жидкости зависит от увеличения в глине содержания кремнезема (общего и аморфного). Наиболее значительные изменения адсорбционных свойств могут быть достигнуты лишь при изменении расхода кислоты.

Сравнение полученных нами величин адсорбционной способности с литературными данными (Зульфугаров, 1957) позволяет сделать вывод, что поволжские бентонитовые глины не уступают по адсорбционной способности многим отечественным адсорбентам и значительно превосходят по качеству известный природный сорбент — гумбрин. Полученные данные позволили на примере бентонитовых глин Биклянского месторождения перейти к исследованию таких технологических свойств активированных бентонитов, как каталитические и отбеливающие.

### Каталитические свойства

Активированные бентонитовые (монтмориллонитовые) глины относятся к катализаторам кислотного типа. Поэтому представляет значительный интерес исследование данных глин в каком-либо процессе, катализируемом по кислотному механизму. Типичной реакцией, катализируемой по кислотному механизму, является алкилирование бензола пропиленом. Каталитическая активность бентонитовых глин очевидно в значительной степени зависит от условий кислотной активации.

С изменением каждого фактора, влияющего на активацию, изменяется и каталитическая активность бентонитовых глин. Влияние условий активации на каталитические свойства бентонитовой глины иллюстрируется рис. 47. Приведенные данные позволяют судить о том, что жесткая обработка кислотой ведет к снижению каталитической активности; увеличение продолжительности активации приводит к падению каталитической активности.

Активация глины кислотой высокой концентрации также ведет к снижению каталитической способности образцов. Максимальная каталитическая активность наблюдается при обработке глины 3%-ным раствором кислоты при 40%-ном ее расходе.

Каждая из вышеизложенных зависимостей дает единую закономерность: существует узкий предел либо концентрации, либо расхода кислот, либо продолжительности активации. Активация бентонита ниже и выше этого предела ведет к понижению каталитической активности образцов. Наивысшую каталитическую активность в реакции алкилирования бензола пропиленом проявил образец, активированный в течение 1 ч 25%-ной  $H_2SO_4$  при расходе кислоты 50%.

Наблюдается прямая корреляция между изменением гидролитической и обменной кислотностей и изменением каталитической актив-

ности бентонитовых глин в зависимости от условий их активации. При мягких режимах активации получают образцы с максимальной обменной и гидролитической кислотностью, которые и проявляют более высокую каталитическую активность. Более жесткая обработка бентонитовых глин приводит к снижению кислотности, а также каталитической активности.

### Гидрофильные свойства активированных глин

Теплота смачивания бентонитовых глин является одним из методов, который хорошо коррелируется с адсорбционными свойствами. Изучение бентонитовых глин методом теплот смачивания дает возможность выявить в них связанную воду, которая существует в различных фазовых состояниях. Связанная вода в бентонитовых глинах влияет на их физико-химические и технологические свойства.

Для исследования гидрофильных свойств активированных бентонитовых глин применен метод теплот смачивания и термографический анализ. На рис. 48 приведены данные теплот смачивания бентонитовых глин всех трех месторождений, обработанных серной кислотой различной концентрации.

Из приведенных данных видно, что максимальные значения теплот смачивания водой и бензолом у поволжских глин наблюдаются при обработке их 15%-ной серной кислотой. При определении теплоты смачивания водой и бензолом естественных бентонитовых глин Биклянского месторождения выявлено, что они содержат при воздушносухой сушке три вида связанной воды: адсорбционную, межпакетную и конституционную.

Адсорбционно-связанная вода удаляется при сушке бентонитовых глин до температуры 65°, межпакетная — в интервале температур 65—200° и выше 200° — конституционно-связанная вода. При этом адсорбционно-связанная вода в фазовом состоянии имеет жидкий характер, межпакетная вода находится в ориентированном состоянии между пакетами монтмориллонита и отличается от жидкой фазы, а конституционная вода входит непосредственно в кристаллическую решетку минерала.

Для выявления фазового состояния связанной воды в бентонитовых глинах Биклянского месторождения, обработанных серной кислотой при различных режимах, выполнен термографический анализ со снятием кривых нагревания (ДТА) и кривых обезвоживания (ТГ). Кривые (рис. 49) получены на дериватографе системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey.

Запись дифференциального термического анализа (ДТА) показала, что первый эндотермический пик как у исходных, так и у активированных биклянских глин лежит в интервале температур 140—180°, соответствующем удалению адсорбционной и межпакетной воды. Второй — в интервале температур 560—590°, соответствующем удалению конституционной воды.

На кривых потери веса (ТГ) отчетливо виден двухступенчатый характер потери веса и в то же время снижение потери веса в глинах с ростом параметров активации. При этом точки перегиба кривых потери веса (ТГ) вполне согласуются с соответствующими эндотермическими эффектами кривых нагревания (ДТА).

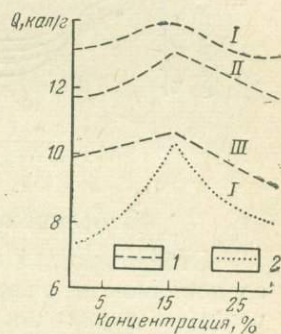


Рис. 48. Изменение теплоты смачивания бентонитовых глин в зависимости от обработки серной кислотой различной концентрации месторождений

I — Смышляевского, II — Верхне-Нурлатского, III — Биклянского; 1 — вода, 2 — бензол

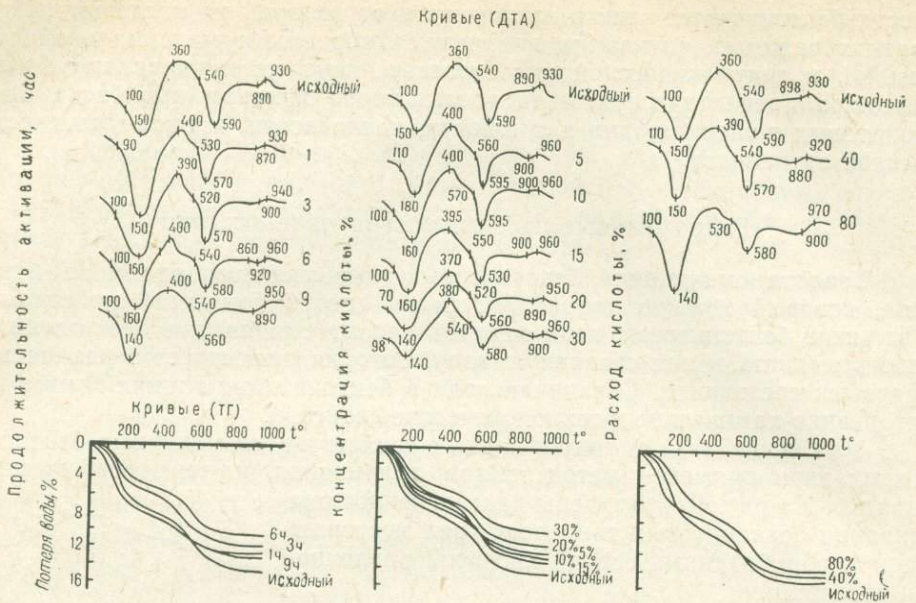


Рис. 49. Кривые нагревания (ДТА) и кривые потери веса (ТГ) в зависимости от режимов активации серной кислотой

### Отбеливающая способность по растительным маслам

Отбеливающая способность активированных бентонитовых глин исследовалась на рафинированном хлопковом масле. Выявлялось влияние режимов активации серной и соляной кислотами испытуемых глин на интенсивность отбеливания ими хлопкового масла. Результаты приведены на рис. 50.

Изменение цветности масла (в красных единицах) в зависимости от продолжительности активации применяемых бентонитов показывает, что сильное улучшение качества последних происходит уже в течение одного часа активации. Максимальный эффект достигается при 3—6-часовой обработке. Дальнейшее увеличение времени обработки глин кислотами эффекта уже не дает.

Наилучший эффект активации глин наблюдается при применении для этих целей 15—20%-ного раствора серной и 5%-ного соляной кислоты. Максимальный эффект активации глин отмечается при обработке их серной и соляной кислотой с расходом соответственно 50 и 10% от веса глин.

Выполненные исследования показывают, что на бентонитах Поволжья в самом центре страны в непосредственной близости от областей потребления может быть создана база для производства высококачественных адсорбентов, отбеливающих веществ и катализаторов. Достаточно сказать, что как отбеливающее вещество они не уступают чешскому бентониту, а как катализаторы превосходят синтетические алюмосиликаты. Все это подтверждается детальным исследованием бентонитовых глин Биклянского месторождения. Глины Верхне-Нурлатского и Смышляевского месторождений однотипны и даже более однородны по сравнению с биклянскими, они могут служить дополнительной базой для данных цепей.

Найти оптимальные режимы активации необходимо не только для бентонитовых глин каждого месторождения, но в основном для получения высокоэффективных адсорбентов, отбеливающих веществ и катализаторов из одного и того же месторождения. Свойства веществ, получаемых из бентонитовых глин, в значительной степени связаны со

структурой основного породообразующего минерала — монтмориллонита.

Вещества с максимальными значениями форм кислотности и коррелирующимися с ними каталитическими свойствами получают при мягких режимах активации, когда в структуре минерала в основном нарушена упорядоченность, но отдельные частицы сохраняют макси-

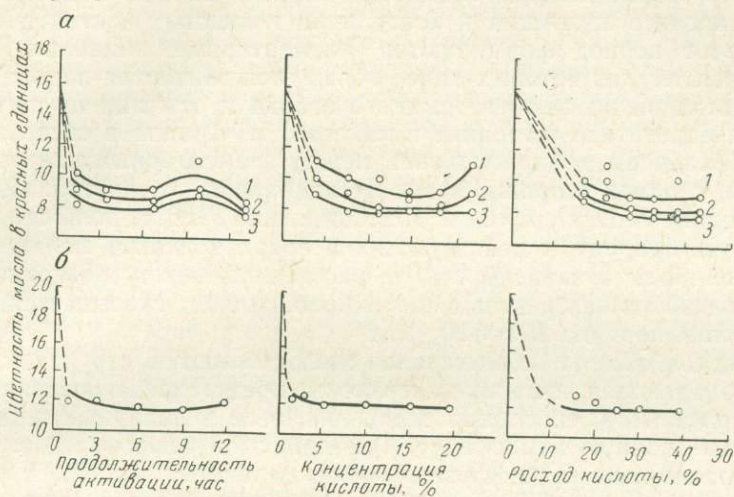


Рис. 50. Изменение отбеливающей способности бентонитовых глин Биклянского месторождения в зависимости от режимов активации: (а — серной, б — соляной кислотой). Расход глины (%): 1 — 1,0; 2 — 1,5; 3 — 2,0.

мально возможную целостность, что обуславливает наличие большого количества обменных центров.

Высокие адсорбционные свойства появляются при жестком режиме кислотной активации, при котором структура минерала изменяется вплоть до разрушения кристаллической решетки и происходит увеличение содержания общего и свободного кремнезема и уменьшение  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ . Для отбеливающих свойств благоприятна средняя интенсивность обработки.

#### ИЗМЕНЕНИЕ ГИДРОФИЛЬНЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ И КАОЛИНОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИЗМЕНЕНИЯ ИХ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ В ПРОЦЕССЕ СУХОГО ПОМОЛА ГЛИН В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В целях повышения качества бентонитов как продукта для изготовления глинистых растворов, сырья для литейного производства и черной металлургии, а также повышения качества других глин, например каолина, в керамическом производстве и т. д. необходимы, во-первых, приготовление глинистых порошков и, во-вторых, разработка наиболее рационального и оптимального режима дробления и помола глины в мельницах.

Настоящая работа иллюстрирует огромное значение разработки оптимального режима помола глин в шаровых мельницах, исходя из специфики кристаллохимической поверхности глинистых минералов. Глинистые минералы относятся к высокодисперсным водным силикатам слоистой структуры. Это обуславливает их высокую удельную поверхность и значительное (до 80—90%) преобладание поверхности базисов кристаллов этих минералов. Известно, что поверхности базисов глинистых минералов активны относительно адсорбции катионов и молекул воды. Поэтому количество активных центров адсорбции глинис-

тых минералов, находящихся на базисах кристаллов, резко преобладает над количеством центров адсорбции на сколах, углах и ребрах кристаллов. Известно также, что эти количественно преобладающие активные центры обладают меньшей энергией связи, чем центры адсорбции на углах и сколах кристаллов.

Началу формирования глинистой породы на дне водоема предшествует процесс агрегации и коагуляции глинистых частиц в суспензиях. В этот период формируются элементарные глинистые блоки (микроагрегаты), из которых далее образуется глинистая порода в процессе уплотнения возникшего рыхлого осадка и отжатия из него жидкой фазы. Агрегатное состояние глинистого материала в суспензии достигается балансом сил притяжения между элементарными глинистыми частицами, с одной стороны, и сил отталкивания — с другой. Согласно исследованиям С. В. Нерпина и Б. В. Дерягина (1961), роль сил, имеющих разную природу и действующих в зонах контакта между частицами, изменяется в зависимости от расстояния между поверхностями. Влияние близости межфазовых поверхностей может сказываться вплоть до расстояний порядка  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  см.

Кристаллы глинистых минералов имеют слоистую структуру, ввиду чего преобладающая часть их поверхности представлена поверхностями базисов кристаллов, способных ионизироваться в полярных жидкостях и создавать «ионную атмосферу». Толщина этой атмосферы, т. е. толщина гидратно-ионных диффузных слоев глинистых мицелл в разбавленной суспензии определяется степенью поверхностной диссоциации глинистых минералов и величиной их емкости обмена. Поэтому расклинивающее давление слоя жидкости между сближающимися глинистыми мицеллами (т. е. основная отталкивательная сила в указанном выше балансе сил) обуславливается в основном наличием у поверхности частиц равновесных ионных атмосфер.

В равновесном состоянии водонасыщенной глины силы притяжения между глинистыми частицами должны быть равны силам расклинивания с обратным знаком. Однако при этом необходимо принимать во внимание различие в скоростях изменения тех и других сил с расстоянием от поверхности частиц. Если бы силы отталкивания (расклинивания) и притяжения изменялись в функции расстояния с одинаковой скоростью, то любые тела не развивали бы сопротивления сжатию, наблюдаемого на опыте. Следовательно, при уменьшении расстояния между частицами силы отталкивания должны возрастать быстрее, чем силы притяжения. Если же тело (в том числе и глина), находящееся в равновесном состоянии, подвергается растяжению (для глин в конкретном случае — осмотическому растяжению, т. е. набуханию), то возникает сопротивление растяжению (или набуханию). Следовательно, при увеличении расстояния между частицами силы отталкивания быстрее убывают с увеличением расстояния, чем силы притяжения. Из этого можно сделать вывод, подтверждающийся теоретическими и экспериментальными исследованиями Б. В. Дерягина (1963), С. В. Нерпина, И. В. Дерягина (1961), что показатель степени в обратнопропорциональной зависимости, выражающей изменение сил притяжения и отталкивания с расстоянием от поверхности частиц, должен быть в первом случае (притяжение) меньше, чем во втором. Это обстоятельство обуславливает необратимость процесса сжатия водонасыщенных глин. Действительно, опыты по компрессии и декомпрессии водонасыщенных глин, а также по измерению их давления набухания подтверждают это. В результате для приготовления глинистой пасты или суспензии из уплотненной водонасыщенной глины требуется приложение внешнего усилия для диспергации этих глин. Простого замачивания уплотненных глин водой еще недостаточно. Обычно применяется метод растирания (разминания) глин с водой (иногда с добавками диспергатора).

В процессе высыхания глин до воздушно-сухого состояния происходит значительное сближение глинистых частиц или так называемая усадка глины, что чрезвычайно увеличивает роль сил молекулярного притяжения в повышении их связности. Однако природа процесса упрочения глины при высушивании значительно сложнее. Немаловажную роль здесь играет процесс, обратный процессу поверхностной диссоциации глин в воде (или, иначе, их поверхностной растворимости). Этот процесс можно назвать поверхностной кристаллизацией глин. Сущность его сводится к переходу диссоциированных обменных катионов диффузных слоев глинистых мицелл из поверхностного раствора в твердую фазу. Для бентонитовых глин, обладающих большой емкостью обмена, указанный процесс поверхностной кристаллизации имеет значительно большее значение в повышении прочности высохшей глины, чем для каолинов. Ввиду указанного выше повторная гидратация высохших глин не может привести к получению глин прежней гидрофильности без затраты дополнительной работы на дезагрегацию глины.

В процессе высушивания глины обычно растрескиваются, образуя макроагрегаты больших или меньших размеров. При гидратации этих макроагрегатов происходит частично объемное кристаллическое и поверхностное (по поверхности макроагрегатов) осмотическое набухание глин. В результате глина теряет свою монолитность и «рассыпается» в водной среде на макроагрегаты. Такой процесс обычно называют размоканием глины.

Из опытов и рентгеновского анализа К. Норриша и других исследователей (1965) мы знаем, что дегидратированные монтмориллонитовые глины могут увеличивать межплоскостное расстояние  $d_{(001)}$  за счет вхождения ограниченного количества воды. Например, в магний-кальциевых монтмориллонитах базисные поверхности в макроагрегатах не могут отойти друг от друга в процессе гидратации глины на расстояния выше 19 Å. В натрий-литиевых монтмориллонитах может произойти полная пептизация глины в воде. Однако на наружной базисной поверхности микро- и макроагрегатов кальций-магниевых монтмориллонитов может формироваться более мощный гидратно-ионный диффузный слой за счет поверхностной диссоциации этих минералов и осмотического их набухания. Всякое механическое разрушение макроагрегатов кальций-магниевых монтмориллонитов способствует увеличению наружной базисной поверхности этих минералов. Поэтому можно полагать, что агрегатное состояние кальций-магниевых, а также и кальций-магниевых монтмориллонитов (в меньшей степени), подвергшихся высушиванию до воздушно-сухого состояния и в дальнейшем опять гидратированных (суспензия, паста), определяется в основном степенью их механической диспергации.

Мы исследовали процесс механической диспергации воздушно-сухих глин в шаровой эксцентриковой мельнице «Пульверизетте-О» (производство ФРГ). Проведенное исследование показало, что можно создать такой режим работы мельницы, при котором будет получен глинистый порошок с максимальным расслоением глинистых агрегатов типа анхикристаллов по плоскости их спайности, что обуславливает максимальную величину эффективной удельной поверхности глин за счет высвобождения базальных поверхностей анхикристаллов. При этом, очевидно, должна значительно повыситься гидрофильность глин, т. е. их водоудерживающая способность, набухание, пластичность и т. д. Абсолютное время растирания глин в шаровых мельницах для достижения этого эффекта зависит от качества мельниц и режима их работы. Однако оказалось, что при равных условиях для бентонитов требуется примерно в восемь раз более длительное растирание, чем для каолинов.

На основании проведенных исследований можно заключить, что

процесс сухого растирания глин в шаровой мельнице состоит из двух основных этапов: 1) преимущественное разрушение естественных агрегатов глин типа анхикристаллов по плоскости спайности, т. е. расслоение агрегатов на тонкие пакеты, и увеличение эффективной удельной поверхности глин за счет высвобождения базальных поверхностей кристаллов; 2) преобладающее разламывание кристаллов в направлении,

перпендикулярном базальным плоскостям, и относительное увеличение доли поверхности, приходящейся на сколы кристаллов, сопровождающееся процессом агрегации осколков кристаллов изотропного типа. Данные электронной микроскопии подтверждают последнее.

На первом этапе помола наблюдается (как это видно из рисунков 51, 52, 53) увеличение гидрофильных свойств глин (пластичность, набухание и др.). После достижения максимума они начинают резко падать (при переходе ко второму этапу растирания), стремясь к свойствам неглинистых минералов, переведенных в дисперсное состояние. Особенно это видно из данных, приведенных на рис. 53.

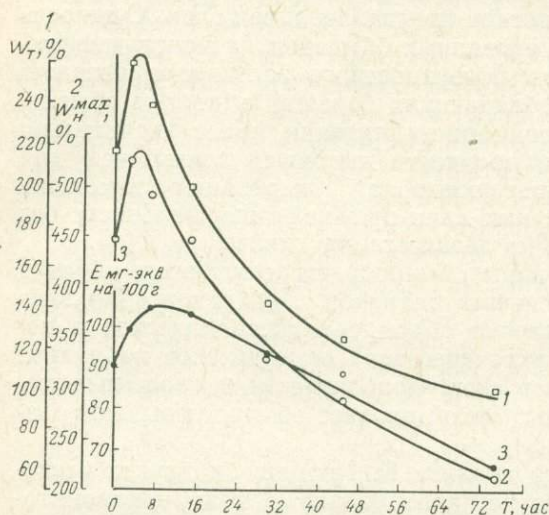


Рис. 51. Зависимость влажности верхнего предела пластичности (1), влажности максимального набухания (2) и емкости обмена (3) аскангеля от времени его сухого помола в агатовой мельнице «Пульверизетте-О»

Наиболее ценными свойствами в различных отраслях практического использования обладают глины, растертые до состояния максимального высвобождения базисов из водопрочных агрегатов, т. е. после завершения первого этапа растирания. Эти глины характеризуются максимальной удельной поверхностью и максимальной водоудерживающей способностью. При уплотнении этих оптимально растертых гидратированных глин и высушивании наблюдается наиболее упорядоченная аксиальная (т. е. одноосная) текстура и наиболее равномерная усадка, что обуславливает минимальное растрескивание глины при ее высушивании и т. д.

Из проведенных исследований видно также, что фактор дисперсности, являясь одним из критериев глинистых минералов, обуславливающих проявление их глинистых свойств, может рассматриваться и оцениваться только на базе глубокого кристаллохимического и физико-химического анализа природы процессов на границе фаз дисперсной системы и, в частности, системы глинистые минералы — вода — ионы.

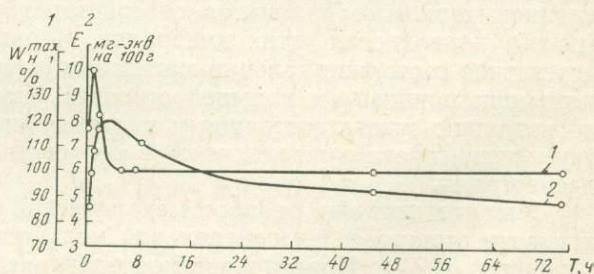


Рис. 52. Зависимость влажности максимального набухания (1) и емкости обмена (2) просяновского каолина от времени его сухого помола в агатовой мельнице «Пульверизетте-О»

Глину со специфическими свойствами, проявляющимися в процессе гидратации, нельзя получить лишь путем изменения размера частиц минералов. Полученный в результате механического дробления крупнокристаллических минералов высокодисперсный продукт может обладать некоторой крайней незначительной видимостью глинистых свойств (пластичностью, связностью) только в результате проявления сил поверхностного натяжения воды в полученном высокопористом продукте (см. рис. 53). Для глинистых минералов глинистые свойства в системе глина — вода — ионы определяются специфическими физико-химическими процессами, происходящими на границе фаз, благодаря особенностям кристаллохимии поверхности этих минералов. Особенность эта обуславливается энергетической неоднородностью адсорбционных центров поверхности относительно катионов на базисах и сколах их кристаллов, преобладанием энергетически более слабых центров адсорбции на базисах кристаллов, что делает возможным ионизацию этих базисов под воздействием полярных молекул воды, т. е. поверхностную их диссоциацию в водной среде. Следствием этого процесса и является формирование за счет осмотических сил гидратно-ионных диффузных слоев у базисов кристаллов, обладающих расклинивающими свойствами. Спецификой этих процессов и объясняются основные «глинистые свойства»: набухание в полярных жидкостях, пластичность во влажном состоянии, связность в сухом состоянии и т. д.

Рациональный режим растирания глин в помольных агрегатах (шаровые мельницы различных конструкций, бегуны и т. д.) должен способствовать максимальному проявлению глинистых свойств любых глин при использовании их во взаимодействии с полярной дисперсионной средой. При использовании глинистых порошков в аполярной среде такой же рациональный режим растирания обеспечит максимальную эффективную удельную поверхность глинистых минералов за счет вовлечения в работу базальных поверхностей кристаллов, ранее скрытых в прочных макро- и микроагрегатах и недоступных для реагентов. Для установления рационального режима помола глин в мельницах требуется их градуировка (см. рисунки 51, 52, 53).

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сказать, что наиболее рациональным путем использования бентонитовых глин в различных отраслях промышленности является использование глинистых порошков, а не комовой глины. Для производства глинистых порошков необходимо внедрять оптимальный режим помола сухих глин в помольных агрегатах. Для достижения наилучшего эффекта необходимо, чтобы относительная влажность воздуха в мельницах была не выше 70—80%. При большей влажности воздуха интенсивность помола резко снижается ввиду «залипания» глинистого порошка.

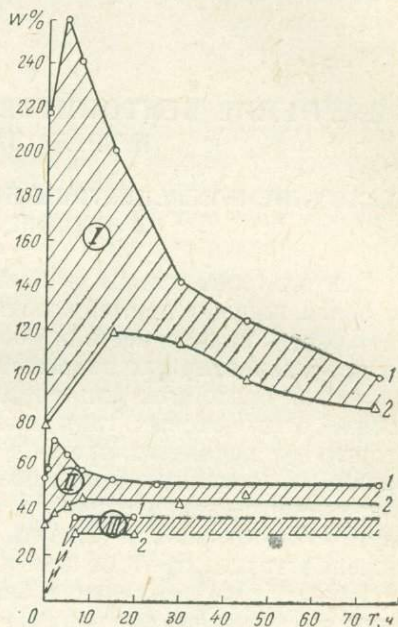


Рис. 53. Зависимость влажности верхнего (I) и нижнего (2) пределов пластичности и числа пластичности (заштрихованная площадь) глин и мусковита от времени сухого помола в агатовой мельнице «Пульверизетте-0»  
I — аскангель; II — просьяновский каолин; III — мусковит

## ПРИМЕНЕНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

### СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Бентонитовые глины в литейном производстве Советского Союза все более широко применяются. В перспективе объем их потребления будет расти. Если ранее они использовались в основном для изготовления противопригарных покрытий, то теперь все большее число заводов применяют бентониты для формовочных и стержневых смесей. Использование бентонитовых глин вместо глин формовочных обыкновенных, которые до недавнего времени были единственным связующим материалом для литейных форм, позволяет снизить в 1,5—2,5 раза расход глин, улучшить технологические свойства формовочных смесей, качество поверхности отливок и снизить трудоемкость их изготовления за счет снижения трудозатрат на изготовление форм и очистку отливок.

Кроме того, применение бентонитовых глин даст возможность механизировать и автоматизировать процесс изготовления форм и стержней. В настоящее время резко возросли требования к чистоте поверхности отливок, к точности размеров, в связи с чем возрастают и требования к качеству формовочных материалов и их стабильности. По этой причине объем потребления бентонитовых глин также будет расти.

В настоящее время в литейном производстве применяются в основном бентонитовые глины четырех месторождений: Огланлинского, Гумбрийского, Биклянского и Черкасского. Их характеристика в соответствии с ГОСТ 3226—65 представлена в табл. 55.

С Огланлинского рудника для нужд литейного производства поставляется 40 тыс. т бентонита. Он используется для изготовления отливок из чугуна и стали многими заводами страны. Бентонит натрие-

Таблица 55

Состав обменного комплекса и формовочные свойства глин основных месторождений Советского Союза

| Месторождение                         | Состав обменных катионов, мг-экв |                  |                  |          | Кол-<br>лон-<br>даль-<br>ность | Прочность, кг/см <sup>2</sup> |                                |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|----------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|                                       | Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> | Ca <sup>++</sup> | Mg <sup>++</sup> | сумма    |                                | во влажном<br>состоянии       | в высу-<br>шенном<br>состоянии |
| Бикляское . . . . .                   | 3,8                              | 34,6             | 10,0             | 48,4     | 56                             | 0,9—1,1                       | 6,1                            |
| Гумбрийское . . . . .                 | 14,5                             | 57,6             | 10,2             | 82,3     | 32                             | >1,25                         | 4,4                            |
| Огланлинское . . . . .                | 78,4                             | —                | 7,6              | 86       | 100                            | 1,2                           | >6,5                           |
| Черкасское . . . . .                  | 2,6                              | 53,5             | 23,9             | 80,0     | 33                             | 1,3                           | 7,0                            |
| Асканское (аскан-<br>гель) . . . . .  | 52,2                             | 48,0             | 7,5              | 107,7    | 100                            | 1,2—1,6                       | 4,2                            |
| Асканское (аскангли-<br>на) . . . . . | 2,4—16,2                         | 54,1—88          | 8,0—17,0         | 64,5—119 | 72                             | 1,2—1,4                       | 4,0                            |
| Саригюхское . . . . .                 | 51,9                             | 1,2              | 9,45             | 73,35    | 100                            | >1,4                          | 6,1                            |

вый, с высокой набухающей способностью, поэтому он широко применяется при изготовлении противпригарных покрытий. Это единственное месторождение, используемое для этой цели.

Огланлинский бентонит поставляется на заводы практически всех экономических районов страны, что увеличивает транспортные расходы и повышает стоимость отливок. Необходимо иметь в виду, что перспективные по запасам участки Огланлинского месторождения очень сильно засорены карбонатами, набухаемость бентонита понижена, и литейщики вынуждены искать ему замену.

Бентонитовые глины Гумбрийского месторождения обладают высокой связующей способностью, стабильны по своим свойствам, содержат небольшое количество вредных примесей. Используют этот бентонит в основном заводы массового производства, такие, как Минский тракторный завод, Ростсельмаш и др. Гумбрийский бентонит обеспечивает получение качественных отливок. Бентонит потребляется в виде комьев и в виде порошка. Следует отметить, что бентонит, поставляемый в комковом виде, часто засорен пустой породой.

Молотый бентонит, к сожалению, поставляется навалом, что, во-первых, не обеспечивает сохранения его свойств (материал засоряется) и, во-вторых, его очень трудно выгружать из вагонов, так как разгрузка насыпных формовочных материалов обычно производится грейферным краном, а бентонит в этом случае приходится выгружать вручную.

Производство бентонита должно быть увеличено до 150 тыс. т. Необходимо также, чтобы он был более тонкого помола, так как чем тоньше размолот материал, тем выше его связующая способность, лучше перемешиваются смеси и стабильнее их свойства.

Бентонитовые глины Биклянского месторождения уступают по своим качествам приведенным выше. Их связующая способность ниже. Если бентонит Гумбрийского месторождения стабильно обеспечивает получение прочности смесей в пределах  $1,25-1,5 \text{ кг/см}^2$ , то биклянский бентонит  $0,9-1,1 \text{ кг/см}^2$ . Кроме того, этот бентонит труднее поддается активации содой вследствие пониженной емкости обменных катионов. Тем не менее в сравнении с обычной формовочной глиной качество поверхности отливок лучше при использовании биклянского бентонита. Необходимо расширить его производство и поставку литейным предприятиям в связи с тем, что возможный круг потребителей бентонита этого месторождения очень широк (заводы Поволжья, Урала и Зауралья).

На базе Черкасского месторождения (УССР) запроектировано строительство завода по производству бентонитовых глин производительностью 650 тыс. т в год. Такая мощность завода, на наш взгляд, недостаточно обоснована. Ведь глины Черкасского месторождения оценены на всю толщу как глины формовочные обыкновенные. Четкого разделения глин по слоям с точки зрения их минерального состава и качества при геологической разведке сделано не было. Запроектированная отработка полезного ископаемого на полную мощность не обеспечит необходимого стабильного качества сырья.

Слой палыгорскита (третий слой месторождения) требует для своего увлажнения воды в среднем на 75% больше, чем слой монтмориллонита. При валовой отработке месторождения палыгорскит попадет в состав общей массы и формовочные смеси на Черкасской глине будут иметь повышенную влажность, что весьма нежелательно, так как в настоящее время литейное производство стремится снизить содержание воды в смесях.

По рекомендации Казанского геологического института были детально разведаны Нурлатское и Смышляевское месторождения бентонитовых глин. НИИЛИТМАШ провел оценку их качества в соответствии с требованиями ГОСТ 3226—65 «Глины формовочные» и промыш-

ленные испытания. Из результатов этих работ видно, что бентониты обоих месторождений обладают хорошей связующей способностью и выдержаны по качеству, вредные примеси содержатся в допустимых пределах. Запасы бентонитовых глин утверждены ГКЗ, Постановлением ВСНХ № 47 от 15 июля 1965 г. на Нурлатском месторождении намечается строительство карьера и завода по производству глинопошковых производительностью 150 тыс. т.

В соответствии с ГОСТ 3226—65 также оценены бентонитовые глины Саригюхского месторождения. В настоящее время глины этого месторождения по своей связующей способности и другим показателям являются наилучшими в Советском Союзе. Прочность влажных образцов с саригюхским бентонитом составляет 1,4—2,0 кг/см<sup>2</sup>, в среднем около 1,5 кг/см<sup>2</sup>. Содержание вредных примесей значительно ниже предельного. Месторождение очень однородно по своим качественным показателям.

Общий объем потребления бентонитовых глин для нужд литейного производства в 1970 г. составил около 150 тыс. т; потребление по отдельным экономическим районам приведено в табл. 56.

Таблица 56

**Потребность литейной промышленности Советского Союза в формовочных бентонитах (в тыс. т)**

| Экономический район              | 1970 г. | 1975 г. |
|----------------------------------|---------|---------|
| Всего по СССР . . . . .          | 396,7   | 650000  |
| В том числе:                     |         |         |
| <i>РСФСР</i>                     | 258,9   | 417,3   |
| В том числе:                     |         |         |
| Северо-Западный . . . . .        | 16,1    | 26,3    |
| Центральный . . . . .            | 62,0    | 106,8   |
| Волго-Вятский . . . . .          | 14,6    | 25,1    |
| Центрально-Черноземный . . . . . | 29,3    | 41,3    |
| Поволжский . . . . .             | 25,3    | 34,4    |
| Северо-Кавказский . . . . .      | 13,4    | 22,2    |
| Уральский . . . . .              | 67,4    | 107,5   |
| Западно-Сибирский . . . . .      | 21,6    | 38,2    |
| Восточно-Сибирский . . . . .     | 4,8     | 8,2     |
| Дальневосточный . . . . .        | 4,4     | 7,3     |
| <i>УССР</i>                      | 97,9    | 159,0   |
| В том числе:                     |         |         |
| Донецко-Приднепровский . . . . . | 81,1    | 122,3   |
| Юго-Западный . . . . .           | 11,3    | 19,9    |
| Южный . . . . .                  | 5,4     | 8,7     |
| Белорусская ССР . . . . .        | 13,3    | 23,3    |
| Молдавская ССР . . . . .         | 1,0     | 1,7     |
| Прибалтийский . . . . .          | 4,6     | 8,9     |
| Закавказский . . . . .           | 6,7     | 11,6    |
| Средне-Азиатский . . . . .       | 7,1     | 13,4    |
| Казахская ССР . . . . .          | 7,3     | 14,8    |

Основные потребители бентонитовых глин — это заводы массового производства: автомобильные, тракторные, сельскохозяйственного машиностроения, центролиты. Эти заводы расположены преимущественно на европейской части СССР и на Урале. Транспортировка в эти районы бентонитовых глин из Закавказья и Средней Азии обходится дорого. По этой причине необходимо развивать производство бентонитовых глин в Поволжье.

Необходима также постановка геологоразведочных работ на поиски бентонитовых глин в европейской части СССР, на Урале и в районах Сибири и Дальнего Востока. Последние совершенно не обеспечены глинами и заводы вынуждены завозить бентониты с Огланлинского месторождения даже в Магадан.

Особо необходимо остановиться на обеспечении литейного производства глинами формовочными каолиновыми. В настоящее время литейное производство использует огнеупорные глины, которые не оценены по действующему стандарту. По этой причине народное хозяйство несет большие потери из-за низкого качества глин и их нестабильности. Следовательно, крайне необходима постановка геологоразведочных работ в ближайшие годы для поисков формовочных глин на всей территории Советского Союза.

### О ПРИМЕНЕНИИ БЕНТОНИТОВ В БУРЕНИИ

Среди отраслей промышленности, использующих глины, бурение занимает весьма значительное место. Ежегодно более 1,5 млн. т глины используется для приготовления буровых растворов. Основные количества ее добываются в местных, сравнительно маломощных карьерах, предназначенных для удовлетворения нужд отдельных контор бурения, промыслов, иногда буровых трестов. Добытая глина перевозится на расстояния в среднем 20—100 км автотранспортом и перерабатывается в глинистую суспензию уже непосредственно на буровых или глинозаводах, централизованно готовящих исходные буровые растворы для группы скважин. Лишь около 400 тыс. т глинистого сырья поставляется бурению в виде глинопорошков, производимых на девяти заводах, главным образом Министерства нефтедобывающей промышленности. Из них менее половины это бентонит, остальное — разнообразные местные глины: суббентонитовые гидрослюдистые, каолиновые и т. п. Из 1 т этих глин может быть получено всего лишь от 2 до 4 м<sup>3</sup> буровой суспензии. Это создает для промыслового глинохозяйства большие трудности, делает его чрезвычайно грузоемким, заставляет перерабатывать огромные количества материалов, как правило, вручную. Низкая коллоидальность применяемых глин заставляет вводить в растворы большие количества твердой фазы 30—40% и более, что резко ухудшает буримость, сдерживает темпы проходки, губительно сказывается на производительности нефтяных и газовых скважин, глинизируя продуктивные пласты. При заканчивании скважин содержание глинистой фазы в буровых растворах США приблизительно в 4—5 раз меньше, чем в СССР. Применение низкосортных, часто случайных глин для столь ответственного назначения, как промывка скважин, резко снижает качество буровых растворов, вызывает перерасход химических реагентов, не позволяет добиться необходимых показателей промывочной жидкости, воспроизвести стандартные, испытанные рецептуры.

Все эти обстоятельства выдвинули перед буровой техникой ряд сложных и ответственных задач, решение которых является первоочередным в свете технического перевооружения буровых работ в ближайшем пятилетии. В соответствии с этим взят твердый курс на решительный отказ от применения местных комовых глин. До 1975 г. будет завершен повсеместный переход на порошкообразные глинистые материалы централизованного заводского производства, в основном из бентонитового сырья. Последнее позволит в 4—5 раз сократить расход глины на бурение, в связи с тем что выход раствора из 1 т глины возрастет до 8—10 м<sup>3</sup>. Соответственно должны уменьшиться содержание твердой фазы в буровых растворах. Конечной задачей является такое изменение баланса потребления глиноматериалов в бурении, при котором доля бентонитовых порошков в нем составила 70—75%, специаль-

ных (пальгорскитовых) глин 5—10% и местных («тяжелых» глин) не более 20—25%. Изменение баланса глинопорошков в ближайшие годы показано в табл. 57.

Таблица 57

Производство глинопорошков для бурения

| Завод                                | Сорт        | Производительность, тыс. т |            |            |
|--------------------------------------|-------------|----------------------------|------------|------------|
|                                      |             | 1968 г.                    | 1972 г.    | 1975 г.    |
| Иджеванский комбинат (Армянская ССР) | Всего       | —                          | 75         | 400        |
| В том числе:                         | I           | —                          | 38         | 200        |
|                                      | II          | —                          | 37         | 200        |
| Ильский (Краснодарский край)         | Всего       | 65                         | 75         | 120        |
| В том числе:                         | I           | —                          | 32         | 40         |
|                                      | II          | —                          | 43         | 80         |
| Константиновский (УССР)              | Всего       | 75                         | 82         | 82         |
| В том числе:                         | I           | 43                         | 31         | 31         |
|                                      | II          |                            | 19         | 18         |
|                                      | III         |                            | 5          | 6          |
|                                      | IV          |                            | 16         | 16         |
|                                      | Пальгорскит | 11                         | 11         | 11         |
| Махарадзевский (Грузинская ССР)      | I и II      | 70                         | 75         | 75         |
| Альметьевский (Тат. АССР)            | III         | 55                         | 62         | 65         |
| Куганакский (Баш. АССР)              | IV          | 60                         | 63         | 64         |
| Нефтебадский (Узбекская ССР)         | IV          | 50                         | 70         | 75         |
| Городищенский (УССР)                 | IV          | 15                         | 15         | —          |
| Охский (Сахалинская обл.)            | IV          | 10                         | 10         | 10         |
| <b>Итого</b>                         |             | <b>400</b>                 | <b>527</b> | <b>891</b> |
| В том числе:                         | I и II      | 178                        | 275        | 644        |
|                                      | III и IV    | 211                        | 241        | 236        |
|                                      | Пальгорскит | 11                         | 11         | 11         |

Основными источниками бентонитового сырья должны явиться Иджеванское (Саригюхское), Армянская ССР, и Асканское месторождение Грузинская ССР. Бентониты Черкасского месторождения, соответствующие в массе своей второму сорту, будут применяться, по-видимому, в металлургии и литейном производстве, но вскрываемые при этом глины третьего и четвертого слоев целесообразно использовать как солеустойчивое пальгорскитовое сырье. Из табл. 57 видно, что новых заводов по производству порошков из местных глин не строится, более того, часть заводов, ранее работавших на этом сырье, переводится на переработку иджеванского бентонита, например Ильский завод. Эта тенденция будет развиваться и в дальнейшем. Не исключено также частичное использование бентонитов других месторождений, рассматривающихся в ряде районов как местное сырье. Это относится к небольшим среднеазиатским месторождениям Келесскому и Азкамарскому, которые могут ориентироваться на существующий нефтебадский завод глинопорошков. Возможно также использование черкасских бентонитов, в частности для городищенского завода, продукция которого отличается особо низким качеством. Дальнейшее развитие производства глинопорошков в большей степени будет зависеть от новых источников бентонитового сырья, из которых значительный интерес представляет группа месторождений бентонитовых глин Восточного Казахстана в районе озера Зайсан, в частности Манракское и Таганское. В связи с развитием нефтяной промышленности Западной Сибири, Казахстана и Средней Азии эти месторождения могут стать базой нового

крупного завода глинопорошков. Возможно также развитие хакасских бентонитов, в особенности если будут найдены эффективные методы их модифицирования. В ближайшие годы, однако, наибольшее значение будет иметь завершение строительства Иджеванского комбината в Армении. В 1972 г. он должен выпустить первые 75 тыс. т глинопорошка.

В 1964 г. были утверждены Технические условия на глинопорошки для бурения. В них отражены основные требования нефтедобывающей промышленности к этому продукту. Исходя из производственной целесообразности и необходимости оперативного контроля, требования к качеству ограничены лишь четырьмя показателями, из которых главным и определяющим сортность является выход раствора из тонны глины. Тремя другими показателями являются тонкость помола, влажность по-

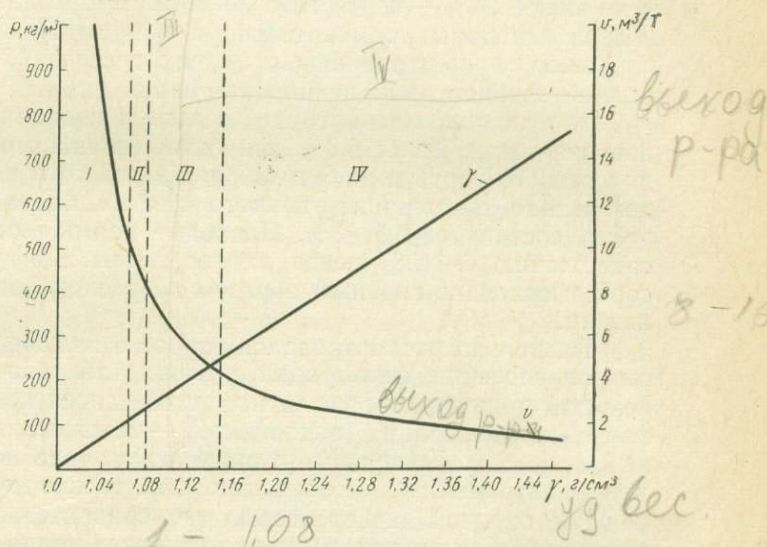


Рис. 54. Выход раствора из 1 т глинопорошка ( $v$ ) и его удельный вес ( $\gamma$ )  
I, II, III, IV — соответственно сорта глинопорошков

рошка и содержание песка в суспензии. Требования к дисперсности и влажности одинаковы для всех сортов. Переменными в зависимости от сорта являются требования к выходу раствора и содержанию песка.

Главный критерий качества — выход раствора определяет физико-химическую природу материала — его коллоидальность. Наиболее гидрофильные, самодиспергирующиеся глины образуют достаточно структурированные суспензии при минимальном содержании твердой фазы.

Техника определения сводится к измерению объема суспензии, приготовленной перемешиванием из определенной навески глины при разбавлении ее до стандартной вязкости 25 сек по СПВ-5. Практически измерения объемов заменяют измерениями удельного веса суспензии, связанного с выходом раствора, зависимостью, представленной на рис. 54. Как видно из этого рисунка, 1 т глинопорошка первого сорта должна дать не менее 10 м³ суспензий, что соответствует удельному весу ее до 1,06 г/см³. Для второго сорта выход раствора не менее 8 м³/т и удельный вес до 1,08 г/см³; для третьего — наименьший выход раствора 4 м³/т (удельный вес до 1,15 г/см³), а для четвертого — соответственно менее 4 м³/т и удельный вес выше 1,15 г/см³. Таким образом, бентонитовыми являются лишь порошки первого и второго сорта, причем первый сорт дают лишь щелочные бентониты.

Другим важным показателем качества глинопорошков является их влажность, которая влияет на содержание полезного вещества, смерзаемость, комкование и т. п., а также имеет определенный технологический критерий. Снижение влажности ниже определенного предела, индивидуального у различных глин, резко ухудшает порошки, снижает вы-

ход раствора и другие показатели, связанные с их коллоидно-химической активностью. Поэтому из опасения пересушки материала за оптимальную принимают влажность от 5 до 8%, при которой слеживаемость порошков еще не отмечается, а размалываемость в различного рода измельчающих агрегатах сохраняется на достаточно высоком уровне.

Важным показателем является также дисперсность глины. Из опыта видно, что чрезмерное измельчение не только невыгодно в технико-экономическом отношении как весьма энергоемкий и длительный процесс, но и излишне с точки зрения качества получаемого раствора. Было установлено, что удовлетворительная дисперсность достигается, когда частицы не превышают 75—100 мк. Поэтому за стандартные показатели принимается полное прохождение порошка через сито № 05 и не менее 90% — через сито № 0075. Необходимо учитывать, что эти показатели даны применительно к мокрому просеву, т. е. просеву не порошков, а приготовленных из них суспензий, так как это соответствует условиям применения материала.

Определяемое декантацией общее содержание «песка» в суспензии допускается не более 0,8% для глинопорошков первого сорта, до 1,5% для второго сорта и до 3 и 4% для третьего и четвертого сортов. Следовательно, содержание отмытого «песка», более близкого к истинному песку, составляет 0,5—3%. Подобные нормы соответствуют примерно содержанию 6—10% песка на вес глины. Дифференциация песка по сортам основана главным образом на разном содержании глины в суспензии.

Тщательно рассматривался вопрос о включении в ТУ дополнительных определений: фильтрации, отстоя, стабильности и др. Последние два не были приняты как увеличивающие длительность анализа более чем на сутки. Фильтрация (водоотдача) — полезный, но далеко не однозначный критерий. Дискредитирующий показатель повышенной водоотдачи при фильтрации может объясняться не только низким качеством глины, но и ее высокой дисперсностью при сравнительно малой весовой концентрации. Опыты показали, что наиболее коллоидальная фракция бентонитов (<45 мк) дает значительно большую водоотдачу (45 мл), чем грубодисперсная фракция 150 мк, имеющая водоотдачу 29 мл. Большое значение имеет и фракционный состав коллоидной фазы. Полидисперсные суспензии обладают значительно меньшей водоотдачей, чем гомодисперсные. Учитывая, что буровые растворы в процессе применения подвергаются интенсивной химической, механической и термической обработке, вызывающей диспергирование твердой фазы и стабилизацию защитными лиосорбционными слоями с образованием высокогидрофильных, малопроницаемых фильтрационных корок, показатель водоотдачи имеет сравнительно небольшое значение для оценки эффективности глинистого материала. Средствами химической обработки может быть обеспечена малая водоотдача растворов даже из низкосортных глин.

В настоящее время решение основной технической проблемы бурового глинохозяйства, идущего по пути отказа от низкосортных местных комовых глин и перехода на бентонитовые порошки, встречает известное сопротивление, обусловленное тем, что бентонитовые порошки, давая малоконцентрированные суспензии, не обеспечивают достаточно высоких удельных весов буровых растворов, которые могли бы создать необходимое гидростатическое давление в скважине; тем, что бентонитовые суспензии значительно чувствительнее к коагуляционным влияниям и, наконец, тем, что местные глины дешевле бентонитовых порошков.

Повышенные удельные веса буровых растворов имеют в большинстве случаев перестраховочный характер и вызывают значительное снижение буримости. Современная техника бурения основана на применении растворов с минимальным содержанием твердой фазы. Утяжеление рас-

творов в случае необходимости может быть достигнуто за счет перехода в суспензию выбуриваемой породы. Большая коагуляционная уязвимость бентонитовых растворов характеризует их большую коллоидальность. Химической обработкой, а она является обязательной для лучшего бурового раствора, бентонитовые суспензии легко могут быть защищены. Неосновательны ссылки на дороговизну бентонитовых порошков. Дороги лишь низкосортные порошки. Порошки с большим выходом раствора порядка 12—15 м<sup>3</sup>/т должны быть значительно эффективнее, особенно если на заводах проведены мероприятия, обеспечивающие снижение их стоимости.

Более существенны возражения, основанные на том, что у нас весьма ограничены запасы щелочных бентонитов, дающих высокие выходы раствора. Это обстоятельство обусловило значительно более низкие, по сравнению с зарубежными, требования ТУ-64 к качеству глинопорошков. Известно, что вайомингские бентониты (США) дают выход раствора порядка 16 м<sup>3</sup>/т. На этом же уровне находятся итальянские бентониты (Изола-ди Понца) и бентониты Квинсленда (Австралия). Югославия экспортирует глинопорошки с выходом раствора до 16 м<sup>3</sup>/т. Отдельные пласты глинов подобного качества имеет и ряд отечественных месторождений, но они маломощны и перемежаются более низкосортными пластами. Попытки добычи в значительных количествах глин с выходом раствора 10—12 м<sup>3</sup>/т даже для лучших наших месторождений (Асканское, Саригухское) были весьма затруднены.

Выход из положения дает химическое улучшение бентонитового сырья. С этой целью давно применяется обработка бентонитов кальцинированной содой. Однако она эффективна только для кальциевых бентонитов и, как правило, не обеспечивает значительного повышения выхода раствора. Недостаточно эффективны и другие добавки к бентонитам, запатентованные за рубежом (силикат натрия, алюминат кальция, перманганат). Современные методы улучшения бентонитов предусматривают введение в них окиси магния и некоторых полимеров (виниловых или бутиленовых сополимеров с малеиновым ангидридом или диаллиловыми эфирами). Методы, разработанные во ВНИИБТ, основаны на комбинировании воздействия окиси магния и водорастворимых эфиров целлюлозы (КМЦ) или введения соды совместно с акриловыми полимерами. Подобные обработки позволяют увеличить выход раствора из бентонитов I или II сорта на 50—100% и более. Значительное увеличение выхода раствора полностью оправдывает затраты на химическую обработку бентонитового сырья.

В соответствии с изложенным задача широкого внедрения бентонитов в нефтепромысловую практику неразрывно связана с решением ряда вопросов, которые имеют значение не только для бурения, но и для всей проблемы бентонитов в целом:

1. Изыскание на территории СССР новых месторождений бентонитового сырья, особенно щелочных бентонитов. При этом должны утверждаться только те разведанные запасы, по которым имеются результаты комплексного исследования для различных отраслей промышленности и данные о возможности использования отдельных пластов.

2. Комплексная и строго дифференцированная разработка месторождений, при которой может быть целесообразно использовано все глинистое сырье в различных отраслях промышленности: строительных материалов, керамике, бурении, литейном деле, металлургии для адсорбционных и активированных глин и т. п. В связи с этим необходимо решительно отказываться от мелких глинодобывающих и глиноперерабатывающих предприятий и переходить к строительству мощных многоотраслевых, технически оснащенных карьеров и комбинатов, позволяющих значительно полнее использовать недра и удешевить сырье.

3. Выяснение технико-экономических вопросов рентабельности до-

бычи и переработки бентонита, радиусов перевозок его с учетом потребностей всех отраслей народного хозяйства.

4. Применение современных методов физико-химического модифицирования глин для изменения свойств их в широких пределах, в частности повышения коллоидальности бентонитов и выхода из них раствора, органофилизации, активирования и т. п. Это может на много повысить эффективность использования бентонитовых материалов.

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К БЕНТОНИТАМ И ПЕРСПЕКТИВЫ СНАБЖЕНИЯ ИМИ ФАБРИК ОКОМКОВАНИЯ

Получаемый на обогатительной фабрике железорудный концентрат является очень мелкозернистым материалом, транспортировка которого и дальнейшее использование в процессе металлургического передела затруднены из-за его гранулометрического состава.

В последние годы в нашей стране большое значение приобрел новый метод подготовки железорудного сырья — метод получения окатышей из концентрата с добавкой связующего материала. Одним из основных требований, предъявляемых к окатышу при его транспортировке и дальнейшей переработке, является прочность. Уже на фабриках окомкования в сыром виде он должен выдержать ряд перегрузок, при которых окатыши испытывают удары о ленту конвейера и друг о друга. Кроме того, при резком изменении давления и воздействии газа-теплоносителя окатыш не должен разрушаться, а, поступая в зону сушки на обжиговой машине и в обожженном виде, должен иметь прочность, обеспечивающую успешное протекание доменного процесса. Количество добавляемого связующего материала должно быть минимальным, чтобы не разубожить железорудный концентрат. В известной мере эти требования удовлетворяются при производстве окатышей путем добавки в шихту бентонитовых глин.

Основная задача, стоявшая перед НИИКМА в последние годы, заключалась в выявлении и рекомендации месторождений бентонитов, присадка сырья которых увеличивала бы скорость формирования окатышей, их прочность на удар, раздавливание и т. д. Решение этой задачи осложнялось отсутствием требований к сырью для окомкования. Имеющиеся государственные стандарты и временные технические условия на бентониты для буровых растворов, крекинга нефти и т. д. рассматривали их в основном как адсорбенты или долго не оседающие суспензии и для наших целей мало подходили. Даже классификация бентонитовых глин, используемых в качестве связующей добавки для производства литейных форм (ГОСТ 3226—65), не увязывалась с результатами технологических испытаний окатышей, изготовленных с применением названных глин.

Результаты изучения ряда месторождений бентонитовых глин Ук-раины, Поволжья, Средней Азии, Казахстана и Закавказья позволили НИИКМА разработать «Временные технические условия на бентонитовые глины для окомкования» (табл. 58).

Из приведенных данных можно сделать вывод, что поведение бентонита как связующей добавки определяется особенностями и количеством содержанием основного глинистого минерала монтмориллонита, характеризующегося определенным соотношением катионов в обменном комплексе и высоким набуханием.

На основании разработанных требований к качеству сырья изучались бентонитовые глины ряда месторождений страны, из которых основные приведены в табл. 59. Часть из них рекомендована к промышленным испытаниям и промышленному использованию. К числу месторождений глин, сырье которых может служить связующей добавкой при производстве железорудных окатышей, относятся: Огланлинское, Сари-

**Временные технические условия на бентонитовые глины  
для окомкования тонкоизмельченных железорудных концентратов**

| Показатель  | Для геологических поисков<br>и разведки | Для поставки             |
|---|---|--------------------------|
| Основной глинистый минерал  | Монтмориллонит                          |                          |
| Коэффициент щелочности<br>$\frac{Na^+ + K^+}{Ca^{++} + Mg^{++}}$ в обменном комплексе | Более 1 при $Na^+ > K^+$                | Более 1 при $Na^+ > K^+$ |
| Концентрация водородных ионов (рН)  | Более 9                                 |                          |
| Характер изменения поверхности кубика породы ненарушенной структуры в воде            | Не разрушается, набухает, гелевидная    | —                        |
| Допустимая величина набухания   | Не менее 12                             | Не менее 12              |
| Предел нагревания без изменения физических свойств                                    | 200°                                    | 200°                     |

гюхское, Азкамарское и Даш-Салахлинское. Ниже приводится краткая характеристика этих месторождений.

Огланлинское месторождение расположено вблизи ст. Джебел Ашхабадской железной дороги. Общие запасы четырех разведанных участков глин по состоянию на 1 января 1971 г. составляют более 14 млн. т. По данным геологической разведки и проведенным исследованиям отмечается сложное строение пласта бентонитовых глин, представленного двумя разновидностями — щелочной и щелочноземельной, с прослоями и линзами мергелей и небентонитовых глин. Характерной особенностью месторождения является относительно хорошая устойчивость части глин к температурным воздействиям. Для использования в процессе окомкования железорудных концентратов рекомендуются щелочные разности бентонитов, которые являются хорошим связующим материалом, что подтверждается как промышленными испытаниями, так и результатами использования их в производственном процессе. Однако в связи с изменчивостью состава и свойств глин как по падению, так и по простиранию в настоящее время проводится дополнительная разведка месторождения с целью уточнения характеристики глин и подсчета запасов.

Саригюхское месторождение расположено в Иджеванском районе Армянской ССР. Утвержденные запасы глин по категориям А+В+С<sub>1</sub> на 1 января 1971 г. составляют около 40 млн. т. Мощность пласта бентонитов изменяется от 30 до 120 м и в среднем равна 65 м, падение 15—20°.

Месторождение сложено в основном щелочными разностями монтмориллонитовых глин, отличающихся несколько меньшим по сравнению с другими месторождениями содержанием  $Al_2O_3$ . Результаты площадного изучения бентонитовых глин позволяют выделить три основных типа:

1) глины, удовлетворяющие требованиям ВТУ Министерства черной металлургии СССР, как связующая добавка при окомковании железорудного концентрата; 2) глины, изменяющие свойства при нагревании выше 200°, но обладающие хорошими физико-технологическими характеристиками при нагревании их не выше 100—150°; 3) глины, не удовлетворяющие требованиям ВТУ, но пригодные для приготовления буровых растворов, формовочных смесей и других целей.

В настоящее время проводится дополнительная разведка месторождения с целью уточнения качества сырья и увеличения его запасов.

Азкамарское месторождение расположено в 12 км от железнодорожной ст. Кизил-Тепе Бухарской обл. Узбекской ССР. На ме-

Краткая характеристика бентонитовых глин некоторых месторождений Советского Союза

Таблица 59

| Показатель  | Единица измерения | Туркменская ССР                                      | Казахская ССР  |                       |           | Армянская ССР | Азербайджанская ССР |
|---|-------------------|--|----------------|-----------------------|-----------|---------------|---------------------|
|   |                   | Огланлинское   | Келесское      | Дарбазинское (1 слой) | Таганское | Саригюхское   | Даш-Салахлинское    |
| Основной глинистый минерал                                    |                   | Монтмориллонит                                       |                |                       |           |               |                     |
| Положение второго эндотермического эффекта                    | Градусы           | 650—700  | 550—600        | 550—600               | 550—650   | 650—700       | 700                 |
| Основное базальное расстояние                                 | Å                 | 12—13  | 13—14          | 13—17                 | 13—14     | 12—13         | 12—13               |
| Величина набухания (средняя)                                  | Количество раз    | 14,3   | 8,2            | 5,5                   | 5,0       | 14,6          | 13,3                |
| Предел нагревания без изменения свойств                       | Градусы           | 150—500  | Не определялся |                       |           | 200 и более   |                     |
| Количество фракций менее 0,001 мм                             | %                 | 54,6   | 50,0           | 56,7                  | 82        | 63,73         | 58,3                |
| Коэффициент щелочности $\frac{Na^{+}+K^{+}}{Ca^{++}+Mg^{++}}$ |                   | >1   | >1             | >1                    | ≤1        | 2,55          | >1                  |
| Для сырых окатышей  | %                 | Прирост прочности окатышей при добавке 0,5 бентонита |                |                       |           |               |                     |
|   |                   | 13   | 3              | 6                     | 8+16      | 0+11          | 0                   |
| Для подсушенных окатышей при температуре 105°                 | %                 | Среднее 215  | Среднее 129    | 115—220               | до 175    | Среднее 150   | 161—196             |

| Показатель  | Грузинская ССР  |                 | УССР                        |             |                | Узбекская ССР                |                                   | РСФСР          |                   |                   |
|---|-----------------|-----------------|-----------------------------|-------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|-------------------|
|   | Цихис-Убани     |                 | Черкасское<br>(второй слой) | Ильичевское | Курцовское     | Азкамарское<br>(третий слой) | Катта-Курганское<br>(первый слой) | Татарская АССР |                   | Белгородская обл. |
|   | аск англина     | аскангель       |                             |             |                |                              |                                   | Биклянское     | Верхне-Нурлатское | Сергеевское       |
| Основной глинистый минерал                                    | Монтмориллонит  |                 |                             |             |                |                              | Монтмориллонит + гидрослюда       |                |                   |                   |
| Положение второго эндотермического эффекта                    | 690—740         | 710             | 550—660                     | 570         | 740            | 650—750                      | 540                               | 550—600        | 550—600           | 550—600           |
| Основное базальное расстояние                                 | Не определялось | Не определялось | 14—17                       | 17—20       | 14—15          | 12—13                        | 16                                | 13—17          | 13—17             | 15—17             |
| Величина набухания (средняя)                                  | 10,8            | 16,1            | 3,1                         | 4           | 3,5            | 17                           | 3                                 | 3,5            | 5,6               | 3,0               |
| Предел нагревания без изменения свойств                       | Не определялся  |                 | 300                         | 300         | Не определялся | 150—400                      | Не определялся                    | Более 200      | Не определялся    |                   |
| Количество фракций менее 0,001 мм                             | 60,6            | 71,8            | 73,8                        | 71,0        | 66,0           | 75,0                         | То же                             | 54,6           | 77,5              | 66,0              |
| Коэффициент щелочности $\frac{Na^{+}+K^{+}}{Ca^{++}+Mg^{++}}$ | 0,93            | 1,42            | <1                          | 0,1         | ≤1             | <1                           | <1                                | <1             | >1                | Не определялся    |
| <i>Прирост прочности окатышей при добавке 0,5 % бентонита</i> |                 |                 |                             |             |                |                              |                                   |                |                   |                   |
| Для сырых окатышей  | 0               | 0               | 3                           | 0           | 6              | 14                           | 0                                 | 1              | 1                 | 1                 |
| Для подсушенных окатышей при температуре 105°                 | 143             | 166             | Среднее 137                 | 140—179     | 105—156        | Среднее 300                  | Среднее 108                       | Среднее 97     | Среднее 110       | Среднее 83        |

Примечание. Сведения приведены по разностям глины, пригодным для окомкования.

сторождении разведаны и вскрыты три пласта бентонитовых глин, из которых только третий может быть рекомендован как связующая добавка при окомковании железорудных концентратов. Утвержденные запасы глин этого пласта по категориям  $A+B+C_1+C_2$  составляют 430,5 тыс. т, прогнозные 1000 тыс. т. Средняя мощность пласта равна 1,2 м, падение до 45°. Незначительные запасы и сложность горнотехнических условий разработки не позволяют рекомендовать месторождение в качестве основной базы снабжения фабрик окомкования.

Даш-Салахлинское месторождение находится недалеко от г. Казах Азербайджанской ССР. Мощность пласта глин достигает 100 м, падение — до 20°, мощность вскрышных пород 0—18 м. Месторождение сложено щелочными и щелочноземельными бентонитами. Общие запасы глин превышают 150 млн. т, запасы глин, пригодных для окомкования железорудных концентратов, составляют 41 млн. т. По характеру залегания, вещественному составу и ряду технологических свойств дашсалахлинские бентониты очень близки к саригюхским.

По результатам лабораторных исследований, промышленных испытаний и практики использования наилучшими технологическими свойствами обладают щелочные бентонитовые глины с коэффициентом щелочности, равным 1—1,4. Наиболее перспективными районами для поисков подобных глин следует считать области проявления молодой вулканической деятельности, к которым относятся Закавказье и частично Средняя Азия.

По имеющимся в НИИКМА данным наиболее целесообразно в качестве основных сырьевых баз для снабжения бентонитами фабрик окомкования использовать глины Саригюхского и Огланлинского месторождений.

В настоящее время ВТУ на бентониты для окомкования железорудных концентратов, разработанные в НИИКМА, принятые МЧМ СССР и утвержденные Комитетом Стандартов СССР, нашли применение в практике геологоразведочных работ при оценке Саригюхского и Даш-Салахлинского месторождений, а также при поисках бентонитовых глин в районах расположения фабрик окомкования МЧМ СССР и на всей территории Советского Союза.

#### **К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ПРИСАДОК БЕНТОНИТА В ПРОЦЕССЕ ОКОМКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНОЙ ШИХТЫ**

Соколовско-Сарбайский горнообогатительный комбинат (ССГОК) в 1968 г. при производстве 4,1 млн. т окатышей использовал 45 тыс. т бентонитовых глин. При полной мощности комбината, рассчитанной на выпуск 8,4 млн. т офлюсованных окатышей, эта потребность возрастет до 100 тыс. т ежегодно. Количество бентонитовых глин, используемых для производства железорудных окатышей, находится в прямой зависимости от их технологических свойств и от той роли, которую они занимают в этом специфическом процессе.

Как правило, окомкованию подвергаются железорудные концентраты глубокой мокрой магнитной сепарации — крупность концентратов, поступающих на окомкование, не превышает 0,1 мм, а влажность колеблется в зависимости от тонины помола и эффективности фильтрации от 9,5 до 12%. Для производства офлюсованных окатышей к сырому концентрату присаживают сухой измельченный известняк или доломит в количестве 7—15%. Влажность смеси при этом соответственно снижается до 8—10%.

Окомкование влажного концентрата или смеси его с флюсами осложнено повышенной влажностью и «хрупкостью» формирующихся агрегатов и поэтому в практике производства к комкуемому материалу присаживают сухого измельченного бентонита 0,5—1,5%.

Бентонитовые глины поглощают избыточную свободную влагу и пластифицируют комкуемую шихту. Кроме того, известно, что небольшие добавки (около 0,5%) высококачественных бентонитовых глин повышают термостойкость железорудных окатышей в процессе их сушки и обжига. Однако наряду с указанными достоинствами глин как компонента комкуемых шихт им присущи и весьма существенные недостатки. Во-первых, бентонитовые глины являются балластом в готовой продукции, снижая содержание железа в обожженных окатышах. Во-вторых, добавка бентонита в комкуемую шихту (более 1%) приводит к снижению термической прочности сырых и восстановительности обожженных окатышей.

Повышенный расход бентонитовых глин в производственных условиях вызывается несколькими причинами. Сухой тонкоизмельченный порошок бентонитовых глин чрезвычайно трудно перемешивается с влажным концентратом и поэтому для повышения однородности смеси увеличивают его добавку. Так, например, в американской практике окомкования железорудных концентратов с влажностью не более 10% теоретический расход высококачественного бентонита всего 0,25%, а фактически из-за трудности перемешивания это количество удваивается. Естественно, что при наличии переувлажненного концентрата или шихты расход бентонита увеличивается. Наконец, важнейшей причиной перерасхода бентонита часто является его невысокое качество. В отечественной практике производства окатышей расход бентонитовых глин колеблется от 0,7% (Саригюхское месторождение) до 1,5% (Черкасское месторождение). Специфика процесса окомкования железорудных материалов вызывает необходимость установления определенных требований к качеству бентонитовых глин, вытекающих из характера механизма действия их в комкуемых шихтах.

Определение оптимального количества влаги в концентрате для получения высококачественных окатышей имеет первостепенное значение. Полученные нами зависимости прочности окатышей от влажности шихты представлены графически на рис. 55. Кривая максимальной высоты падения окатышей (2) имеет экстремум, который сдвинут относительно более выраженного экстремума кривой прочности окатышей на сжатие (1). Этот сдвиг объясняется структурно-механическими свойствами окатышей. Менее влагоемкие окатыши имеют более жесткую структуру, а повышенная влажность приводит к пластификации. Наличие ярко выраженного экстремума на кривой 1 говорит о жестких требованиях, предъявляемых к содержанию влаги в шихте. Оптимальная влажность должна находиться либо в пределах экстремумов, либо соответствовать точке пересечения этих кривых, что отвечает значениям влаги 7,8—8,3%.

Для выявления зависимости прочности окатышей от набухаемости бентонитовых глин нами была проделана серия опытов. Результаты эксперимента позволили установить прямолинейную зависимость между этими показателями и рекомендовать следующее уравнение, связывающее прочность окатышей и набухаемость:

$$P = 1,17 + 0,029 H,$$

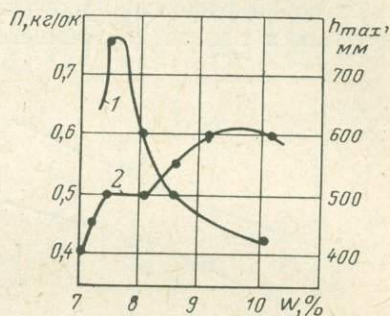


Рис. 55. Влияние влажности окатышей на их механические свойства (шихта — концентрат Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината — 100%)

1 — прочность окатышей на сжатие;  
2 — максимальная высота падения окатышей

где  $P$  — прочность на раздавливание,  $кг/ок$ ;  $H$  — число набухаемости; 1,17 — прочность окатышей, получаемая из шихты (концентрат + известняк); 0,029 — эмпирический коэффициент, изменяющийся в зависимости от набухания бентонита.

Следовательно, набухаемость бентонитовых глин становится одним из основных технологических показателей в процессе приготовления железорудных окатышей.

Набухаемость глин вызывается особенностью строения кристаллической решетки монтмориллонита. Частица монтмориллонита представляет собой слоистый пакет, который состоит из трех слоев — двух наружных и одного внутреннего. Наружные слои неподвижны в направлении параметров  $a$  и  $b$  кристаллической

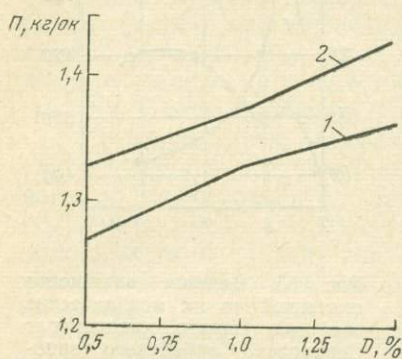


Рис. 56. Зависимость прочностных показателей окатышей от добавки бентонитовых глин ( $P$  — прочность сырых окатышей на раздавливание в  $кг/окатыш$ ;  $D$  — добавка бентонита к шихте)

1 — без выдержки бентонита; 2 — с выдержкой бентонита и концентрата в течение 2–6 ч

решетки и состоят из бесконечно повторяющихся кремнекислородных тетраэдрических сеток с атомами кремния в центре. Внутренний слой представлен октаэдрическими сетками, состоящими из плотно упакованных атомов кислорода или гидроксильных групп, между которыми располагаются атомы алюминия. Слои наложены друг на друга в направлении параметра  $c$  решетки. Особенностью структуры монтмориллонита, по данным У. Гофмана (Hofmann, Klemen, 1950), является то, что молекулы воды и обменные катионы могут проникать по микрокапиллярам между структурными слоями, вызывая расширение решетки, которое приводит к изменению толщины частиц в зависимости от количества молекул воды в этом слое от 9,6 до 30 Å и более — вплоть до полного разобщения слоев. Этим объясняется одно из важнейших свойств бентонитовых глин —

чрезвычайно сильная набухаемость, а также высокая способность к обменной реакции. Скорость обменной реакции зависит в основном от природы и концентрации катионов. Для монтмориллонитов реакция обмена идет намного медленнее, чем для других глинистых минералов. Этим, по-видимому, объясняются полученные результаты опытов (рис. 56), свидетельствующие о дополнительном возрастании прочности окатышей в случае добавок качественного бентонита при вылеживании окомковываемой шихты в течение не менее 2 ч.

Влияние основных физико-химических свойств различных бентонитовых глин на прочностные свойства окатышей иллюстрируется табл. 60. Из данных этой таблицы видно, что в отличие от щелочноземельных разновидностей глин Черкасского или Кушмурунского месторождений добавка к шихте щелочных бентонитов Саригюхского, Огланлинского или Азкамарского (пласт 3) месторождений, обладающих высокой набухаемостью и емкостью обменных катионов, дает наилучшие прочностные показатели окатышей. Эти глины могут быть рекомендованы для промышленного использования в практике железорудной промышленности.

Согласно представлениям П. А. Ребиндера (1957), водная суспензия бентонитовых глин способна создавать структурную сетку, содержание воды в которой может в десятки раз превышать количество твердой фазы.

Высокодисперсные частицы, образовавшиеся при набухании в воде, под влиянием теплового броуновского движения непрерывно сталкива-

## Технологические свойства железорудных окатышей с применением бентонитовых глин

| Месторождение                      | Число набухаемости | Состав и содержание обменного комплекса, мг-экв на 100 г глины |         | Результаты технологических испытаний окатышей |   |                                      |                                   |                              |                            |
|------------------------------------|--------------------|--|---------|---|---|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|
|                                    |                    | Na + K   | Ca + Mg | Сырые   |   |                                      | Обожженные                        |                              |                            |
|                                    |                    |  |         | прочность на раздавливание, кг/ок             | число сбра-ванных с высотой 300 мм, раз | максимальная высота сбра-сывания, см | прочность на раздавливание, кг/ок | содержание класса — 5 м.м, % | производи-тельность, т/час |
| Саригюхское . . . . .              | 13,3               | 24,0   | 20,3    | 1,53  | 17,1                                    | —                                    | 203                               | 4,9                          | 57,6                       |
| Огланлинское . . . . .             | 12,2               | 38,3   | 36,6    | 1,55  | 19,1                                    | 66,4                                 | 195                               | 6,1                          | 57,6                       |
| Азкамарское (пласт 3)              | 15,6               | 67,0   | 18,0    | 1,53  | 18,2                                    | 70,0                                 | —                                 | —                            | —                          |
| Азкамарское (пласты 2+3) . . . . . | 7,5                | 35,1   | 14,0    | 1,48  | 17,0                                    | 63,4                                 | 186                               | 8,3                          | 54,0                       |
| Черкасское . . . . .               | 2,8                | 15,4   | 21,5    | 1,36  | 15,7                                    | 60,2                                 | 189                               | 8,4                          | 54,0                       |
| Кушмурунское . . . . .             | 2,8                | 15,40  | 21,5    | 1,43  | 13,5                                    | 57,4                                 | 185                               | 7,7                          | 48,4                       |

ются друг с другом и вследствие расклинивающего давления водных прослоек, заключенных между частицами, вновь расходятся. Такие столкновения частиц на наиболее активных участках: в концах, ребрах, углах — могут приводить к преобладанию ван-дер-ваальсовских (молекулярных) сил притяжения, действующих через водную оболочку частиц на расстояниях  $10^{-7}$  см, над расклинивающим давлением, и к коагуляции частиц, а также возникновению пространственной сетки, внутри которой размещается большое количество механически удерживаемой свободной воды.

Наибольшей связующей способностью обладают бентониты с большим поглощающим комплексом, насыщенные ионами натрия, способные диспергировать при насыщении их водой. Частицы натриевого бентонита благодаря большому количеству связанной воды уже при 10%-ной дисперсной фазе соприкасаются друг с другом своими диффузными оболочками. Частицы кальциевого бентонита, имеющего более тонкие гидратные оболочки, приходят в контакт друг с другом только при более высоком содержании твердой фазы. Следовательно, натриевый бентонит проявляет клеящую способность при больших влажностях, чем кальциевый, за счет большей толщины слоя связанной воды.

Из сказанного следует, что связующие свойства бентонита обуславливаются наличием у него весьма развитой поверхности раздела твердой и жидкой фаз и значительным запасом поверхностной энергии. Существующая в водной среде связь усиливается по мере удаления воды и значительного сближения частиц. При полном удалении воды из окатышей в процессе сушки наступает довольно прочная связь, которая обеспечивает сильное сцепление или склеивание частиц бентонитов как между собой, так и с частицами шихтовых материалов в окатышах, с которыми они соприкасаются.

Анализ закономерностей мокрой агрегации показывает, что основное условие осуществления процесса окомкования заключается в соблюдении строгого соответствия между оптимальной влажностью шихты и ее влагоемкостью. В лучшем случае оптимальная влажность должна быть равна максимальной молекулярной влагоемкости (Френкель, 1959 г.). Однако такое соотношение между влажностью и влагоемкостью справедливо только для материалов со значением коэффициента комкуемости  $k=1$  (Витюгин, Богма, 1969). Необходимый минимум содержания влаги для окомкования мы считаем находится в пределах

между значениями максимальной молекулярной влагоемкости и получаемой в настоящее время при отработанных параметрах фильтрации на вакуумфильтрах влагой в кеке. В реальных условиях при конечных значениях показателей комкуемости соотношение между влажностью и влагоемкостью может представлять следующее уравнение:

$$W = \frac{V}{k},$$

где  $W$  — оптимальная влажность шихты для окомкования;  $V$  — максимальная молекулярная влагоемкость;  $k$  — коэффициент комкуемости, равный  $\frac{V}{V_{KB} - V}$  (по Витюгину, Богма, 1969). Справедливость этого уравнения подтверждается в настоящее время фактическими данными, полученными на фабрике окомкования Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината. Из уравнения следует, что для материалов с определенной степенью комкуемости, когда  $k$  постоянно,  $W$  определяется  $V$ . Поскольку  $V$  — величина аддитивная, то для приведения в соответствие рабочей влажности и влагоемкости к основному материалу необходимо присаживать добавки с повышенным значением влагоемкости. Именно такими высоковлагоемкими добавками являются набухающие бентониты. Для расчета необходимого количества добавки их П. Н. Докучаевым, Д. Г. Хохловым, И. В. Ручкиным (1966) предлагается следующее выведенное из предыдущих уравнение:

$$x = \frac{100(k \cdot W - V_K)}{V_0 - V_K}.$$

Испытания по окомкованию железорудных концентратов с добавками бентонитовых глин и известняка проводились на опытной фабрике Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината (рис. 57). Результаты испытаний показывают, что предел прочности сырых окатышей, изготовленных с применением аскаских бентонитовых глин, составляет в среднем 1,5—2,7 кг/ок, а прочность обожженных 122 кг/ок. При использовании для окомкования кушмурунских глин щелочноземельного типа, даже при добавлении в них 10% кальцинированной соды, процесс окомкования ухудшается и наблюдаются значительные отклонения крупности окатышей, выходящих из барабана. Наряду с этим снижается и прочность сырых окатышей.

При выдерживании шихты с добавкой бентонита в течение суток слеживания ее не наблюдается, что способствует нормальному процессу окомкования и повышает производительность оборудования более чем на 30%. Усадка окатышей (рис. 58) показала возможность получения их с высокими металлургическими свойствами.

Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Для удовлетворительного окомкования железорудного концентрата необходимо иметь минимальный разрыв между влажностью и влагоемкостью шихты, который определяется предложенным уравнением.

2. Основным технологическим параметром бентонитовых глин с целью оценки пригодности их как сырья для присадки к окомковываемой шихте является набухаемость.

3. Изучен механизм действия бентонитовых глин в процессе окомкования и показано, что добавки их способствуют повышению свойств комкуемости шихты и образованию коагуляционной структуры.

4. Предложено уравнение для расчета количества добавок бентонита в шихту окомкования.

5. Опытно-промышленные и промышленные испытания по выявлению влияния бентонитов на окомкование подтвердились лабораторными исследованиями и хорошо согласуются с основными теоретическими положениями.

6. Из исследованных глин для окомкования железорудных концентратов целесообразно использовать в промышленных условиях бентониты Огланглинского, Саригюхского и Азкамарского (пласт 3) месторождений.

7. Внедрение добавок высококачественных бентонитов на промышленной фабрике окомкования Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината позволило повысить производительность фабрики и улучшить качество окатышей. Это дало большой экономический эффект.

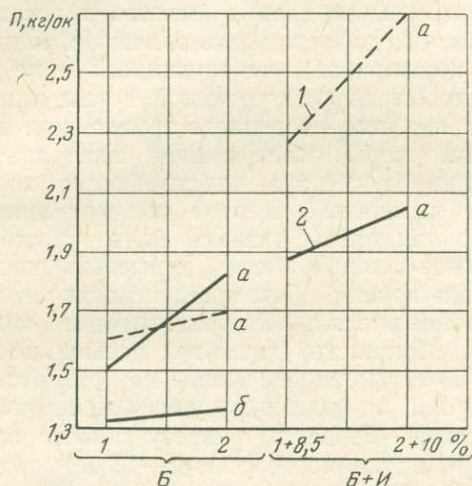


Рис. 57. Прочность сырых окатышей в зависимости от добавок бентонита (Б) и известняка (И)

Влажность концентрата: 1—10%; 2—11%; бентониты: а — асканский; б — кушмурунский в смеси с 10% соды

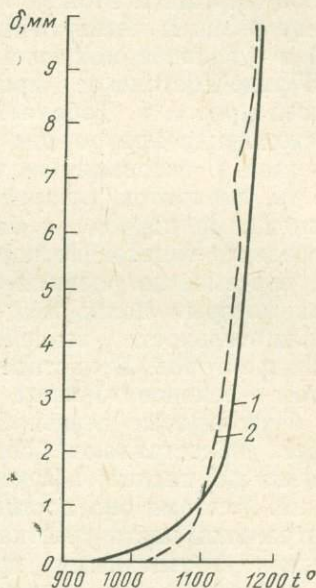


Рис. 58. Усадка (σ) окатышей в восстановительной среде

1 — концентрата 90,5%, известняка 8,5%, бентонита 1%; 2 — концентрата 88,0%, известняка 10,0%, бентонита 2,0%

### ГЛИНЫ КУСТАНАЙСКОЙ ОБЛАСТИ КАК БЕНТОНИТОВОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ОКОМКОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Промышленное производство железорудных окатышей с применением бентонитовых глин в нашей стране было начато на фабрике окомкования Соколовско-Сарбайского горнообогатительного комбината в 1965 г. В связи с этим остро встал вопрос об обеспечении фабрики качественными бентонитовыми глинами и порошками. В 1975 г. потребность железорудной промышленности Северного Казахстана и Урала в кондиционных бентонитах составит около 112 тыс. т. На территории Кустанайской области было разведано Кушмурунское месторождение (Наумов, Загородных, 1968), а также выявлено Верхне-Убаганское проявление бентонитовых глин.

Кушмурунское месторождение расположено в Семиозерном районе к юго-востоку от г. Рудного. В основании геологического разреза здесь залегают отложения чиликтинской свиты среднего олигоцена, представленные кварцевыми песками и алевритами, в меньшей степени зеленовато-серыми алевритовыми глинами аллювиального происхождения. Мощность свиты в среднем 18 м. Выше по разрезу залегают континентальные глины наурзумской свиты верхнего олигоцена, со-

ставляющие продуктивную толщу месторождения. Нижний горизонт ее сложен темно-серыми, почти черными глинами мощностью в среднем 2,5 м, верхний — пестроцветными высокопластичными глинами комковатой и массивной текстуры. Средняя мощность их равна 4 м. Подсчитанные запасы глин по категории В составляют 740 тыс. т и  $C_1$  11 360 тыс. т, в ТКЗ не утверждались. Глины продуктивной толщи перекрываются осадками аральской свиты нижнего миоцена, представленными зеленовато- и желтовато-серыми тонкодисперсными глинами с редкими включениями кристаллического гипса и мелких бобовин окислов марганца. Мощность их в среднем составляет 7,5 м. Выше по разрезу развиты четвертичные отложения в виде буровато-желтых суглинков и суглинков мощностью до 3 м.

Верхне-Убаганское проявление находится в верховье р. Убаган (правый приток р. Тобола). Глины данного проявления элювиального происхождения приурочены к корам выветривания кислого и основного состава. В основании геологического разреза здесь залегают мощные покровы липаритов (кварцевых порфиритов), чередующиеся с не менее мощными покровами базальтовых пород туриксской серии нижнего—среднего триаса. По породам нижнего — среднего триаса, как правило, повсеместно развиты мощные коры выветривания, минеральный состав которых полностью зависит от состава подстилающих пород, продолжительности воздействия различных агентов выветривания и других факторов. В частности по липаритам развиты белые, а по базальтам — зеленовато-серые монтмориллонитовые с примесью каолинита бентонитовые глины. С точки зрения бентонитовосности особый интерес представляют белые мономинеральные бентонитовые глины, развитые по кислым эффузивам. Мощность этих глин весьма не постоянна. Местами она достигает 53 м. Подобные глины не установлены в центральной части участка, где они, по-видимому, уничтожены последующими эрозионными процессами. Выше по разрезу обычно залегают песчаные глины сенманского яруса мощностью 2—13 м, которые перекрываются пачкой глин с прослоями глинистых опок тасаранской свиты среднего эоцена мощностью 30—60 м. Осадки тасаранской свиты всюду перекрываются четвертичными образованиями, представленными темно- и зеленовато-серыми алевроитовыми глинами мощностью от 30 до 80 м. Основная физико-химическая характеристика глин приведена в табл. 61. По структуре глины относятся к тонкодисперсному типу. Содержание мелкопелитовых и коллоидных частиц в среднем превышает 70%, а по отдельным образцам достигает 88%. Всюду преобладают частицы размером меньше 0,005 мм. Содержание песчано-алевритового материала не превышает 10%.

Химический состав глин различен. В отличие от наурзумских глин, развитые по кислым эффузивам, характеризуются повышенным содержанием  $SiO_2$ ,  $MgO$  и пониженным  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $K_2O$ , п. п. п. Отмечается также преобладание  $Na_2O$  над  $K_2O$ . В мелкопелитовой фракции этих глин увеличивается содержание п. п. п. и  $MgO$  и уменьшается  $SiO_2$ ,  $CaO$  и щелочей. Молекулярное отношение  $SiO_2:Al_2O_3$  в них достигает 11,3, что свидетельствует о присутствии значительного количества свободного кремнезема — кварца, кристобалита, опала.

По составу и содержанию обменных катионов глины относятся к категории щелочноземельных магниевых-кальциевых. Отмечается также повышенное содержание щелочных катионов особенно в элювиальных глинах. Последние отличаются также более высокой емкостью поглощенных катионов (в среднем 62 мг·экв). Эти данные позволяют отнести глины к монтмориллонитовому типу, что подтверждается результатами минералогических исследований.

Рентгенодифрактометрические исследования показали, что основным глинистым минералом является типичный диоктаэдрический монт-

мориллонит (рис. 59). Элювиальные глины, развитые по кислым эффузивам (скв. 41), прослеживаются в виде невыдержанного по мощности пласта в 0,7 м, залегающего на обломках липаритов и туфов на глубине 150,5 м. Содержание монтмориллонита в глинах достигает 95%. Его базальное отражение первого порядка 13,1 Å, после насыщения препарата этиленгликолем смещается к 17 Å. Для глин характерно присутствие незначительной примеси каолинита и кварца. Вышележащая зона (139,6—141,2 м) также монтмориллонитовая. Содержание

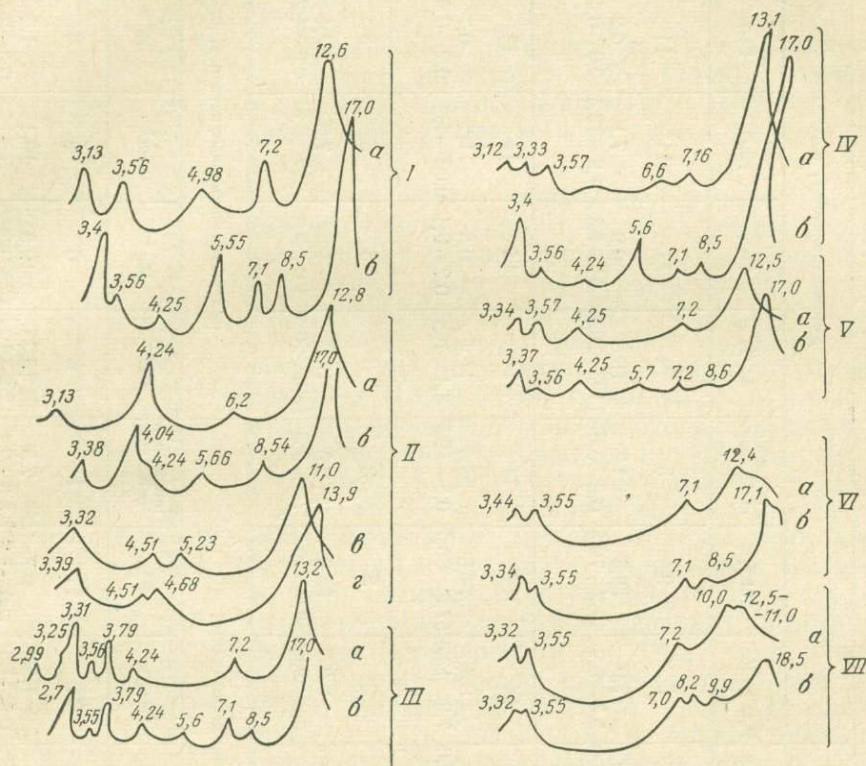


Рис. 59. Рентгенодифрактограммы бентонитовых глин:

*a* — в естественном состоянии; *б* — этиленгликолем, *в* — КОН; *г* — КОН и этиленгликолем. Верхне-Убаганское проявление, скважина 41, глубина: I — 121—121,7 м; II — 121,7—139,6 м; III — 139,6—141,2 м; IV — 150,5 м; скважина 44, V — 125—134 м; карьер Кушмурунского месторождения: VI — глины пестроцветные; VII — глины темносерые

здесь монтмориллонита сокращается примерно до 70%, но зато возрастает роль каолинита (25—30%) и появляется существенная примесь калиевого полевого шпата. Выше по разрезу (121,7—139,6 м) монтмориллонит фиксируется целочисленной серией базальных отражений  $d_{001}$  12,6 Å,  $d_{002}$  6,2 Å,  $d_{004}$  3,13 Å. Третий порядок обычно затухивается, но зато отчетливо проявляется при насыщении препарата этиленгликолем (5,66 Å). В этом случае базальное отражение первого порядка смещается к 17 Å. Содержание монтмориллонита, оцененное по интенсивности пиков на дифрактограмме, более 90%. В этой зоне кроме монтмориллонита зафиксировано значительное количество кристобалита. При отсутствии других глинистых минералов данная глина может быть отнесена к мономинеральной породе. В целях выяснения природы монтмориллонита нами применялась методика Ч. Е. Уивера (Weaver, 1962) с «фиксацией» калия. При этом дифрактограмма препарата, обработанная 1N раствором КОН, обнаруживает сжатие кристаллической решетки монтмориллонита до 13,9 Å. Подобное явление

Основные физические и химические показатели глин Северного Казахстана

| Месторождение  |                      | Содержание частиц размером, % |                   | Химический состав, %     |                         |  |                                |                  |                                |         |                        |           |
|--|----------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|--|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------|------------------------|-----------|
|  |                      | <0,005 мм                     | <0,001 мм         | H <sub>2</sub> O до 105° | SiO <sub>2</sub>        | в том числе свободная SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO     | MnO                    | CaO       |
| Кушмурунское месторождение осадочных глин P <sub>g</sub> <sup>3</sup> пг                         | Количество анализов  | 5                             | 5                 | 9                        | 9                       | 3                                      | 9                              | 11               | 11                             | 11      | 11                     | 11        |
|  | Среднее              | 80,4                          | 71,4              | 7,9                      | 58,3                    | 1,7                                    | 19,8                           | 0,9              | 7,1                            | 0,2     | 0,02                   | 1,0       |
|  | Пределы колебания    | 72,8—92,0                     | 57,0—86,0         | 5,3—5,9                  | 47,2—70,5               | 0,2—3,6                                | 11,8—26,2                      | 0,04—1,3         | 4,9—13,4                       | 0,0—0,4 | 0,0—0,04               | 0,5—2,2   |
| Верхне-Убаганское проявление элювиальных глин (по кислым эффузивам) T <sub>1-2</sub> , скв. 41   | Количество анализов  | 9                             | 9                 | 14                       | 14                      | 14                                     | 14                             | 14               | 14                             | 14      | 14                     | 14        |
|  | Среднее              | 86,7                          | 74,2              | 8,4                      | 74,8                    | 26,8                                   | 11,4                           | 0,3              | 1,2                            | 0,7     | 0,02                   | 1,4       |
|  | Пределы колебания    | 78,7—96,2                     | 58,7—88,0         | 7,2—13,4                 | 57,3—80,7               | 0,3—49,3                               | 8,4—18,9                       | 0,2—0,4          | 0,03—1,8                       | 0,2—0,8 | 0,0—0,03               | 0,8—5,8   |
| Верхне-Убаганское проявление элювиальных глин (по основным эффузивам) T <sub>1-2</sub> , скв. 44 | Количество анализов  | —                             | —                 | 3                        | 3                       | 3                                      | 3                              | 3                | 3                              | 3       | 3                      | 4         |
|  | Среднее              | —                             | —                 | 8,3                      | 55,0                    | 2,5                                    | 19,2                           | 1,5              | 7,6                            | 2,4     | 0,03                   | 1,4       |
|  | Пределы колебания    | —                             | —                 | 6,0—9,8                  | 49,0—56,6               | 1,3—3,5                                | 18,5—20,6                      | 1,0—2,2          | 7,2—8,3                        | 0,9—4,2 | 0,02—0,03              | 0,9—2,2   |
| Месторождение  | Химический состав, % |                               |                   |                          |                         | Содержание обменных катионов, мг-экв   |                                |                  |                                |         | Коэффициент щелочности |           |
|  | MgO                  | K <sub>2</sub> O              | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub>          | Потери при прокаливании | Ca <sup>++</sup>                       | Mg <sup>++</sup>               | Na <sup>+</sup>  | K <sup>+</sup>                 | Сумма   |                        |           |
| Кушмурунское месторождение осадочных глин P <sub>g</sub> <sup>3</sup> пг                         | Количество анализов  | 11                            | 11                | 11                       | 11                      | 11                                     | 6                              | 6                | 6                              | 6       | 6                      | 6         |
|  | Среднее              | 1,7                           | 1,5               | 1,0                      | 0,7                     | 7,3                                    | 15,2                           | 19,3             | 10,4                           | 1,2     | 46,0                   | 0,33      |
|  | Пределы колебания    | 0,3—4,1                       | 0,6—2,7           | 0,5—1,8                  | 0,0—1,9                 | 5,3—9,4                                | 12,5—19,5                      | 13,8—29,6        | 7,5—14,3                       | 0,3—2,4 | 34,5—58,3              | 0,20—0,62 |
| Верхне-Убаганское проявление элювиальных глин (по кислым эффузивам) T <sub>1-2</sub> , скв. 41   | Количество анализов  | 14                            | 14                | 14                       | 14                      | 14                                     | 12                             | 12               | 12                             | 12      | 12                     | 12        |
|  | Среднее              | 2,3                           | 0,6               | 0,8                      | 0,5                     | 5,0                                    | 23,0                           | 20,3             | 17,6                           | 0,7     | 61,6                   | 0,42      |
|  | Пределы колебания    | 0,5—5,9                       | 0,0—0,6           | 0,6—1,1                  | 0,1—1,4                 | 2,2—7,4                                | 17,2—30,0                      | 16,0—24,5        | 14,5—21,3                      | 0,4—1,1 | 48,3—76,6              | 0,2—0,4   |
| Верхне-Убаганское проявление элювиальных глин (по основным эффузивам) T <sub>1-2</sub> , скв. 44 | Количество анализов  | 3                             | 3                 | 3                        | 3                       | 3                                      | 3                              | 3                | 3                              | 3       | 3                      | 3         |
|  | Среднее              | 3,1                           | 0,7               | 0,7                      | 0,3                     | 9,0                                    | 21,7                           | 21,1             | 17,9                           | 1,5     | 62,2                   | 0,45      |
|  | Пределы колебания    | 2,3—3,7                       | 0,3—1,4           | 0,7—0,8                  | 0,2—0,4                 | 8,1—10,4                               | 15,2—26,9                      | 18,4—24,6        | 14,8—21,0                      | 1,1—1,7 | 49,5—71,1              | 0,43—0,49 |

может быть связано с образованием монтмориллонита за счет преобразования продуктов коры выветривания, в составе которой присутствует вулканическое стекло. Верхняя часть коры выветривания на глубине 121—121,7 м сложена монтмориллонитовыми глинами. В отличие от подстилающих глин здесь вновь появляется каолинит с содержанием до 25%, но кристобалит отсутствует.

Глины, образовавшиеся по базальтовым породам (скв. 44, глубина 125—134 м), сложены в основном монтмориллонитом (~85%). В качестве примеси здесь встречаются каолинит и кварц.

Темно-серые глины наурузумской свиты (карьер Кушмурунского месторождения) сложены смешаннослойным минералом с содержанием небольшого количества неразбухающих слоев (8:2) с некоторой тенденцией к упорядоченности, о чем свидетельствует базальное отражение первого порядка препарата, насыщенного этиленгликолем (18,5 Å). Вторым компонентом глин является гидрослюда, наличие которой фиксируется серией базальных отражений при 10; 4,96; 3,32 Å, и в качестве примеси встречается каолинит (7,2—3,55 Å). После насыщения препарата этиленгликолем базальные межслойные расстояния гидрослюда и каолинита сохраняются. Вышеглежащий горизонт наурузумской свиты — пестроцветные глины — сложены типичным разбухающим монтмориллонитом (~70%), о чем свидетельствует интенсивное базальное отражение дои 12,4 Å, смещающееся к 17,1 Å после насыщения препарата этиленгликолем. В данном горизонте глин гидрослюда уступает место каолиниту (7,1—3,55 Å). Кроме того, в глине присутствует значительное количество кварца (3,34 Å).

Термические эффекты (рис. 60) констатируют потерю межслоевой воды, большая часть которой выделяется при температуре до 180°. В интервале 530—720° происходит быстрое выделение конституционной воды. Также наблюдается эндотермический пик при максимуме 880—900°, связанный с разрушением структуры. Вслед за этой реакцией отмечается экзотермический подъем при 940—950°. Кривые нагревания имеют в общем монтмориллонитовый характер. Об этом свидетельствуют и кривые потери веса. Эти кривые показывают, что основная масса межслоевой воды выделяется при низких температурах до 200°. Выделение конституционной воды происходит сравнительно медленно и выше 800° практически прекращается. Всего при обезвоживании выделяется 120—154 мг воды, из которой больше половины падает на воду межслоевого типа, что характерно для монтмориллонитовых (бентонитовых) глин.

Как сырье для производства железорудных окатышей глины Кушмурунского месторождения изучались на Соколовско-Сарбайском горнообогатительном комбинате. Лабораторно-технологические испытания

показали, что прочность сырых окатышей увеличивается от 1,08 до 1,23 кг/ок лишь при добавке 1,5—2,0% глин. Кроме того, были проведены испытания четырех проб глин на полупромышленной установке. В данном случае добавляли 1—1,5% бентонитовой глины. При этом прочность сырых окатышей изменялась от 1,10 до 1,60 кг/ок и составляла в среднем 1,28 кг/ок, а число сбрасываний с высоты 300 мм изменилось от 10 до 18 раз. Прочность обожженных окатышей колеблется от 204 до 300 кг/ок. Лучшие прочностные показатели (1,34 кг/ок) были получены при добавке 1,5% бентонита. В соответствии с этим проведены промышленные испытания. Бентонитовая глина предварительно измельчалась в шаровой мельнице до 95% класса мкчус 0,1 мм при температуре сушки 100—120°. Полученный бентопорошок с набухаемостью 2,5—3,5 добавлялся в шихту в количестве 1,5—2,0%. В этих условиях была достигнута прочность сырых окатышей 1,59 и обожженных 118 кг/ок, а число сбрасываний с высоты 300 мм составило 16,9 раза.

Несмотря на значительный прирост прочности сырых окатышей (в среднем 14,5%), абсолютное значение ее невелико. Это позволяет считать, что кушмурунские глины в естественном состоянии не пригодны для окомкования и требуют соответствующего облагораживания. В силу этого фабрика окомкования отказалась от этих глин и перешла на дальнепривозное сырье Саригюхского месторождения.

Лабораторно-технологические испытания элювиальных глин (табл. 62) показали, что в среднем набухаемость их составляет 5,2, прочность сырых окатышей 0,72 кг/ок и сухих 2,59 кг/ок. Следовательно, прочностные показатели окатышей не удовлетворяют требованиям

промышленности. Средняя величина прироста прочности окатышей составляет 135,5%, хотя в одном случае она и достигает 150%. Мы полагаем, что прочностные показатели окатышей зависят не только от количественного содержания порообразующего монтмориллонита и его особенностей, но и от примесей неглинистых минералов, в частности кристобалита.

Содержание монтмориллонита в глинах коры выветривания (скв. 41) высокое и изменяется от 75 до 95%. Однако в нижней части разреза присутствует также каолинит (до 20—25%) в различных соотношениях. Верхняя часть коры сложена исключительно монтморилло-

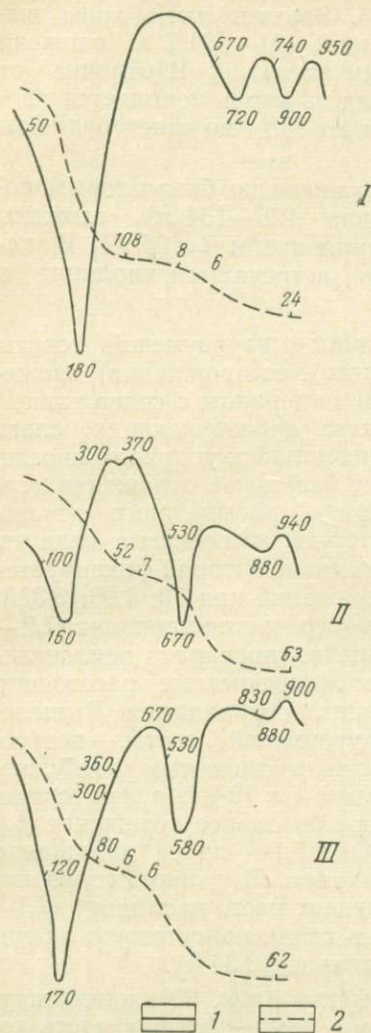


Рис. 60. Термографические кривые бентонитовых глин

I—Верхне-Убаганское проявление, скважина 41, глубина 101,7—139,6 м; карьер Кушмурунского месторождения; II—глины пестроцветные, III—глины темно-серые; 1—дифференциальная кривая; 2—кривая потери веса

**Физико-механические свойства  
бентонитовых глин и окатышей**

| Бентонит   | Интервал<br>опробова-<br>ния, м | Набухаемость | Влажность<br>сырых окаты-<br>шей, % | Число сбрасы-<br>ваний с высо-<br>ты 300 м.м. | Прочность<br>окатышей,<br>кг/ок |       | Прирост сухой<br>прочности, % |
|--|---------------------------------|--------------|-------------------------------------|---|---------------------------------|-------|-------------------------------|
|  |                                 |              |                                     |   | сырые                           | сухие |                               |
| Верхне-Уба-<br>ганский<br>(скв. 41)                      | 121—128                         | 4,6          | 7,8                                 | 2,6   | 0,70                            | 2,75  | 150,0                         |
|  | 128—137                         | 4,6          | 7,7                                 | 2,1   | 0,74                            | 2,40  | 118,2                         |
|  | 137—141                         | 6,4          | 7,8                                 | 2,0   | 0,73                            | 2,63  | 137,0                         |
| Среднее  |                                 | 5,2          | 7,8                                 | 2,0   | 0,72                            | 2,59  | 135,5                         |
| Саригюх-<br>ский (сред-<br>нее по 13<br>испытани-<br>ям) |                                 | 12,6         | 8,6                                 | 2,1   | 0,71                            | 3,00  | 153,0                         |

Примечания. 1. Бентонитовая глина добавлялась в окомковывае-  
мую шихту в количестве 0,5%. 2. Испытания проведены в лаборатории  
окомкования НИИКМА.

нитовыми глинами, но зато в них отмечается повышенное содержание кристобалита, который способствует уменьшению прочности окатышей. Следовательно, для получения качественных окатышей содержание монтмориллонита должно быть не меньше 80%. Присутствие кристобалита в этом случае нежелательно. В некоторых случаях для окомкования могут быть пригодны и типично щелочноземельные бентониты, развитые по корам выщелачивания основного состава Усть-Маньинского проявления в Тюменской области. В настоящей книге указывается, что содержание монтмориллонита в этих глинах изменяется от 60 до 99% и в среднем составляет 75%. Сумма обменных катионов равна 81,5 мг·экв на 100 г породы, из которых на долю обменного кальция приходится 46,4 и магния 32,4 мг·экв. По данным НИИКМА набухаемость глин равна 3,4. Прочность же сухих окатышей, изготовленных с добавкой в шихту 0,5% этих глин, составляет 3,2 кг/ок, что соответствует приросту прочности 173,5%. Можно привести и другие примеры, характеризующие пригодность щелочноземельных бентонитов для окомкования. В рассматриваемых глинах коэффициент щелочности всюду не превышает 0,5 с соотношением отдельных катионов  $Ca > Mg > Na > K$  или  $Mg > Ca > Na > K$ . Поэтому за критерий качества бентонитового сырья для окомкования следует принять скорее всего не коэффициент щелочности, а сумму обменных катионов, количественное выражение которой может быть определено дальнейшими исследованиями. По данным Т. В. Смут (Smoot, 1966), величина емкости обменных катионов полиминеральных глин, пригодных для окомкования, изменяется от 30 до 70 мг·экв на 100 г породы.

Набухаемость бентонитовых глин в рассматриваемых примерах низкая. Однако прочностные показатели окатышей отвечают требованиям, предъявляемым промышленностью. В связи с этим, а также учитывая, что методика определения набухаемости несовершенна и весьма разнообразна, следует признать, что этот показатель в таком виде, как он представлен ЧМТУ 9—36—69, вряд ли может служить критерием качества сырья.

Глины Кушмурунского месторождения и Верхне-Убаганского проявления исследовались и как формовочное бентонитовое сырье (табл. 63).

*о чем свидетельствует опыт.*

## Технологические свойства глин

| Бентонит                        | Возраст отложений                             | Прочность формовочных смесей, кг/см <sup>2</sup> |             | Содержание примесей, %         |   |           |                 | Марка по ГОСТ 3226—65 |
|---------------------------------|---|--|-------------|--------------------------------|---|-----------|-----------------|-----------------------|
|                                 |   | влаж-ных   | высу-шенных | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O <sub>1</sub> + Mg <sub>2</sub> O | CaO + MgO | S (суль-фидная) |                       |
| Кушмурун-ский (карьер)<br>То же | Pg <sub>3</sub> пг (пестроцветный)            | 1,50   | 6,10        | 7,91                           | 1,16  | 8,72      | 0,15            | М1/1 Т <sub>3</sub>   |
|                                 | Pg <sub>3</sub> <sup>3</sup> пг (темно-серый) | 1,25   | 4,10        | 5,49                           | 1,82  | 3,32      | 0,19            | М1/2 Т <sub>3</sub>   |
| Верхне-Убаганский (скв. 41)     | T <sub>1-2</sub>                              | 1,25   | 4,70        | 1,51                           | 0,77  | 3,49      | 0,20            | М1/2 Т <sub>3</sub>   |

Примечание. Опыты проведены во ВНИИЛИТМАШ.

В соответствии с ГОСТ 3226—65 исследованные глины относятся к монтмориллонитовому (бентонитовому) сырью первого сорта, прочно- и среднесвязующим в высушенном состоянии с низкой термохимической устойчивостью, достаточной, чтобы получить высокопрочные формы, пригодные для отливки чугуна и стального литья по сырому методу. По пределу прочности на сжатие в высушенном состоянии пестроцветные глины наурзумской свиты относятся к первому, а темно-серые и белые элювиальные глины — ко второму классу.

Были исследованы свойства глинистых буровых растворов из глин Верхне-Убаганского проявления. При вязкости 20 сек удельный вес глинистых растворов составляет 1,08, фильтрация 11 см<sup>3</sup> и толщина глинистой корки 1,5 мм. Содержание песчаного материала в глинах не превышает 1%, но вместе с нераспустившимися глинистыми комочками достигает 1,4%. Выход раствора из глины составляет 130 кг/м<sup>3</sup>. Такие глины согласно ВТУ—64 Министерства нефтедобывающей промышленности СССР относятся к третьему сорту и могут быть рекомендованы для бурения глубоких скважин без облагораживания.

1. Химико-минералогические исследования свидетельствуют, что глины Кушмурунского месторождения и Верхне-Убаганского проявления сложены в основном монтмориллонитом и могут быть отнесены к бентонитовому сырью.

2. Для окомкования железорудных концентратов названные глины в естественном состоянии не пригодны и требуют соответствующего облагораживания. Результаты исследования позволяют рекомендовать разведочные работы на Кушмурунском месторождении для переоценки и утверждения запасов по группе бентонитового формовочного сырья.

3. Качество бентонитовых глин как сырья для производства железорудных окатышей определяется содержанием порообразующего монтмориллонита и его особенностями. Для этих целей могут быть использованы не только щелочные, но и щелочноземельные их разновидности.

4. Присутствие кристобалита в глинах нежелательно.

#### ПОТРЕБНОСТЬ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ И ЗАДАЧИ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ ПО ИХ ВЫЯВЛЕНИЮ

Встречающиеся в природе бентонитовые глины различных генетических типов весьма разнообразны по химико-минералогическому составу и физическим свойствам. Однако наиболее пригодны для желе-

зурудной промышленности их щелочные разновидности. Они в отличие от щелочноземельных могут быть использованы в комкуемой шихте в естественном состоянии без предварительного облагораживания, в связи с чем при оценке качества бентонитового сырья для окомкования следует наряду с его детальным химико-минералогическим изучением учитывать следующие свойства: 1) набухаемость — увеличение объема глин за счет поглощения влаги — является важным показателем пригодности их для производства окатышей. Наиболее высокой набухаемостью обладают истинные щелочные бентониты, объем которых можно увеличивать в 20 и более раз. Для окомкования железорудных концентратов пригодны бентонитовые глины с набуханием не менее чем в 12 раз; 2) водопоглощаемость — бентонитовые глины отличаются высокой водопоглощаемостью, причем наиболее влагоемки истинные щелочные бентониты. Вода в бентонитах может находиться в свободной форме, сравнительно легко отделяемой, или в связанной, удерживаемой обменными катионами. Щелочные бентониты содержат примерно в пять раз больше связанной воды, чем щелочноземельные; 3) связующие свойства обусловлены взаимопротяжением частиц глинистых минералов, возникающим в силовых полях приповерхностных атомов кристаллической решетки. Полное удаление воды (искусственное высушивание) создает прочные связи, которые обеспечивают сильное сцепление или склеивание частиц бентонитов между собой и с частицами тех материалов, с которыми они соприкасаются; 4) изменение бентонита при нагревании характеризуется потерей пластичности, ростом прочности, огневой усадкой, спеканием и плавлением. Важное практическое значение имеет температурный предел нагревания бентонита без изменения его физических свойств. Основное количество воды, поглощенной бентонитом, выделяется постепенно. Бентонит уменьшается в объеме, не растрескиваясь, что имеет положительное значение при обжиге окатышей.

Исследование влияния различных типов бентонитовых глин на окомкование концентратов железных руд проводилось институтом «Механобр», а позднее институтом «Механобрчермет» и НИИКМА. Испытания окатышей с применением различных бентонитовых глин проводились на Соколовско-Сарбайском и Центральном горнообогатительных комбинатах.

Результаты исследования позволили НИИКМА разработать временные технические условия ЧМТУ 9-36-69 на бентонитовые глины для фабрик окомкования. Для характеристики качества окатышей приняты показатели прочности на раздавливание ( $кг/ок$ ) в сыром и сухом состояниях, прочности на сбрасывание с высоты 300 мм. Различия в показателях прочности становится особенно заметным при полной подсушке окатышей. Количество связующей добавки, вводимой в состав шихты, зависит от химико-минералогического состава и физических свойств как бентонита, так и концентрата и определяется в каждом конкретном случае опытным путем.

В настоящее время производство железорудных окатышей освоено на фабриках окомкования Соколовско-Сарбайского и Центрального горнообогатительных комбинатов. В 1968 г. было выработано 7185,9 тыс. т окатышей, в том числе на Соколовско-Сарбайском — 4080,8 и Центральном 3105,1 тыс. т. Для производства указанного количества окатышей потребовалось 122,5 тыс. т бентонитовых глин, в том числе на Соколовско-Сарбайском 45,6 и на Центральном 76,9 тыс. т. Следует подчеркнуть, что бентонитовые глины, главным образом щелочного типа, завозятся сюда с Саригюхского и Огланлинского месторождений.

Производство окатышей в стране к 1975 г. намечается довести до 78 млн. т. Это означает, что к концу пятилетки потребность в конди-

ционных бентонитовых глинах, исходя из их расхода 1% от веса сырой шихты, составит около 0,78 млн. т.

В настоящее время строятся фабрики окомкования на горнообогатительных комбинатах Северо-Запада (Костомукшский мощностью до 10,8 млн. т окатышей), Центра (Михайловский, Лебединский, Стойленский и Губкинский с суммарной мощностью до 44,66 млн. т), Урала (Качканарский ГОК № 1 и № 2 и Богословское рудоуправление — шахта Северо-Песчанская общей мощностью 15,7 млн. т), Сибири (Коршуновский и Рудногорский — до 9,1 млн. т), Украины (Центральный, Северный, Днепровский и Ново-Криворожский — до 42,8 млн. т) и Казахстана (Соколовско-Сарбайский и Качарский — до 18,85 млн. т). При полной проектной мощности окомковательных фабрик (142 млн. т) эта потребность превысит 1,4 млн. т в год, в том числе по районам Северо-Запада 110, Центра 450, Урала 160, Сибири 90, Украины 430 и Казахстана 190 тыс. т.

В связи с этим одной из важнейших задач специализированных научно-исследовательских и геологоразведочных организаций на ближайшее время является выявление крупных месторождений бентонитового сырья вблизи действующих и проектируемых фабрик окомкования с целью создания местной сырьевой базы для нужд черной металлургии. Запасы кондиционного бентонитового сырья в указанных районах должны ориентировочно составлять по Северо-Западу 10, Центру 25, Сибири 10, Уралу 10, Украине 25 и Казахстану 15 млн. т.

Прогнозной оценкой различных районов страны на бентонитовое сырье и изучением его вещественного состава занимаются в Казанском геологическом институте, Кавказском институте минерального сырья, в научно-исследовательском институте по проблемам Курской магнитной аномалии и в ряде других специализированных организаций. Геологоразведочные работы по выявлению бентонитов для нужд черной металлургии в настоящее время ведутся на Украине, в Закавказье, на Урале и в Казахстане.

На территории СССР выявлено больше 200 месторождений и проявлений бентонитовых глин, из которых разведано и взято на союзный баланс 33. Для целей же окомкования железорудных концентратов рекомендуются пока лишь немногие месторождения. К ним относятся щелочные разновидности глин Саригюхского, Даш-Салахлинского, Огланлинского, Азкамарского и некоторых других, пригодность которых для окомкования подтверждена в промышленных условиях на Соколовско-Сарбайском горнообогатительном комбинате. Заслуживают внимания глины Таганского месторождения в Восточном Казахстане, щелочные разновидности которых по предварительным данным пригодны для окомкования концентратов железных руд (Кравченко, 1968).

Необходимо обратить внимание на наличие в стране больших запасов щелочноземельных бентонитов, не пригодных в естественном виде для целей окомкования и требующих соответствующего облагораживания. Выявление способов их обработки с целью получения кондиционного сырья в значительной степени ускорит решение большой народнохозяйственной задачи.

#### **КЕЛЕСКИЕ ОПОКОВИДНЫЕ ГЛИНЫ КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОТРАБОТАННОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА**

В последнее десятилетие геологи Узбекистана открыли месторождения бентонитов, опок и опоковидных пород. Сорбционные структурно-механические свойства этих пород почти не изучены. Коллектив кафедры химии Ташкентского института инженеров железнодорожного транспорта изучает физико-химические свойства этого природного

сырья с целью использования его в качестве сорбентов для очистки нефтепродуктов.

В статье изложены результаты исследования келесских глин и для сравнения приведены данные по глинам Кермининского и других месторождений.

### Общая характеристика келесских глин

Месторождение келесских глин расположено на берегу р. Келес, в пределах Сарыагачского района Чимкентской области Казахской ССР. Центральный участок месторождения имеет протяженность около 1400 м. Глина залегает горизонтами, разделенными двумя прослоями песчаников.

Глина I горизонта — зеленого, II — серо-зеленого, III — серого цвета. Эти глины тонкодисперсные, способны к набуханию. Основная масса их состоит из тонкочешуйчатых агрегатов монтмориллонита с редкими зернами опала. В толще основных глин залегают опоковидные, резко отличающиеся от указанных по минеральному составу.

В легкой части алевритовой фракции основных глин имеется кварц, пелитизированный ортоклаз, плагиоклаз, микроклин, биотит, мусковит, глауконит, гипс, обломки остатков диатомовых водорослей. Последние замещены опалом. Иногда встречаются неразрушенные диатомовые водоросли. В легкой части алевритовой фракции опоковидных глин обнаружены: кальцит, ортоклаз, глауконит, единичные зерна доломита (Закиров, 1956, Прянишников, 1963.)

Для исследования взяты образцы глин: № 216 — из первого горизонта и № 224 — из второго\*. Опоковидные глины были представлены технологическими пробами 27, 26, 25, полученными Келесской геологоразведочной партией экспедиции Геолнеруд.

Проба 27. Белая, ожелезненная, трещиноватая, пористая опока, сильно прилипает к языку. Мощность опробованной толщи 3,5 м.

Проба 26. Ожелезненная белая опока, также прилипает к языку. Мощность опробованной толщи 6 м.

Проба 25. Опоковидная глина серого цвета с прослоями серой жирной глины, мощностью до 0,3 м. Мощность опробованной толщи 5 м.

Данные химического анализа приведены в табл. 64. По содержанию кремнезема глины расположены в следующем порядке: 27 > 216 > 26 > 25 > 224. В таком же порядке убывает молекулярное соотношение  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  (см. табл. 64).

Содержание СаО в глинах незначительно, а в некоторых образцах она вовсе отсутствует. Интересно отметить, что количество MgO увеличивается с увеличением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Гранулометрический состав.* В образцах № 216 и № 224 частиц менее 0,01 мм содержится (в %) соответственно 79 и 84, а менее 0,001 мм 39 и 27. В пробах 27, 26, 25 частиц менее 0,01 мм 93, 97 и 99, а менее 0,002 мм 70, 85 и 87. Глины обр. 224 и пробы 27 наиболее грубодисперсные.

*Минеральный состав.* Крупная фракция (0,25—0,1 мм) проб глин 27, 26 и 25 в основном состоит из кварца, полевого шпата, минералов группы лимонита и гематита, а в составе этой фракции пробы 27 содержится еще значительное количество разложенного биотита. Глинистая фракция глин проб 27, 26, 25 представлена монтмориллонитом, гидрослюдой, кристобалитом (последних больше в глине пробы 27 и меньше в 25).

\* Характеристики глин образцов № 216 и № 224 заимствованы из работы М. З. Закирова (1966).

Химический состав глин Келесского месторождения

| Образец                                      | Содержание на абсолютно сухое вещество, % |                                |                                |      |      |      |       |                  |                               |                 |                 |                   |                  |                           |        |   |  |
|--|---|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|------------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------------|--------|---|--|
|  | SiO <sub>2</sub>                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | MgO  | CaO  | MnO   | TiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O<br>105°С | П.п.п. | SiO <sub>2</sub> /R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 216  | 63,44                                     | 12,94                          | 4,8                            | 0,36 | 2,76 | Нет  | 0,03  | 0,80             | —                             | 0,27            | 0,53            | 3,89              | —                | —                         | 10,32  | 6,7   | 8,32   |
| 224  | 53,50                                     | 18,96                          | 5,32                           | 1,29 | 3,41 | 0,00 | 0,00  | 0,80             | 0,33                          | 0,00            | 4,50            | 1,55              | —                | —                         | 3,10   | 4,1   | 4,80   |
| 25   | 55,16                                     | 16,35                          | 3,75                           | 0,22 | 2,47 | 0,56 | 0,01  | 0,45             | 0,11                          | 0,09            | <0,20           | 0,14              | —                | —                         | 19,32  | 5,0   | 5,74   |
| 26   | 61,55                                     | 13,56                          | 4,11                           | 0,20 | 2,11 | 0,42 | <0,01 | 0,35             | 0,28                          | 0,04            | <0,20           | 0,15              | —                | —                         | 15,70  | 6,5   | 7,71   |
| 27   | 70,03                                     | 9,96                           | 4,03                           | 0,18 | 1,46 | 0,42 | 0,01  | 0,28             | 0,38                          | 0,05            | <0,20           | 0,12              | —                | —                         | 11,98  | 9,5   | 11,95  |
| Зикеевская опока                             | —   | —                              | —                              | —    | —    | —    | —     | —                | —                             | —               | —               | —                 | —                | —                         | —      | —   | 15,10  |
| Кермининская опоковидная глина               | —   | —                              | —                              | —    | —    | —    | —     | —                | —                             | —               | —               | —                 | —                | —                         | —      | —   | 19,0   |
| То же, в пересчете на бескарбонатную навеску | —   | —                              | —                              | —    | —    | —    | —     | —                | —                             | —               | —               | —                 | —                | —                         | —      | —   | 12,55  |
| Дарбазинская глина                           | —   | —                              | —                              | —    | —    | —    | —     | —                | —                             | —               | —               | —                 | —                | —                         | —      | —   | 6,97   |

В глинистой фракции обр. 216 содержится монтмориллонит, примеси кварца, кристобалита, гидрослюда и, по-видимому, каолинита, в обр. 224 — монтмориллонит, гидрослюда, бейделит и кристобалит.

### Структурно-сорбционные свойства келесских глин

Зависимость сорбционных, отбеливающих и каталитических свойств глин различных районов СССР от их пористой структуры отмечены рядом исследователей (Кувшинова, Грязев, 1960; Слисаренко, Тимофеева, 1960).

М. З. Закировым, И. И. Садыковым и Л. Б. Смолиной (1967) было установлено, что способность опок и опоковидных глин ряда месторождений Средней Азии понижать кислотное число отработанного трансформаторного масла находится в прямой зависимости от объема переходных пор.

Сорбционные, отбеливающие и регенерационные свойства минеральных сорбентов, как показывает опыт, зависят от многих факторов. Основным критерием оценки является эффект, полученный на практике при использовании данного сорбента по целевому назначению. Поэтому наряду с вышеописанными глинами келесского месторождения для сравнения нами изучались структурно-сорбционные и физико-химические свойства зикеевской опоки (РСФСР), кермининской (Узбекская ССР) и дарбазинской (Казахская ССР) опоковидных глин. Зикеевская опока и кермининская опоковидная глина были выбраны как лучшие регенераторы отработанных нефтяных масел, а дарбазинская — как используемый, но значительно менее активный сорбент — регенератор трансформаторного масла.

По молекулярному соотно-

шению  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  изученные нами сорбенты, сравнивая их с глинами других месторождений, можно рассматривать как ступени перехода от опок к бентонитам.

*Методика исследований сорбционных свойств.* Глины измельчались до полного прохождения через сито с отверстиями 0,25 мм, высушивались при температуре 105° до постоянного веса в течение 6 ч. Изотермы адсорбции и десорбции паров воды определялись статическим методом в эксикаторах над растворами серной кислоты при относительном давлении паров  $P/P_s = 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0$  ( $t^\circ = 20 \pm 1^\circ$ ). Количество сорбированной воды выражали в миллимолях на 1 г сухого вещества и в процентах.

В эксикаторах определяли и предельный объем сорбционного пространства ( $V_s$  по поглощению насыщенных паров бензола. Радиусы пор вычисляли по формуле Кельвина (Овчаренко, 1961):

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{P_s}{P}},$$

где  $V_m$  — молярный объем воды;  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{20^\circ} = 72,75$  дн/см;  $R = 8,315 \cdot 10^7$  эрг/град · моль;  $T = 293,2^\circ$  К.

По зависимости  $\frac{dV}{dr} = f(r)$  была построена дифференциально-структурная кривая, позволившая судить о распределении пор по их эффективным радиусам.

Эффективный радиус вычисляли и по методу В. Т. Быкова и В. Г. Герасимовой (1960):

$$r_{\text{эф}} = \frac{2V_s}{S_{\text{ск}}},$$

здесь  $V_s$  — предельный объем сорбционного пространства по поглощению паров воды при  $P/P_s = 1$ ;  $S_{\text{ск}}$  — удельная поверхность, вычисленная по уравнению БЭТ,  $\text{м}^2/\text{г}$ .

$r_{\text{эф}}$  определяли при двух значениях:  $S$  — рассчитанному по величине  $V$  при  $P/P_s = 0,5$  и  $S_{\text{ск}}$  — по уравнению БЭТ (Овчаренко, 1961):

$$S = a_m N W_0, \text{ м}^2/\text{г},$$

где  $S$  — удельная поверхность;  $a_m$  — количество воды, необходимое для покрытия поверхности сорбента мономолекулярным слоем;  $N$  — число Авогадро;  $W_0$  — площадь, занимаемая молекулой воды, равная 14,8 Å. Для определения  $a_m$  из уравнения БЭТ использовали метод, описанный Н. А. Качинским (1965), в котором геометрическое решение заменили алгебраическим, что значительно упростило расчет.

Распределение объема пор по их эффективным радиусам подсчитывали также в процентах по изотерме адсорбции в следующих пределах:

$$\leq \text{Å}; 10-50 \text{ Å}; 50-100 \text{ Å}; 100-1000 \text{ Å}.$$

*Кинетику сорбции паров воды* изучали при  $t^\circ = 20 \pm 1^\circ$  на образцах, высушенных при 105° до постоянного веса. Взвешивали образцы через каждые 10 дней в течение 120 суток. Из наблюдений видно, что основная масса воды сорбируется за 50 дней. Кривые особенно резко поднимаются в течение первых 10 дней. За этот период сорбируется 23—27% воды. В дальнейшем процесс замедляется, но подъем кривых продолжается, и к 120 дням поглощение достигает 36—42%. Поглощение паров воды глинами проб 25 и 26 продолжается также и после 120 суток. Количество пара, поглощенного глинами этих проб за 50—

140 дней, увеличивается в 1,3 раза. По предельному объему сорбированного пара воды глины можно расположить:

| Сорбенты                                  | Количество сорбированного пара, $см^3/г$ |
|---|--|
| Кермининская опоковидная глина (проба 19) | 0,593                                    |
| Зикеевская опока                          | 0,494                                    |
| Келеская глина                            |  |
| образец 224                               | 0,387                                    |
| " 216                                     | 0,372                                    |
| проба 25                                  | 0,364                                    |
| " 26                                      | 0,360                                    |
| " 27                                      | 0,312                                    |
| Дарбазинская опоковидная глина            | 0,301                                    |

Сорбцию паров бензола определяли в эксикаторах при  $P/P_s = 1$  и  $t^\circ = 20 \pm 1^\circ$ . По сорбции паров бензола изученные сорбенты располагаются в ряд:

| Сорбенты                                   | Количество сорбированного бензола $см^3/г$ |
|--|--|
| Келесские глины, проба 27                  | 0,300                                      |
| " " " 26                                   | 0,253                                      |
| Кермининская "опоковидная глина (проба 19) | 0,232                                      |
| Зикеевская опока                           | 0,220                                      |
| Келесские глины                            |  |
| образец 224                                | 0,220                                      |
| " 216                                      | 0,159                                      |
| проба 25                                   | 0,156                                      |
| Дарбазинская опоковидная глина             | 0,100                                      |

Отношение  $\frac{V_{C_6H_6}}{V_{H_2O}}$  может дать представление о степени гидрофобности и, косвенно, о тех участках поверхности, которые способны удерживать неполярные молекулы. По величине этого коэффициента глины располагаются в следующем порядке:

| Сорбенты                                  | $\frac{V_{C_6H_6}}{V_{H_2O}}$ |
|---|-------------------------------|
| Келесские глины, проба 27                 | 0,96                          |
| " " " 26                                  | 0,70                          |
| образец 224                               | 0,59                          |
| Зикеевская опока                          | 0,45                          |
| Келесские глины                           |                               |
| образец 216                               | 0,43                          |
| проба 25                                  | 0,43                          |
| Кермининская опоковидная глина (проба 19) | 0,39                          |
| Дарбазинская опоковидная глина            | 0,30                          |

**Теплота смачивания.** Определение теплот смачивания производилось в парном калориметре Андрианова. Образцы глин, измельченные до полного прохождения через сито с отверстиями 0,25 мм, высушивались при  $105^\circ$  до постоянного веса в течение 6 ч.

По величине теплот смачивания ( $Q$  кал/г) оценена гидрофильность глинистых минералов, рассчитано количество связанной воды и эффективная удельная поверхность (Овчаренко, 1961). По величинам теплот смачивания водой и бензолом глины образуют ряды (табл. 65).

Коэффициент фильности для всех изученных глин больше 1, это указывает на то, что все эти глины относятся к гидрофильным системам.

**Пористость и набухание.** Общая пористость глин рассчитывалась по величинам кажущегося и истинного удельных весов. Удельный вес определяли пикнометрическим методом, в качестве инертной жидкости был взят керосин, предварительно очищенный глиной. Удельные веса изученных глин колеблются от 2,469 (проба 27) до 2,203  $г/см^3$  (зикеев-

ская опока), а общая пористость от 43 (проба 25) до 65% (зикеевская опока).

Величины удельного и объемного весов и пористости приведены в табл. 66.

Набухание определяли на приборе А. М. Васильева по методике, разработанной Ф. Д. Овчаренко и С. П. Ничипоренко (1962).

Воздушно-сухая проба глины (25 г) уплотнялась под давлением 50 кг/см<sup>2</sup> в течение 2 мин в кольце прибора. Уплотненную глину вместе с кольцом помещали на поддон и взвешивали. Индикатор часового типа, прикрепленный к крышке прибора, фиксировал высоту столба глины в кольце с точностью 0,01 мм. После установления равновесия пробу с кольцом и поддоном взвешивали и определяли количество воды, поглощенное при набухании.

Набухание подсчитывалось по формуле

$$H = \frac{hS}{F},$$

где  $H$  — набухание, см<sup>3</sup>/г,  $h$  — высота слоя набухшей глины, см;  $S$  — площадь кольца прибора, см<sup>2</sup>,  $F$  — навеска глины, г.

Объем пор вычисляли по уравнению

$$V = \frac{\Delta W}{100} - H,$$

здесь  $\Delta W = W_{\text{наб}} - W_{\text{нач}}$ ;  $\Delta W$  — влагосодержание после набухания глины, г;  $W_{\text{наб}}$  — содержание воды в образце в набухом состоянии, г;  $W_{\text{нач}}$  — содержание воды в глине в начале опыта, г;  $V$  — объем воды, заключенной в порах ненабухшей глины, его можно принять за объем пор жесткой, не набухающей части глины. Из этих данных вычисляли  $H/V$  — коэффициент жесткости структуры. Чем меньше это отношение, тем более жесткая структура изучаемого сорбента. Коэффициент жесткости изученных глин колеблется от 2,10 (проба 25) до 0,38 (проба 27).

Таблица 66

Пористость и набухание глин

| Сорбенты                                | Истинный удельный вес | Кажущийся удельный вес | Пористость, % | $H$   | $V$   | $H/V$ |
|---|-----------------------|------------------------|---------------|-------|-------|-------|
| Келесские глины                         |                       |                        |               |       |       |       |
| образец 216 . . . . .                   | 2,285                 | 1,267                  | 44,6          | 0,643 | 0,329 | 1,95  |
| " 224 . . . . .                         | 2,303                 | 0,940                  | 59,2          | 0,588 | 0,476 | 1,24  |
| проба 25 . . . . .                      | 2,336                 | 1,335                  | 42,9          | 0,735 | 0,351 | 2,10  |
| " 26 . . . . .                          | 2,360                 | 1,086                  | 54,0          | 0,403 | 0,496 | 0,81  |
| " 27 . . . . .                          | 2,469                 | 0,969                  | 60,8          | 0,217 | 0,564 | 0,38  |
| Кермининская глина (проба 19) . . . . . | 2,325                 | 1,021                  | 56,1          | 0,259 | 0,475 | 0,55  |
| Дарбазинская глина . . . . .            | 2,419                 | 1,176                  | 51,5          | 0,552 | 0,348 | 1,59  |
| Зикеевская опока . . . . .              | 2,203                 | 0,775                  | 64,9          | 0,276 | 0,632 | 0,44  |

Примечание. Пористость образцов определена Ф. Ш. Сайфуллиной.

## Регенерация отработанного трансформаторного масла

Регенерация отработанного трансформаторного масла производилась контактным способом, с добавкой 15 г глины к 100 г масла. Глины измельчались до полного прохождения через сито с отверстиями 0,25 мм и высушивались при 105° в течение оптимального времени.

Отработанное трансформаторное масло, слитое из силового трансформатора, было забраковано по степени окисления (к. ч. = 0,137 мг КОН на 1 г масла) и осмоления. На водяной бане нагревали 100 г масла до 70—80°, вносили первую порцию глины (7,5 г) и при помешивании нагревали 15 мин, затем вносили вторую порцию глины (7,5 г) и продолжали нагревание 15 мин. Фильтрацию производили через бумажный фильтр на воронке Бюхнера под вакуумом (остаточное давление 20—30 мм рт. ст.). Масло хорошо фильтруется без нагревания. В очищенном масле устанавливали кислотное число и степень осветления. Степень осветления определяли в колориметре Дюбоска: очищенное сравнивалось с чистым трансформаторным маслом, показатель которого был принят за единицу (табл. 67).

Таблица 67

**Кислотное число и степень осветления регенерированного трансформаторного масла с помощью 15 % сорбента — глины**

| Месторождение                       | Неактивированная глина |                 | Температура и время активации |                 |           | Примечание   |
|-------------------------------------|------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------|--|
|                                     | осветление             | кислотное число | 105°, 3 ч                     |                 | 150°, 3 ч |  |
|                                     |                        |                 | осветление                    | кислотное число |           |  |
| Келесское,<br>образец 216 . . . . . | 0,45                   | 0,075           | 0,40                          | 0,069           | 0,40      | Осветление — по сравнению с чистым маслом, которому соответствовал показатель, равный 1, у отработанного масла осветление равно 0,20, кислотное число 0,137 мг КОН на 1 г масла. |
| 224 . . . . .                       | 0,60                   | 0,051           | 0,60                          | 0,060           | 0,40      |  |
| проба 27 . . . . .                  | 0,75                   | 0,053           | 0,65                          | 0,047           | 0,70      |  |
| " 26 . . . . .                      | 0,65                   | 0,063           | 0,60                          | 0,060           | 0,40      |  |
| " 25 . . . . .                      | 0,40                   | 0,062           | 0,35                          | 0,073           | 0,30      |  |
| Кермининское,<br>проба 19 . . . . . | 0,65                   | 0,056           | 0,65                          | 0,060           | 0,60      |  |
| " 20 . . . . .                      | —                      | —               | 0,60                          | 0,063           | —         |  |
| " 21 . . . . .                      | —                      | —               | 0,55                          | 0,068           | —         |  |
| Дарбазинское . . . . .              | 0,55                   | 0,094           | 0,40                          | 0,075           | 0,40      |  |
| Зикеевское . . . . .                | 0,70                   | 0,040           | 0,70                          | 0,035           | —         |  |
| Венгерский адсорбент .              | —                      | —               | 0,65                          | 0,045           | —         |  |

Отработанное трансформаторное масло, очищенное кермининской опокovidной (проба 19) и келесскими (пробы 27, 26, образец 224) глинами, удовлетворяет требованиям на регенерированное масло.

По сорбционной способности эти сорбенты не уступают зикеевской опоке и венгерской активированной глине, которые широко применяются в производстве.

Анализ результатов исследования физико-химических свойств и регенерационной способности местных опокovidных глин показывает хорошее соответствие между некоторыми из них (для лучших и худших из изученных сорбентов), табл. 68.

В заключение можно сделать следующие выводы:

1. Изучены физико-химические свойства опокovidных глин Келесского месторождения Казахской ССР.

2. Установлено, что опокovidные глины (пробы 27, 26, образец 224) Келесского месторождения по способности регенерировать отработанное трансформаторное масло не уступают зикеевской опоке

(РСФСР), кермининской опоковидной глине (Узбекская ССР) и венгерской активированной глине.

3. Отбеливающая способность изученной опоки и опоковидных глин находится в прямой зависимости от объема пор радиусом 50—1000 Å, а также от объема пор, не изменяющихся при набухании и от предельного объема поглощенных паров бензола.

4. Регенерирующую способность изученных нами местных опоковидных глин можно охарактеризовать и жесткостью их структуры, условно выражающейся отношением величин набухания ( $H$ ) к капиллярной пористости ( $V$ ).

Таблица 68

**Сопоставление физико-химических показателей опоковидных глин с их способностью осветлять отработанное трансформаторное масло**

| Показатели  | Сорбенты         |   |                 |             |          |
|---|------------------|---|-----------------|-------------|----------|
|   | Зикеевская опока | Кермининская опоковидная глина (проба 19) | Келесские глины |             |          |
|   |                  |   | проба 27        | образец 216 | проба 25 |
| Степень осветления отработанного трансформаторного масла      | 0,7              | 0,65                                      | 0,65            | 0,4         | 0,35     |
| Объем пор, не изменяющихся при набухании $V$ , $см^3/г$ $H/V$ | 0,632            | 0,475                                     | 0,564           | 0,329       | 0,351    |
|   | 0,44             | 0,55                                      | 0,38            | 1,95        | 2,10     |
| Объем пор с радиусом 50—1000 Å, %                             | 73               | 79  | 65              | 54          | 53       |
| Статическая активность по бензолу, $см^3/г$                   | 0,220            | 0,232                                     | 0,300           | 0,159       | 0,156    |
| Связанная вода, %   | 7,52             | 5,35                                      | 6,44            | 9,60        | 12,28    |
| Удельная поверхность по теплоте смачивания водой, $м^2/г$     | 274              | 195                                       | 235             | 350         | 448      |
| $\beta$   | 3,6              | 5,2                                       | 4,8             | 5,7         | 6,2      |
| $a_m$ , $мм^2/г$  | 1,8              | 1,4                                       | 1,5             | 2,4         | 2,2      |
| $S_{ск}$ , $м^2/г$  | 163              | 125                                       | 132             | 213         | 197      |
| $S_{a_{0,5}}$ , $м^2/г$                                       | 272              | 256                                       | 267             | 438         | 446      |
| $r_{эфф}$ , Å   | 36               | 46  | 23/47           | 17/35       | 16/37    |

Примечание. 1. По классификации А. В. Киселева исследованные сорбенты относятся к неоднороднопористым. 2. В числителе радиус вычислен по  $S_{a_{0,5}}$ , в знаменателе — по  $S_{ск}$ .

**АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТА БИКЛЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ**

Для современной химической промышленности характерно появление все новых и новых видов продукции, имеющих важное значение в развитии народного хозяйства. Таковы, например, модификаторы, описанию очистки которых посвящена данная работа. В связи с требованиями, предъявляющимися к качеству продукции, исследования, связанные с привлечением к решению данной проблемы природных минеральных сорбентов, в частности бентонитов, совершенно необходимы.

Особый интерес для вовлечения в химическое производство представляют собой бентониты эксплуатирующихся месторождений Татарии, находящихся в непосредственной близости от отраслей-потребителей. Бентониты Татарии детально изучены и применяются в ряде крупных отраслей народного хозяйства (буровой технике, литейном производстве и промышленности строительных материалов).

Известно, что столь важные технологические свойства бентонитов, как адсорбционные, отбеливающие и каталитические, значительно повышаются или целиком приобретаются при кислотной активации. Доказано, что в процессе кислотной активации бентонитовые глины раз-

личных месторождений изменяют свои важнейшие свойства по-разному. Это приводит к необходимости подбирать оптимальные режимы активации для глин каждого месторождения в отдельности. Мы исследовали бентонит Биклянского месторождения Татарской АССР. Для активации применялась серная кислота с изменением продолжительности процесса активации, а также концентрации и расхода кислоты.

Таблица 69

Изменение химического состава бентонитовых глин в зависимости от условий их активации серной кислотой

| Условия активации |                         |                   | Содержание компонентов на абсолютно сухое вещество, % |        |                  |                                |                                |      |      |                  |                   |                 | Свободная SiO <sub>2</sub> на абсолютно сухое вещество |                                   |
|-------------------|-------------------------|-------------------|---|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|--|-----------------------------------|
| время, ч          | концентрация кислоты, % | расход кислоты, % | H <sub>2</sub> O при 105°                             | П.п.п. | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | в  |                                   |
|                   |                         |                   |   |        |                  |                                |                                |      |      |                  |                   |                 | 5%-ном KOH   | в Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 0                 | 0                       | 0                 | 4,78  | 9,22   | 55,42            | 22,92                          | 7,25                           | 1,22 | 1,94 | 1,58             | 0,43              | 0,43            | 1,15   | 0,82                              |
| 1                 | 25                      | 50                | 5,03  | 8,10   | 64,30            | 21,05                          | 3,50                           | 0,20 | 0,99 | 1,20             | 0,47              | 0,27            | 16,33  | 11,42                             |
| 3                 | 25                      | 50                | 4,28  | 8,08   | 67,51            | 18,61                          | 2,77                           | 0,24 | 1,01 | 1,28             | 0,96              | 0,50            | 19,07  | 15,34                             |
| 6                 | 25                      | 50                | 4,53  | 7,22   | 70,32            | 16,85                          | 2,22                           | 0,20 | 0,38 | 1,30             | 0,61              | 0,22            | 21,42  | 18,58                             |
| 9                 | 25                      | 50                | 3,65  | 7,67   | 69,82            | 16,35                          | 3,44                           | 0,24 | 0,88 | 1,21             | 0,71              | 0,26            | 22,92  | 21,54                             |
| 12                | 25                      | 50                | 4,06  | 7,32   | 70,24            | 16,61                          | 2,77                           | 0,24 | 0,68 | 1,38             | 0,72              | 0,36            | 23,23  | 21,66                             |
| 6                 | 5                       | 50                | 5,67  | 7,87   | 64,44            | 21,08                          | 3,94                           | 0,20 | 0,95 | 1,11             | 0,66              | 0,19            | 10,12  | 7,80                              |
| 6                 | 10                      | 50                | 4,91  | 6,94   | 65,11            | 19,63                          | 4,75                           | 0,78 | 0,94 | 1,69             | 0,37              | 0,24            | 13,62  | 10,52                             |
| 6                 | 15                      | 50                | 5,95  | 8,15   | 66,06            | 19,60                          | 3,10                           | 0,35 | 1,18 | 1,27             | 0,74              | 0,17            | 16,25  | 13,06                             |
| 6                 | 20                      | 50                | 4,60  | 6,86   | 70,16            | 18,05                          | 2,50                           | 0,24 | 0,51 | 1,25             | 0,06              | 0,17            | 19,72  | 16,93                             |
| 6                 | 25                      | 50                | 4,53  | 7,22   | 70,32            | 16,85                          | 2,22                           | 0,20 | 0,38 | 1,30             | 0,61              | 0,22            | 21,42  | 18,58                             |
| 6                 | 30                      | 50                | 4,87  | 7,15   | 71,29            | 15,85                          | 2,79                           | 0,20 | 0,61 | 1,60             | 0,84              | 0,41            | 23,26  | 21,38                             |
| 6                 | 25                      | 30                | 4,07  | 7,43   | 65,32            | 22,13                          | 2,87                           | 0,14 | 0,23 | 0,60             | 0,23              | 1,08            | 14,14  | —                                 |
| 6                 | 25                      | 40                | 3,95  | 7,14   | 67,50            | 18,04                          | 2,87                           | 0,14 | 0,56 | 0,55             | 0,20              | 3,06            | 16,00  | —                                 |
| 6                 | 25                      | 50                | 4,53  | 7,22   | 70,32            | 16,85                          | 2,22                           | 0,20 | 0,38 | 1,30             | 0,61              | 0,22            | 21,42  | 18,58                             |
| 6                 | 25                      | 60                | 3,50  | 6,37   | 72,13            | 16,24                          | 1,64                           | 0,13 | 0,06 | 0,43             | 0,15              | 2,84            | 25,02  | —                                 |
| 6                 | 25                      | 70                | 3,60  | 6,02   | 73,51            | 15,40                          | 1,23                           | 0,07 | 0,06 | 0,79             | 0,21              | 2,80            | 27,60  | —                                 |
| 6                 | 25                      | 80                | 3,35  | 6,07   | 74,58            | 13,90                          | 1,63                           | 0,07 | 0,19 | 0,72             | 0,09              | 2,71            | 28,97  | —                                 |
| 6                 | 25                      | 90                | 3,38  | 5,70   | 76,39            | 13,74                          | 0,41                           | 0,14 | 0,21 | 0,51             | 0,20              | 2,78            | 32,50  | —                                 |
| Силикрол (Италия) |                         |                   | 10,82   | 8,82   | 67,69            | 13,44                          | 3,14                           | 1,94 | 1,99 | —                | —                 | 1,45            | 52,94  | 30,44                             |

Изменения химического состава бентонитовой глины в зависимости от условий ее активации приведены в табл. 69. В этой же таблице дан состав итальянского препарата силикрола. Анализ полученных данных свидетельствует о значительных изменениях, происходящих с бентонитовыми глинами в процессе активации. В активированных образцах бентонитов с ростом параметров активации повышается содержание кремнезема, причем часть его переходит в свободное аморфное состояние. Наряду с этим наблюдается уменьшение содержания окислов алюминия, железа и других компонентов, входящих в состав бентонита. Химический состав силикрола хотя и близок к химическому составу активированных образцов Биклянского месторождения, однако имеет некоторые различия: низкое содержание алюминия при довольно высоком содержании железа. Обращает внимание повышенное содержание свободного кремнезема, что свидетельствует о глубокой, чрезвычайно жесткой обработке данного бентонита, в ряде случаев оказывающей отрицательное влияние на его свойства.

## Исследования по очистке модификатора полиэтиленгликоля-35 (ПЭГ)

Впервые в Советском Союзе освоен в промышленном масштабе Казанским заводом органического синтеза выпуск полиэтиленгликоля-35. Полиэтиленгликоль-35 имеет большое значение для повышения качества вискозного корда, в текстильной и некоторых других отраслях промышленности.

Для окисления примесей, накапливающихся в процессе оксиэтилирования полиэтиленгликоля-35, последний обрабатывается 30%-ной перекисью водорода; для удаления продуктов распада адсорбцией применяется силикрод, который, как это видно из данных табл. 69, по химическому составу представляет собой бентонит, активированный серной кислотой. Степень очистки полиэтиленгликоля-35 контролируется по содержанию альдегидов, железа, воды, кислотному числу и, наконец, по перманганатному числу. Для определения последнего ведется отсчет времени в секундах, в течение которого цвет прилитого к полиэтиленгликолю-35 0,1 N раствора перманганата сравнивается с цветом эталона. Чем больше абсолютное значение перманганатного числа, тем выше качество получаемого продукта. Исследования были проведены по определению степени очистки полиэтиленгликоля-35 в зависимости от обработки активированными в различных условиях бентонитами. Результаты опытов сведены в табл. 70. Для сравнения приведен силикрод.

Таблица 70

**Изменение свойств ПЭГ-35 при обработке биклянским бентонитом, активированным серной кислотой при различных режимах**

| Условия активации |                         |                   | Перманганатное число, сек | Кислотное число, мг-КОН/г | рН 1%-ного раствора | Альдегиды, % | Вода, % |
|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------|--------------|---------|
| время, ч          | концентрация кислоты, % | расход кислоты, % |                           |                           |                     |              |         |
| 0                 | 0                       | 0                 | —                         | —                         | —                   | —            | —       |
| 1                 | 25                      | 50                | 960                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 3                 | 25                      | 50                | 900                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 50                | 710                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 12                | 25                      | 50                | 1350                      | 0,0653                    | 3,21                | 0,213        | 52      |
| 6                 | 5                       | 50                | 975                       | 0,0682                    | 2,84                | 0,139        | 54      |
| 6                 | 10                      | 50                | 960                       | 0,0717                    | 2,82                | 0,173        | 52      |
| 6                 | 15                      | 50                | 840                       | 0,0733                    | 2,83                | 0,112        | 52      |
| 6                 | 20                      | 50                | 750                       | 0,0738                    | 2,88                | 0,088        | 48      |
| 6                 | 25                      | 50                | 710                       | 0,0728                    | 2,84                | 0,094        | 50      |
| 6                 | 30                      | 50                | 910                       | 0,0603                    | 2,90                | 0,129        | 50      |
| 6                 | 25                      | 30                | 540                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 40                | 660                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 50                | 720                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 60                | 780                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 70                | 800                       | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 80                | 1040                      | —                         | —                   | —            | —       |
| 6                 | 25                      | 90                | 1140                      | —                         | —                   | —            | —       |
| Силикрод          | —                       | —                 | 660                       | —                         | —                   | —            | —       |

Примечание. Расход глины составлял 1% от веса ПЭГ-35.

Из данных таблицы следует, что перманганатные числа, а также другие показатели степени очистки выше при обработке активированными глинами Биклянского месторождения, чем силикродом. Активация бентонитов даже наиболее мягкая в сильной степени повышает их активность в отношении перманганатного числа. Однако более глубокое воздействие кислоты вызывает падение активности и лишь очень

Таблица 71

## Сравнительная характеристика адсорбентов, примененных для очистки ПЭГ-35

| Характеристика ПЭГ-35   | Анализ исходной окиси этилена  | Адсорбент                          | Перманганатное число, сек | Кислотное число, $\frac{мг \cdot КОН}{г}$ | Содержание железа, % | Содержание воды, % |
|-------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------------------|---|----------------------|--------------------|
| Очищенный в лаборатории | Ацетальдегид 0,06 %            | Силикрод                           | 900                       | 0,0850                                    | 0,00008              | 60,5               |
|                         | Кислотное число 0,001 мг·КОН/г | Курцевский бентонит активированный | 1000                      | 0,0953                                    | 0,001                | 60,0               |
|                         |                                | Биклянский бентонит активированный | 1200                      | 0,0835                                    | 0,001                | 59,5               |
|                         |                                | Биклянский бентонит естественный   | —                         | —   | —                    | —                  |
| Очищенный в цехе        | Ацетальдегид 0,06 %            | Силикрод                           | 950                       | 0,0700                                    | 0,00008              | 61,5               |
|                         | Кислотное число 0,001 мг·КОН/г | Курцевский бентонит активированный | 1000                      | 0,0580                                    | 0,00001              | 60,0               |
|                         |                                | Биклянский бентонит активированный | 1000                      | 0,0580                                    | 0,00005              | 61,0               |
|                         |                                | Биклянский бентонит естественный   | 0                         | 0,0310                                    | 0,020                | 60,0               |
| Очищенный в лаборатории | Ацетальдегид 0,15 %            | Силикрод                           | 1050                      | 0,0901                                    | 0,00005              | 59,5               |
|                         | Кислотное число 0,001 мг·КОН/г | Курцовский бентонит активированный | 900                       | 0,1014                                    | 0,0011               | 60,0               |
|                         |                                | Биклянский бентонит активированный | 1000                      | 0,0803                                    | 0,00005              | 60,0               |
|                         |                                | Биклянский бентонит естественный   | 0                         | 0,0290                                    | 0,012                | 60,0               |

Примечание. Расход глины составлял 1 % от веса ПЭГ-35.

глубокая активация (в наших условиях — продолжительность процесса 12 ч, либо концентрация кислоты 30%, либо расход ее 80%) характеризуется резким скачком активности. Наиболее закономерно изменение активности в отношении перманганатного числа в зависимости от расхода кислоты при активации. Активность бентонитов в отношении извлечения альдегидов повышается с ростом концентрации активирющей кислоты до 20%, после чего падает.

Из полученных данных можно сделать следующий вывод: активация бентонитов при применении последних в качестве адсорбентов для очистки полиэтиленгликоля-35 должна вестись в строго определенных оптимальных для данного процесса условиях. Отклонение от них может снизить (в некоторых случаях вдвое) активность бентонита в отношении очистки полиэтиленгликоля-35. Очевидно, активацией в неоптимальных условиях объясняется низкая активность силикрола. В табл. 71 дана сравнительная характеристика различных адсорбентов.

Как следует из данных табл. 71, качество получаемого продукта наиболее высокое при очистке биклянским активированным продуктом. Производственные испытания, проведенные на Казанском заводе Оргсинтез, подтвердили его высокие адсорбционные свойства. Из сказанного следует:

1. Кислотная активация в значительной степени обуславливает активность бентонитовых глин в процессе очистки ими полиэтиленгликоля-35.

2. Образцы бентонитовой глины Биклянского месторождения обладают более высокими адсорбционными свойствами при очистке полиэтиленгликоля-35, чем силикрод и курцовская активированная глина.

#### ПРИМЕНЕНИЕ БЕНТОНИТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Республики Средней Азии, в частности Узбекистан, располагают многочисленными месторождениями бентонитовых глин, представляющими ценное сырье для производства силикатных материалов и изделий. Бентонитовые глины легкоплавки, перед плавлением вспучиваются, при дегидратации повышают реакционную способность. Эти и другие свойства позволяют применять их в виде добавок к лёссовым породам при производстве керамических строительных материалов.

Как известно, в условиях Средней Азии строительный кирпич изготавливается из лёссовых пород, существенно отличающихся от глин по минеральному составу. Температура их плавления 1150—1190°, процесс интенсивного спекания начинается при температуре на 20—30° ниже температуры плавления. При обжиге лёссового кирпича в производственных печах перепад температуры по сечению печи достигает 100—150°, а поэтому в целях предотвращения пережога обжиг кирпича производится при температуре 1050°. При этом на отдельных участках печи температура будет 950—1130°. Кирпич, прошедший обжиг при температурах ниже 1000—1050°, обладает заниженными техническими свойствами, так как реакции между природными минералами, имеющимися в лёссовых породах, при этих температурах будут протекать лишь в начальной стадии и к существенным фазовым превращениям, улучшающим технические свойства кирпича, привести не смогут. Поэтому кирпичные заводы Средней Азии выпускают в основном продукцию марок 50—75, т. е. с заниженной механической прочностью и недостаточной морозо- и атмосфероустойчивостью. Снижение температуры интенсивного спекания лёссовой породы или расширение интервала спекания лёссового кирпича позволило бы интенсифицировать реакции минералообразования, протекающие в нем в производственных печах. В диаграмме состояния системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  имеется нон-

вариантная точка 21 (эвтектика), отвечающая составу (в %): 23,3 CaO, 14,7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 62,0 SiO<sub>2</sub> с температурой плавления 1170° (Куколев, 1966). Соотношение окислов в лёссовых породах большинства месторождений близко к составу точки 21 тройной диаграммы. В ташкентском лёссе по количеству CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, согласно проведенным расчетам, при 1170° образуется 54% расплава, отвечающего составу точки 21 тройной диаграммы, что вполне достаточно для полной деформации изделий. При наличии других окислов, особенно щелочных, входящих в состав полевых шпатов и менее кремнеземистых алюмосиликатов, вполне объяснимо полное расплавление ташкентского лёсса к  $t^{\circ} = 1180^{\circ}$ . Изменение соотношения составляющих лёссовую породу окислов в сторону уменьшения количества легкоплавкой эвтектики должно привести к повышению температуры плавления лёссовой породы, что обеспечит возможность обжига изделий при температуре, обеспечивающей их спекание без деформаций, т. е. брака производства. В табл. 72 приведены составы опытных масс с указанием количества жидкой фазы, образующейся в зависимости от количества и соотношения SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO при температурах образования эвтектической смеси в тройной системе CaO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. Данные получены расчетным путем.

Таблица 72

**Изменение количества жидкой фазы при эвтектических температурах в зависимости от соотношения CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> в опытных массах**

| Состав массы, % |                    | Состав окислов, % |                                |                  | Содержание жидкой фазы по количеству CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , % |           |
|-----------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|---|-----------|
| лёсс            | келесский бентонит | CaO               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | при 1170°   | при 1345° |
|                 |                    |                   |                                |                  | 100   |           |
| 50              | 50                 | 9,3               | 19,1                           | 71,7             | —   | 94,9      |
| 70              | 30                 | 12,0              | 17,6                           | 70,4             | 39,9  | —         |
| 90              | 10                 | 15,6              | 15,8                           | 68,6             | 49,9  | —         |

Из приведенных данных табл. 72 видно, что добавка бентонитов, содержащих незначительное количество легкоплавких примесей, может значительно повысить температуру плавления лёссовых пород и таким образом расширить интервал их спекания. Исходя из этих предположений было изучено влияние добавок бентонитов на свойства формовочных масс на основе лёссовых пород, а также на другие технологические свойства сформованных образцов, как до, так и после обжига при различных температурах.

В таблицах 73, 74, 75 приводятся химический и гранулометрический состав лёссовых пород и бентонитов, а также некоторые технологические свойства этих пород. Келесский и дарбазинский бентониты состоят из монтмориллонита с редкими зернами алевритовых частиц полевого шпата, кварца, листочков мусковита, глауконита и опала. В табл. 75 показано также влияние добавок бентонитов на технологические и физико-механические свойства лёссовых пород. Эти свойства, как следует из данных таблицы, существенно улучшаются при добавках. На рис. 61 приведены изменения пластической прочности ( $P$ ) опытных формовочных масс в зависимости от их влажности. Определения пластической прочности проводились на коническом пластометре П. А. Ребиндера. Как видно из рисунка, введение 10, 15 и 20% бентонита расширяет интервал рабочего водозатворения формовочной массы на 3—5%. При этом предельное напряжение сдвига формовочных масс меняется незначительно. Улучшение пластичности и других

Химический состав исходных проб сырья (в % на абсолютно сухое вещество)

| Проба                        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO  | K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | CO <sub>2</sub> | П.п.п. | Гигроскопическая влага | Сумма |
|------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|------------------------------------|-----------------|-----------------|--------|------------------------|-------|
| Дарбазинский бентонит . . .  | 57,00            | 17,40                          | 5,20                           | —                | 2,34  | 2,04 | 3,19                               | 2,54            | —               | 9,80   | —                      | 99,51 |
| Келесский „ . . .            | 58,40            | 18,00                          | 5,60                           | —                | 1,42  | 3,52 | 4,00                               | 0,34            | —               | 8,40   | —                      | 99,68 |
| Каттакурганский „ . . .      | 54,04            | 16,6                           | 5,20                           | —                | 1,81  | 2,94 | 3,71                               | —               | 0,89            | 16,01  | —                      | 98,31 |
| Ходжейлинский „ . . .        | 55,06            | 15,9                           | 3,7                            | —                | 9,0   | 1,3  | 3,34                               | 0,3             | —               | 11,4   | —                      | 99,55 |
| Среднеазиатские лёссы . . .  | 36,64            | 7—18                           | 2—5                            | —                | 5—25  | 1—10 | до 5                               | 0—2             | 6—14            | 9—22   | —                      | —     |
| Самаркандский лёсс . . . . . | 52,56            | 10,46                          | 3,73                           | 0,54             | 12,25 | 3,00 | 3,80                               | 0,15            | 9,68            | 13,46  | 1,23                   | 99,80 |

Примечание. Анализы выполнены К. Г. Дегтяревой на кафедре технологии силикатов Ташкентского политехнического института.

Гранулометрический состав исходных проб сырья (мм)

| Проба                                     | >0,25   | 0,25—0,10 | 0,10—0,05 | 0,05—0,01 | 0,01—0,005 | 0,005—0,001 | <0,001   | Сумма, % |
|---|---------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|----------|----------|
| Дарбазинский бентонит . . . . .           | 0,2     | 0,6       | 1,6       | 9,5       | 41,6       | 46,5        |          | 100      |
| Келесский бентонит . . . . .              | 0,13    | 0,21      | 9,49      | 2,86      | 40,61      | 17,17       | 29,53    | 100      |
| Среднеазиатские лёссовые породы . . . . . | 0,1—3,0 | 0,2—7,0   | 0,2—26,0  | 5,0—42,4  | 16,3—50,2  | 3,2—16,0    | 2,2—10,9 |          |

Примечание. Анализы выполнены М. К. Кучкаровой на кафедре технологии силикатов Ташкентского политехнического института.

Технологические свойства исходных сырьевых материалов и некоторых смесей из лёссовых пород и бентонитов

| Проба  | Влажность<br>формовоч-<br>ной массы,<br>% | Пластич-<br>ность по<br>Аттербергу | Воздушная,<br>усадка, % | Предел прочности<br>необожженных образцов,<br>кг/см <sup>2</sup><br>при |                |                 | Темпера-<br>тура<br>плавления,<br>°С | Темпера-<br>тура<br>обжига,<br>°С     | Усадка общая,<br>%    | Водопогло-<br>щение, % | Предел прочности<br>обожженных образцов,<br>кг/см <sup>2</sup><br>при |                |                 |
|--|---|------------------------------------|-------------------------|---|----------------|-----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------|---|----------------|-----------------|
|  |   |                                    |                         | $\sigma_{сж}$   | $\sigma_{изг}$ | $\sigma_{разр}$ |                                      |                                       |                       |                        | $\sigma_{сж}$   | $\sigma_{изг}$ | $\sigma_{разр}$ |
| Дарбазинский бентонит                                | 30,10                                     | 36,0                               | 12,2                    | 32,8  | 8,0            | 17,4            | 1180                                 | 950                                   | 13,3                  | 9,8                    | 294,5   | 161,8          | 70,6            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1000                                  |                       | 16,0                   | —   | —              | —               |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1050                                  | Образцы<br>вспучились | 14,4                   | 67,0  | 85,0           | 32,4            |
| Келесский бентонит                                   | 34,0                                      | 9,1 <sup>2</sup>                   | 15,5                    | Образцы после суш-<br>ки имели много<br>трещин                          |                |                 | 1190                                 | После обжигов образцы деформировались |                       |                        |   |                |                 |
| Ташкентский лёсс                                     | 20,5                                      | 16,0                               | 5,3                     | 35,0  | 28,6           | 8,45            | 1155                                 | 950                                   | 5,0                   | 23,0                   | 145,7   | 89,8           | 24,4            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1000                                  | 3,5                   | 22,8                   | 172,1   | 87,6           | 32,8            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1050                                  | 3,8                   | 23,1                   | 182,9   | 83,5           | 37,6            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1100                                  | 6,8                   | 17,7                   | 565,8   | 193,1          | 56,8            |
| Ташкентский лёсс 80%, Дарба-<br>зинский бентонит 20% | 23,0                                      | 28,9                               | 8,1                     | 45,7  | 47,2           | 11,5            | —                                    | 950                                   | 8,0                   | 20,8                   | 211,8   | 142,4          | 34,0            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1000                                  | 8,37                  | 20,7                   | 310,3   | 167,2          | 42,0            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1050                                  | 8,27                  | 19,9                   | 291,6   | 154,8          | 46,4            |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1100                                  | 12,49                 | 7,4                    | 919,5   | 321,3          | 76,8            |
| Келесский лёсс 80%, келесский<br>бентонит 20%        | 27,8                                      | 5,2 <sup>2</sup>                   | 7,5                     | 116,6   | —              | —               | —                                    | 950                                   | —                     | 21,9                   | 355   | —              | —               |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1000                                  | —                     | 22,1                   | 385   | —              | —               |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1050                                  | 14,8                  | 20,9                   | 583   | 21,1           | 62,0            |
| Келесский лёсс 80%, дарбазин-<br>ский бентонит 20%   | 27,7                                      | 6,85 <sup>2</sup>                  | 7,0                     | 118,1   | —              | —               | —                                    | 950                                   | —                     | 21,0                   | 303   | —              | —               |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1000                                  | —                     | 22,2                   | 411   | —              | —               |
|  |   |                                    |                         |   |                |                 |                                      | 1050                                  | 7,1                   | 21,8                   | 467   | 18,7           | 70,0            |

Примечания. 1. Испытания проводились на кафедре технологии силикатов Ташкентского политехнического института при участии Н. Н. Нормухамедова и Л. М. Ботвиной.  
2. По П. А. Земятченскому (1935).

свойств опытных формовочных масс позволяет формировать изделия сложной конфигурации, например, пустотелые блоки и кирпичи, которые в производственных условиях не удается формировать из лёссовых пород. Улучшение формовочных свойств опытных масс позволяет уменьшить брак производства при формовке таких изделий, как черепица, трубы и др.

### Применение бентонитов при производстве строительного кирпича

Изучение влияния добавок бентонитовых глин на технологические свойства лёссовых пород позволило выявить оптимальные составы шихт, обеспечивающие производство высококачественного кирпича. Для бентонитовых глин (Келес, Дарбаза, Катта-Курган, Ходжейли) минимальное количество добавки, обеспечивающей существенное улучшение свойств формовочной массы и кирпича, в том числе и морозостойкости, и повышение его марки, составляет около 7—10%. На

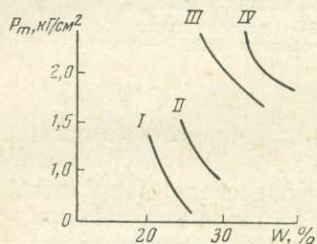


Рис. 61. Изменение пластической прочности ( $P$ ) формовочных масс по влажности:

I — лёсс; II — лёсс+10% келесского бентонита; III — лёсс+15% келесского бентонита; IV — лёсс+20% келесского бентонита

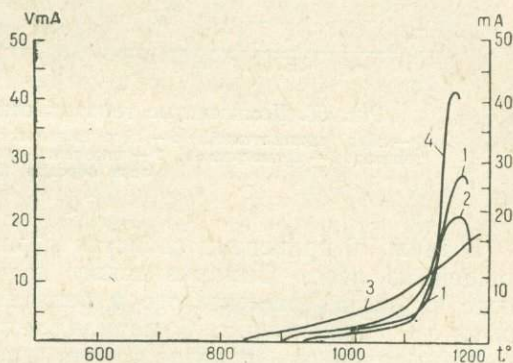


Рис. 62. Кривые изменения электропроводности лёсса

1 — лёсс ташкентский+10% келесского бентонита; 2 — лёсс+30% келесского бентонита; 3 — лёсс+50% келесского бентонита; 4 — лёсс ташкентский

рис. 62 показаны кривые изменения электропроводности лёсса при нагревании в зависимости от вида и количества добавок. Как видно, ташкентский лёсс начинает интенсивно спекаться после  $1100^{\circ}$  и плавится при  $1170^{\circ}$ . Увеличение силы тока характеризует появление жидкой фазы в образцах или их спекание. При добавках глин спекание начинается при более низких температурах, а температура плавления лёсса повышается до  $1200-1220^{\circ}$ . Причиной расширения интервала спекания лёссовой породы является снижение температуры начала спекания и повышение огнеупорности смеси. Образование жидкой фазы в смесях проходит равномерно, а не скачкообразно, как это имеет место в лёссовых породах. Это обстоятельство важно в производственных условиях.

На рис. 63 приводятся комплексные термограммы ташкентского лёсса с добавкой келесского бентонита. При сопоставлении термограммы комплексного ДТА ташкентского лёсса (рис. 63, а) и изучаемой смеси (рис. 63, б) можно заметить более равномерное протекание физико-химических процессов в смеси. Разложение кальцита и вступление окиси кальция в новые соединения начинается при более низких температурах. Кривые потери веса в интервале  $500-840^{\circ}$  имеют прямолинейный вид, усадка также происходит равномерно. Большой пик эндо-

эффекта при 840° исчезает. Экзоэффект фиксируется при 930—940° и 1020—1030°. Все это говорит о том, что процессы диссоциации кальция и последующего силикатообразования смещаются в сторону более низких температур, в связи с чем скачкообразная реакция с экзоэффектом при 880°, вызывающая разрыхление структуры, сводится к минимуму.

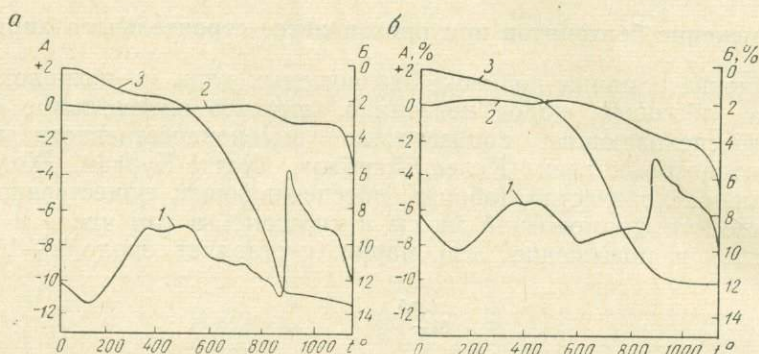


Рис. 63. Комплексные термограммы ДТА лёсса и шихты:  
а — лёсс ташкентский, б — лёсс ташкентский + 25% дарбазинского бентонита; 1 — термограмма, 2 — изменение длины образца (А), 3 — потеря веса образца (В)

В табл. 76 приведены свойства кирпича, полученного из шихты, состоящей из лёсса Самаркандского и бентонита Каттакурганского, а также из лёсса Ташкентского и бентонита Келесского месторождений. Опыты на Ташкентском, Самаркандском и Ходжейлинском кирпичных заводоуправлениях показали, что добавка 10% бентонитовых глин обеспечивает повышение механической прочности лёссового кирпича на одну марку. Кирпич при этом становится морозостойким. Расходы,

Таблица 76

Влияние добавок бентонитов на свойства лёссового кирпича

| Состав сырьевой шихты                                     | Предел прочности при сжатии, кг/см <sup>2</sup> |           | Водопоглощение, % |           | Морозостойкость изделий, обожженных при 1020—1040°                 |         | Требования ГОСТ 530—54 |   |
|---|---|-----------|-------------------|-----------|--|---------|------------------------|---|
|   | Температура обжига, °С                          |           |                   |           | Фактические числа циклов замораживания и оттаивания без разрушения |         |                        |   |
|   | Сырец   |           |                   |           |  |         |                        |   |
|   | 920—950   | 1020—1040 | 920—950           | 1020—1040 | максимум   | минимум |                        |   |
| Лёсс заводской 100% (самаркандский) . . .                 | 18,5  | 53        | 65                | 25,88     | 26,14  | 36      | 1                      | Кирпич должен выдержать 15 циклов попеременного замораживания при -15° и оттаивания без видимых изменений |
| Лёсс заводской 90% Бентонит каттакурганский 10% . . . . . | 24,2  | 63        | 78                | 24,06     | 24,28  | 36      | 36                     |   |
| Лёсс заводской 100% (ташкентский) . . . . .               | 15,2  | 50        | 75                | 28,10     | 28,46  | 18      | 11                     |   |
| Лёсс заводской 90% Бентонит келесский 10%                 | 21,5  | 105       | 104               | 26,60     | 25,90  | 36      | 18                     |   |

Примечание. Опыты проведены в Самаркандском кирпичном заводоуправлении № 17, Ташкентском № 5 при участии главных инженеров У. С. Умарова, А. М. Зулунова. Результаты закированы.

необходимые для перевода завода на выпуск кирпича из шихты с добавкой бентонита, окупаются в течение одного года, после чего завод начинает работать с прибылью.

### Производство пустотелого кирпича и блоков

Малая пластичность и недостаточная формовочная способность лёссовой породы не смогли обеспечить выпуск указанной продукции на Ялангачском заводе пустотелого кирпича (в 1965 г. переведен на производство обычного кирпича). Заводские опыты, проведенные в бывшей I группе кирпичных заводов в Ташкенте по получению пустотелого кирпича и блоков из ташкентского лёсса с добавкой 20% дарбазинского бентонита, показали хорошее качество продукции. Так, блоки, обожженные при 950—1000°, размером 250×142×250 мм с объемным весом 1,04, 1,06 и 1,20 имели предел прочности при сжатии в направлении пустот соответственно 111, 269,8 и 136 кг/см<sup>2</sup>, а перпендикулярно направлению пустот — соответственно 110,2, 171,1 и 117 кг/см<sup>2</sup>. Водопоглощение образцов составляло 18%. Образцы выдержали пятнадцатикратное замораживание при —15° с последующим оттаиванием без повреждений и потери веса. В актах заводских опытов отмечается, что полученная продукция отвечает всем требованиям действующих ТУ на пустотелый кирпич и блоки. Пустотность составляет до 34%, объемный вес изделий — от 1,04 до 1,2 кг/м<sup>3</sup>. Ориентировочный экономический расчет показывает экономическую выгодность и целесообразность производства пустотелого кирпича с применением 20—25% добавок бентонитовой глины. Расходы по реконструкции завода окупаются в течение 1—2 лет.

### Производство тонкостенной морозостойкой черепицы

Опыты, проведенные на Ташкентском и Янгиюльском кирпично-черепичных заводууправлениях, показали возможность производства тонкостенной морозостойкой черепицы при сухом способе введения 20% молотой добавки бентонита. По актам заводских опытов вес полученной черепицы равен 1,7—2,0 кг вместо 3,3—3,5 кг, толщина черепицы 9—12 мм вместо 20—21 мм, водопоглощение 20,2% вместо 25,7%. По механической прочности и морозостойкости тонкостенная черепица, полученная в заводских условиях, отвечает требованиям действующего ГОСТ 1808—54: выдерживает 72—80 кг на излом, более 25 циклов замораживания, выполненных в морозильной установке. Была изучена зависимость модуля упругости черепка различного состава от температуры обжига, причем значение модуля упругости у образцов с добавками бентонитов выше и они более морозостойки, чем у образцов лёссовых. Установлено также, что между коэффициентами насыщения и морозостойкостью образцов с добавками глинистых пород обнаружена обратная зависимость. В лёссовых образцах этого не наблюдается. Далее установлено, что при кипячении образцов в насыщенном растворе сернокислого натрия в течение 4 ч не разрушаются лишь морозостойкие образцы. Ориентировочный экономический расчет показывает целесообразность добавки бентонита при производстве черепицы. Расходы по реконструкции завода окупаются в течение 1—2 лет.

### Изучение фазовых превращений, протекающих при обжиге лёссов с добавками бентонитов

Изучению подвергались смеси, обожженные при температурах 750—1100° с интервалом в 50°. Исследование минерального состава смесей под микроскопом в препаратах с применением иммерсии и в шлифах показало, что минералы, входящие в состав смеси, по мере

повышения температуры обжига претерпевают резкие изменения. Новообразования наблюдаются в основном в зернах полевого шпата, кварца, листочках мусковита и биотита и являются цементирующей массой. Бесцветные новообразования представлены  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Новообразования, окрашенные в желтые тона, являются ферритами кальция, очевидно  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Рентгенофазовый анализ келесского лёсса показал образование значительного количества моноалюмината кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  при  $750\text{--}800^\circ$ , содержание которого уменьшается до незначительных количеств после обжигов при температуре  $1000\text{--}1050^\circ$ . При  $750^\circ$  образуется большое количество  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Кроме того, этот метод фиксирует образование  $\beta\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , наибольшее количество которого наблюдается при температуре  $1000\text{--}1050^\circ$ . В температурном интервале  $900\text{--}1050^\circ$  видны линии, характерные для аккерманита, галенита, двухкальциевого феррита и пятикальциевого триалюмината. При температуре  $850^\circ$  появляются линии, характерные для анортита, максимальное количество которого наблюдается при  $1050\text{--}1100^\circ$ . В смеси с содержанием 80% лёсса и 20% келесского бентонита после обжигов известь уже не имеет ярко выраженных пиков, как это бывает у природного лёсса. При  $850^\circ$  резко увеличиваются количества метасиликата кальция, анортита, пятикальциевого трехалюмината, а при  $950^\circ$  наблюдается увеличение линий, характерных для  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . При температуре  $1000^\circ$  увеличиваются пики  $\beta\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и резко уменьшаются пики, характерные для галенита и аккерманита. При  $1050^\circ$  наблюдается увеличение анортита, снижение интенсивности пиков  $5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а также резко уменьшены пики моноалюмината.

Таким образом, изучение фазовых превращений, протекающих при обжиге лёссовых пород и смесей из лёссов с добавками различных количеств монтмориллонитовых глин при температурах обжига  $750, 800, 900, 1000, 1050, 1100^\circ$ , методами комплексного ДТА, петрографического и рентгенографического анализов, показало, что при этом происходит снижение температуры разложения карбонатов, и этот процесс заканчивается при температурах  $850\text{--}900^\circ$ . Количество свободной извести в смеси существенно снижается до окончания разложения карбонатов и при  $900^\circ$  в обожженной смеси свободная известь не обнаруживается. Образование моноалюмината кальция  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ,  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  и процессы спекания происходят более интенсивно и при более низких температурах, чем в лёссовых породах, меняются и усадочные явления. При  $750\text{--}800^\circ$  заметно увеличение анортита  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ . При  $900^\circ$  наблюдается дальнейшее увеличение  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , появление галенита  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , аккерманита  $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , феррита кальция  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , при  $1000^\circ$  увеличение  $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  волластонита  $\beta\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , резкое уменьшение моноалюмината кальция  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ . При дальнейшем повышении температуры до  $1050^\circ$  сохраняется в большом количестве волластонит, заметно уменьшаются аккерманит, галенит, увеличиваются анортит и феррит кальция. Следует отметить, что сопоставление фазового состава обожженных лёссовых пород и шихт с добавкой монтмориллонитовой глины показывает значительную разницу в количестве новообразований. При добавках глин новообразований значительно больше, причем они в основном наблюдаются на поверхности зерен полевого шпата, кварца, листочках мусковита, биотита и представляют собой связующую массу, которая в количественном отношении увеличивается по мере повышения температуры обжига. Размеры зерен их равны  $3\text{--}5$  мк, реже 6 мк.

Из сказанного следует:

1. При добавке к лёссовой породе монтмориллонитовых глин в количестве  $10\text{--}20\%$  снижается температура разложения карбоната каль-

ция и образования новых соединений, т. е. снижается температура спекания шихты. Одновременно происходит повышение ее огнеупорности. Оба процесса приводят к расширению интервала спекания лёссовых пород.

2. Опытами на Ташкентском 5-ом, Самаркандском 17-ом, Ходжейлинском № 19 кирпичных заводууправлениях (КЗУ) установлено, что добавка к лёссовым породам 7—10% бентонитовой глины Келесского, Дарбазинского, Каттакурганского, Ходжейлинского месторождений обеспечивает повышение механической прочности лёссового кирпича на одну марку. Кирпич при этом становится морозостойким.

3. Опытами на Ташкентском КЗУ № 1 установлено, что добавка к лёссовой породе 20—25% бентонитовой глины Дарбазинского месторождения обеспечивает получение пустотелого кирпича и блоков с объемным весом 1,04—1,2, отвечающих всем требованиям ТУ на этот вид продукции.

4. Опытами на Янгиюльском кирпично-черепичном заводууправлении № 8 установлено, что при добавлении к лёссовой породе 20—25% бентонитовой глины Келесского месторождения обеспечивается получение тонкостенной морозостойкой черепицы, отвечающей всем требованиям действующего ГОСТ 1808—54.

5. Экономические расчеты, проведенные с целью выяснения целесообразности и экономической эффективности введения добавок при производстве строительного кирпича, пустотелых блоков и пустотелого кирпича, а также тонкостенной морозостойкой черепицы показали, что расходы, необходимые для перевода кирпичных и черепичных заводов на выпуск указанных видов продукции, окупаются за 1—2 года, после чего завод начинает работать с прибылью.

#### О СОСТОЯНИИ И ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМЗИТА

Сырьем для производства керамзита служат легкоплавкие глинистые породы, обладающие способностью вспучиваться при обжиге. К ним относятся: глинистые сланцы, аргиллиты, глина и суглинки, представляющие собой механическую смесь глинистых и других минералов, характеризующиеся различной степенью дисперсности, пластичности и влажности. Содержание важнейших окислов в сырье ориентировочно составляет (в %):  $\text{SiO}_2$  50—60;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10—25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3,5—10;  $\text{CaO}$  — до 3;  $\text{MgO}$  — до 4;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  3,5—5; свободного  $\text{SiO}_2$  — до 25; частиц размером меньше 0,005 мм — не меньше 20. Желательно присутствие тонкодисперсной органической примеси в количестве 1—2%.

Глинистое сырье различных месторождений, используемое для производства керамзита, обладает различной вспучиваемостью. Это определяет выпуск керамзита с объемным весом, изменяющимся от 250 до 800 кг/м<sup>3</sup>.

В 1968 г. керамзит в СССР производился на 120 предприятиях, которые размещены неравномерно. Большинство керамзитовых заводов сосредоточено в Центральном районе европейской части СССР и в Поволжье, что в какой-то степени отражает положение дел с наличием разведанных запасов сырья. В течение последних трех лет ежегодный прирост производства керамзита составил около 1 млн. м<sup>3</sup>.

Исследования показали, что бентонитовые и бентонитоподобные глины, широко распространенные среди мезо-кайнозойских отложений Поволжья, Украины, Туркмении и Казахстана, являются хорошим сырьем для производства керамзита (Шустер, Суханов, 1966; Кирсанов, Толмачева, 1966). В течение последних трех лет ежегодный прирост производства керамзита составил около 1,1 млн. м<sup>3</sup>. В 1970 г. было выпущено 11,5 млн. м<sup>3</sup>. Мощности керамзитовых заводов приведены в табл. 77.

Перечень керамзитовых заводов, работающих и проектируемых к строительству на базе бентонитовых и бентонитоподобных глин

| Предприятие  | Месторождение, на котором базируется производство | Тип глины                | Проектная мощность, тыс. м <sup>3</sup> /год | Фактическая мощность, тыс. м <sup>3</sup> /год | Марка керамзита |
|--|---|--------------------------|--|--|-----------------|
| <i>Действующие заводы</i>  |   |                          |  |  |                 |
| Цех Казанского комбината железобетонных изделий                              | Тарн-Варское и Верхне-Нурлатское ТАССР            | Бентонитовая формовочная | 100,0  | 80,3   | 300             |
| Безьянский опытный завод НИИКерамзита  | Смышляевское Куйбышевской обл.                    | То же                    | 100,0  | 103,7  | 300             |
| Зубчаниновский завод ЖБИ-1 треста „Железобетон“                              | То же   | „ „                      | 200,0  | 171,7  | 300             |
| Цех Ульяновского комбината стройматериалов                                   | Сельдинское Ульяновской обл.                      | Бентонитоподобная        | 50,0   | 81,3   | 400—500         |
| Цех Чимкентского комбината асбесто-цементных конструкций                     | Дарбазинское Казахской ССР                        | То же                    | 120,0  | 126,8  | 500             |
| Цех Чирчикского комбината стройматериалов и конструкций Ташкентской области  | То же   | „ „                      | 105,0  | 139,2  | 550             |
| Цех Ташкентского комбината стройматериалов                                   | „ „   | „ „                      | 30,0   | 30,0   | —               |
| Цех Ташкентского завода ЖБИ  | „ „   | „ „                      | 150,0  | 86,6   | 500             |
| Алма-Атинский завод  | „ „   | „ „                      | 200,0  | 47,2   | 600             |
| Цех Алма-Атинского кирпичного завода № 1                                     | „ „   | „ „                      | 30,0   | 18,6   | 500             |
| Цех Алма-Атинского завода ЖБИиК, сел. Покровка Алма-Атинской области         | „ „   | „ „                      | 25,0   | 15,0   | —               |
| Цех Нижнекамского завода бетонных конструкций и изделий Самаркандский завод  | Бикляное Татарской АССР                           | Бентонитовая формовочная | 100,0  | 80,0   | 350             |
|  | Катта-Курганское Узбекской ССР                    | Бентонитовая             |  |  |                 |
| <i>Проектируемые заводы</i>  |   |                          |  |  |                 |
| Куйбышевский завод по производству керамзитового песка в печах кипящего слоя | Смышляевское Куйбышевской обл.                    | Бентонитовая формовочная | 200  | —  | —               |
| Ашхабадский завод  | Ашхабадское (Бахарденское Туркменской ССР)        | Бентонитоподобная        | 100<br>200                                   | —  | —               |
| Цех Ульяновского завода ЖБИ  | Сельдинское Ульяновской области                   | Бентонитоподобная        | 100  | —  | —               |
| Альметьевский завод  | Бикляное Татарской АССР                           | Бентонитовая формовочная | 100  | —  | —               |
| Самаркандский завод  | Катта-Курганское Узбекской ССР                    | Бентонитовая             | 200  | —  | 500             |
| Альметьевский завод  | Бикляное Татарской АССР                           | Бентонитовая             | 100  | —  | 400             |

Химический состав бентонитовых и бентонитоподобных глин, используемых для производства керамзита (%)

| Месторождения                                    | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO       | TiO <sub>2</sub> | CaO       | MgO       | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | П.п.п.     |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|------------------|-----------|-----------|------------------|-------------------|-----------------|------------|
| Верхне-Нурлатское (Татарской АССР)               | 55,92—56,77      | 20,27—21,30                    | 7,76—8,55                      | —         | —                | 1,34—1,62 | 2,66—2,88 | 1,01—2,08        | 0,47—0,55         | 0,09—0,28       | 8,49—8,66  |
| Смышляевское (Куйбышевской обл.)                 | 53,65—60,18      | 18,69—19,95                    | 6,15—8,77                      | 0,82—3,50 | 0,17—0,57        | 0,07—3,06 | 2,67—4,16 | 1,09—2,33        | 0,0—1,77          | 0,02—1,45       | 8,32—11,52 |
| Бикляное (Татарской АССР) . . . .                | 51,0—57,85       | 21,62—22,48                    | 5,25—8,50                      | —         | 0,74—0,77        | 0,84—2,27 | 1,80—2,96 | 1,47—2,03        | 0,59—1,05         | 0,34—0,77       | 9,27—14,3  |
| Сельдинское (Ульяновской обл.) . .               | 55,21—61,36      | 17,53—21,55                    | 6,04—7,89                      | —         | 0,21—0,40        | 0,59—1,45 | 0,28—1,86 | 2,22—2,95        | 1,70—2,03         | 0,18—2,87       | 6,35—7,65  |
| Дарбазинское (Южно-Казахстанской обл.) . . . . . | 53,16            | 12,7—16,2                      | 5,1—7,8                        | 0,14—0,27 | 0,75—1,25        | 1,0—1,87  | 0,27—3,37 | 1,6              | 3,02              | 0,5—0,94        | 0,46—2,81  |
| Келесское (Казахской ССР) . . . . .              | 54,76—56,44      | 15,16—18,34                    | 4,83—5,05                      | 0,5—0,7   | 0,44—0,66        | 0,56—1,26 | 3,3—3,3   | —                | —                 | 0,89—2,19       | 12,16—14,0 |
| Азкамарское (Узбекской ССР) . . . . .            | 52,56—57,94      | 14,65—16,27                    | 5,24—5,91                      | 0,30—3,04 | —                | 0,30—3,04 | 2,18—2,03 | 5,98             | 4,36              | 1,63—2,17       | 12,35—13,1 |
| Ашхабадское — Бахарденское (Туркменская ССР) . . | 53,28            | 18,45                          | 5,46                           | 0,86      | 0,55             | 1,4       | 2,6       | —                | —                 | 1,57            | 11,72      |

В настоящее время на бентонитовых глинах работает 14 заводов общей мощностью 1510 тыс. м<sup>3</sup> в год, потребляющих ежегодно свыше 870 тыс. м<sup>3</sup> сырья.

Предполагается, что потребление бентонитовых глин для производства керамзита будет непрерывно возрастать и в 1975 г. составит 2,8 млн. м<sup>3</sup>. Бентонитовые и бентонитоподобные глины, используемые для производства керамзита, большей частью отличаются неоднородностью даже в пределах одного месторождения, что видно на примере их химического состава (табл. 78).

Глины характеризуются горизонтальной тонкослоистостью, повышенной пластичностью, в различной степени уплотненностью и, как следствие этих свойств, плохой перерабатываемостью. Технология

Таблица 79

**Влияние переработки на качество керамзита из глинистого сырья Келесского месторождения**

| Переработка         | Объемный вес товарной смеси, кг/м <sup>3</sup> | Прочность, кг/см <sup>2</sup> |
|---------------------|--|-------------------------------|
| Одинарная . . . . . | 517  | 28,2                          |
| Двойная . . . . .   | 370  | 24,5                          |
| Тройная . . . . .   | 330  | 18,7                          |

производства керамзита из подобных глин должна учитывать эти особенности. Отделение подготовки полуфабриката завода, работающего на бентонитовых глинах, должно быть максимально насыщено перерабатывающим оборудованием. В этом отношении характерен пример бентонитовых глин Келесского месторождения, испытанных на опытном заводе НИИКерамзита. Глину перед обжигом пропускали один, два и три раза через вальцы грубого помола, глиномешалку и ленточ-

ный пресс, в результате чего качество керамзита неизменно улучшалось. Влияние переработки на качество керамзита представлено в табл. 79.

Керамзитовые заводы, использующие бентонитовые глины, как правило, работают с пластической подготовкой сырья. Однако большинство заводов построено без учета свойств бентонитовых глин и подготовительные отделения их недостаточно оснащены перерабатывающим оборудованием. В связи с этим они выпускают керамзитовый гравий с объемным весом выше, чем позволяет вспучиваемость сырья.

Каждое месторождение бентонитовых глин отличается индивидуальными физико-механическими свойствами, и поэтому технологические схемы предприятий должны разрабатываться с их учетом. Так, из бентонитовых глин Смышляевского месторождения получается керамзит хорошего качества при их переработке на вальцах грубого помола, глиномешалке и ленточном прессе. Для бентонитоподобной глины Дарбазинского месторождения требуется более тщательная переработка, а также установка бегунов мокрого помола. При переработке бентонитовых и бентонитоподобных глин месторождений Средней Азии рекомендуется включить в схему вальцы грубого помола, бегуны, глиномешалку и формующий агрегат.

Высокое качество бентонитовых глин как сырья для производства керамзита определяется такими свойствами, как хорошая вспучиваемость и при ее большом интервале — наличие нужного количества органических веществ, высокая дисперсность и хорошая формуемость.

Высоковспучивающиеся бентонитовые глины с карьеров Татарии и Куйбышевской области могут быть использованы как добавки, которыми можно улучшить четвертичные глины. Такой вариант может оказаться приемлемым при соответствующем технико-экономическом обосновании для организации производства керамзитового гравия в районах, не располагающих качественным сырьем. Например, в северных

районах Поволжья, Прикаспии, Удмуртской АССР, восточной части Горьковской области, Ижевске, Йошкар-Оле и др.

### О ПРИМЕНЕНИИ В МЕДИЦИНЕ ПРЕПАРАТОВ ИЗ БЕНТОНИТА АСКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Активные физико-химические свойства глины Асканского месторождения (Махарадзевский район Грузинской ССР) привлекли внимание уже давно. В прошлом это «земля для мытья головы» применялась местным населением и даже вывозилась в другие районы Грузии.

В Институте фармакохимии Академии наук Грузинской ССР под руководством академика И. Г. Кутателадзе впервые был приготовлен медицинский препарат — тонкодисперсная фракция бентонита, которая была названа «тиха-аскане». Изучение лечебных свойств этого препарата на кафедре факультетской терапии Тбилисского медицинского института под руководством академика АН Грузинской ССР А. С. Аладашвили показало благоприятное действие этого препарата при поносах различного происхождения и при усиленном скоплении газов в кишечнике.

Коллоидная масса, содержащая 7% тига-аскане и 93% воды — аскакол — прекрасная основа для приготовления лечебных мазей и эмульсий (Бостоганашвили, 1956; Глonti, 1967). Установлена возможность приготовления на такой основе мазей и сухих мазей борной кислоты, желтой окиси ртути ксероформа, дерматола, серы, цинка, сульфаниламидов (Бостоганашвили, Цагарейшвили, 1965). Разработана технология приготовления и контроля качества лекарственных препаратов из асканской глины (Бостоганашвили, Цагарейшвили, 1965; Бостоганашвили, Цагарейшвили, Георгиевский, 1965; Жакова, Цагарейшвили и Башура, 1967).

Интерес к асканской глине усилился в связи с тем, что за последние годы выявлено ее свойство повышать продуктивность сельскохозяйственных животных и птиц. Добавление к фуражу небольшого количества бентонита обуславливает заметное увеличение прироста веса (Вадачкория, 1966 и др.).

В экспериментах на собаках с изолированным по методу И. П. Павлова «малым желудочком» А. Н. Бакурадзе и Г. Я. Якобашвили (1969) показали, что бентонит при приеме внутрь вместе с пищей или за 30 мин до еды заметно усиливает отделение, кислотность и переваривающую силу желудочного сока.

В общем, фармакодинамические свойства бентонита Асканского месторождения изучены слабо. Однако имеющиеся данные говорят о том, что бентонит обладает свойствами биологически активного вещества. Это может дать возможность к расширению области его применения в медицине.

Цель наших исследований — изучить влияние препарата тонкодисперсной фракции бентонита Асканского месторождения на различные функции человеческого организма при патологии внутренних органов, выработать показания к назначению препарата и методику его лечебного применения.

Наши исследования были проведены в условиях стационара и амбулатории всего на 150 больных. Применяли препарат «тиха-аскане», приготовленный по технологии Института фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе Академии наук Грузинской ССР и препарат, приготовленный по технологии М. С. Мерабишвили в Кавказском институте минерального сырья Министерства геологии СССР. Оба препарата показали совершенно одинаковое действие на организм, а поэтому результаты рассматриваются вместе. Препарат давали внутрь, в желатино-

вых капсулах<sup>1</sup>, по 1—2 г на один прием, за 15—20 мин до еды, в течение 10—20 дней. При необходимости курс лечения повторялся несколько раз.

Прежде всего надо было изучить вопрос о возможных побочных реакциях организма после приема внутрь препарата. Для этого проводились наблюдения за всеми 150 больными. Общее состояние оценивалось на основании опроса и объективного обследования больных, что производилось в стационаре ежедневно, а в амбулаторных условиях через каждые 3—5 дней. Кроме того, на отдельных группах больных проводилось наблюдение за динамикой тех или иных лабораторных показателей.

После приема натошак 1—2 г препарата в желатиновых капсулах диспептические явления в виде чувства тяжести и распирания под ложечкой возникли у двух больных с язвой двенадцатиперстной кишки и у одного больного хроническим гастритом. Эти симптомы ликвидировались самопроизвольно в течение 30—40 мин. Ни один из остальных 147 больных не отмечал каких-либо неприятных ощущений после приема 15—30 мл 2—3%-ной суспензии или 1—2 г порошка в желатиновых капсулах и в таблеточной форме, три раза в день, до и после еды, в течение 10—20 дней. Не возникало побочных явлений и после проведения 2—3—4-го курсов лечения.

Ни разу не были отмечены какие-либо симптомы аллергических реакций или других проявлений лекарственной болезни. В течение приема бентонита у всех больных частота пульса и артериальное давление оставались без существенных изменений. Не было отмечено неблагоприятных сдвигов на электрокардиограмме.

Без существенных изменений оставались результаты лабораторных исследований — мочи, крови (свертываемость, количество холестерина, лецитина, общего белка), кала, кислотности желудка, секрета поджелудочной железы, которые проводились два раза (до и в конце курса лечения).

Для оценки функционального состояния гипофизарно-адреналовой системы у 22 больных исследована экскреция нейтральных 17-кетостероидов. Суточное выделение нейтральных 17-КС увеличилось в среднем с 8 до 11 мг. Эти сдвиги у больных хроническим гастритом следует считать благоприятными как вообще при лечении с хорошим результатом любым другим методом.

На основании проведенных клинических наблюдений и лабораторных исследований препарат тонкодисперсной фракции асканского бентонита следует считать нетоксичным и не обладающим аллергогенными свойствами. Доза 1—2 г на прием, 3 раза в день, в желатиновых капсулах или в таблетках вполне приемлема. Допустимо принимать препарат в виде 2—3%-ной суспензии. Недопустим прием внутрь препарата в виде порошка (табл. 80).

Влияние бентонита на секреторную деятельность желудка было изучено на 102 больных (см. табл. 80). У 93 был хронический гастрит или так называемые функциональные нарушения. У 9 была язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки.

Изменения в секреции и кислотности желудочного сока после однократного приема бентонита исследованы на 26 больных. Характер изменений зависел от исходного состояния секреторной функции желудка. У больных с пониженной или с нормальной кислотностью предварительный прием бентонита обуславливает повышение содержания соляной кислоты в желудочном соке ( $P < 0,01$ ). При высоком исходном уровне кислотности не было закономерных сдвигов.

<sup>1</sup> Прием в виде порошка и суспензии вызывает неприятные вкусовые ощущения.

Влияние систематического приема бентонита было исследовано на 76 больных. Они получали за 15—30 мин до еды 30 мл 2%-ной эмульсии или желатиновые капсулы с 1—2 г порошка в течение 10—15 дней. После завершения такого курса лечения и прекращения приема препарата на второй—третий день опять исследовали желудочную секрецию.

И в этой серии наблюдений характер изменений секреторной деятельности желудка зависел от исходного функционального состояния. Стимуляция секреции с повышением кислотности желудочного сока наблюдалась у большинства больных с низким или нормальным уровнем соляной кислоты ( $P < 0,01$ ). Одновременно отмечалась тенденция к нормализации патологических типов секреторного процесса. С первых же дней приема препарата улучшалось самочувствие, стихали метеоризм, диспептические и болевые ощущения, улучшался аппетит. В случаях с запором налаживалось действие кишечника, облегчался акт дефекации. Положительные сдвиги оставались и после прекращения приема препарата.

У больных с исходным гиперацидным состоянием ежедневный трехкратный прием бентонита не оказал четкого, направленного влияния на кислотность желудочного сока. Количество соляной кислоты несколько менялось то в сторону повышения, то в сторону снижения.

Влияние бентонита на внешнесекреторную функцию поджелудочной железы было исследовано на 10 больных. Содержимое двенадцатиперстной кишки добывалось дуоденальным зондом. Затем через зонд вводили стимулятор — 30 мл 0,5%-ного раствора соляной кислоты. В фракциях, добытых до и после стимуляции, определяли активность диастазы методом Вольгемута, активность трипсина методом Мета и карбонатную щелочность обратным титрованием. Затем больному назначали бентонитовый препарат в желатиновых капсулах, за 15 мин до еды в обычной дозировке на 10—20 дней. Результат приема препарата выражался в усилении внешнесекреторной функции панкреаса. В особенности это касается активности ферментов после стимуляции соляной кислотой: активность трипсина повысилась у 8 больных, а активность диастазы — у 5 больных.

До сегодняшнего дня остается неразрешенной проблемой лечение накопления большого количества газов в кишечнике — метеоризма. Это тягостное явление сопутствует многим заболеваниям: хронический гастрит, язвенная болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки, хронический колит, бродильная диспепсия, хронический холецистит, гепатит и цирроз печени, воспалительные поражения брюшины, диабет, ожирение и др. Метеоризмом часто страдают люди, ведущие малоподвижный, сидячий образ жизни. После оперативного вмешательства и у больных с инфарктом миокарда метеоризм может создать реальную опасность для исхода заболевания.

Имеющиеся на сегодня лекарственные препараты, в частности активированный уголь, не обладают достаточной эффективностью при лечении метеоризма. Поэтому наше внимание привлекло свойство бентонита облегчать положение при скоплении газов. Наблюдения проведены всего на 108 больных с метеоризмом различного происхождения в условиях стационара и амбулатории. Положительный результат был

Таблица 80

Изменение кислотности желудочного сока после приема бентонита

| Исходная кислотность | Количество наблюдений | Изменение кислотности |               |            |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------|------------|
|                      |                       | повысилась            | не изменилась | понижилась |
| Ахлоргидрия          | 10                    | 3                     | 7             | 0          |
| Пониженная           | 30                    | 21                    | 7             | 2          |
| Нормальная           | 36                    | 23                    | 8             | 5          |
| Повышенная           | 26                    | 7                     | 8             | 11         |

получен при всех разновидностях метеоризма. Однако отмечены и некоторые особенности, имеющие определенное практическое значение. При хроническом колите был получен эффект облегчения явлений метеоризма. Несмотря на это, лечебное действие препарата на основной патологический процесс не было достаточно эффективно. Bentonит оказался слабее других общепринятых препаратов, таких, как энтеросептол, антибиотики. Однако свойство бентонита облегчать метеоризм выявлялось довольно четко и в большей мере, чем после приема других препаратов. Для лечения колита недостаточно эффективными оказались и клизмы из 0,5—1%-ной эмульсии препарата. Мы считаем, что бентонит может быть применен при лечении больных хронических колитом в комплексе с другими мероприятиями как дополнительное средство при выраженном метеоризме. Благоприятное действие проявлял бентонит при спастическом колите, протекающем с запором и метеоризмом. Тут применение препарата приводит к быстрому восстановлению регулярного акта дефекации, отхождению газов и облегчению метеоризма.

Хороший результат был получен при лечении больных с метеоризмом вследствие атонии кишечника при хроническом гастрите, холецистите, холангите, перитоните, гепатите, циррозе печени, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. В течение 1—3 дней облегчалось чувство вздутия живота, что объективно подтверждалось уменьшением окружности на уровне пупка на 3—6 и даже 8 см. Уменьшение количества газов обнаруживалось и при рентгенологическом исследовании. За это же время налаживался стул. Каловые массы начинали отходить ежедневно или через день, даже у больных, которые до того не могли обходиться без клизм и слабительных средств. Естественно, что заметно улучшалось самочувствие и общее состояние больных. Благоприятное действие бентонита проявлялось и в тех случаях, когда больные, страдающие метеоризмом, до того принимали без особого эффекта карболом.

Особо следует отметить благоприятное влияние бентонита на метеоризм у больных с острой коронарной недостаточностью. Как известно, в остром и подостром периоде инфаркта миокарда и при стенокардии скопление большого количества газов и парез кишечника неблагоприятно отражаются на состоянии больного. В некоторых случаях метеоризм может оказать тяжелое влияние на течение и исход болезни. Активированный уголь приносит мало пользы. Дача бентонита оказалась на таких больных хорошее действие: облегчение наступало быстро, в течение часа после приема 1—2 г препарата. В первые же дни значительно облегчался метеоризм, у некоторых больных восстанавливалось отхождение кала. Вместе с тем больные отмечали чувство «оживления кишечника», облегчение скованности и давления в области сердца.

Положительный результат дает прием бентонитового препарата при метеоризме после оперативного вмешательства на брюшной полости, в случаях без нарушения целостности желудка и кишечника (разрыв яичника, грыжесечение, синехиолиз), а также после аппендэктомии.

Наши клинические наблюдения и лабораторные исследования дают возможность высказать некоторые предположения о механизме действия бентонита на пищеварительную систему.

Препарат оказывает в общем стимулирующее влияние на систему органов пищеварения человека. Особенно четко это выражено при угнетенном исходном состоянии функций. При секреторной недостаточности желудка наступает стимуляция отделения желудочного сока и повышение его кислотности. Значительно увеличивается выработка соляной кислоты железами слизистой оболочки желудка. Добавление бентонита к желудочному соку или к раствору соляной кислоты соот-

ветствующей концентрации (0,05—0,1—0,2%) в соотношениях, которые создаются в желудке человека, принявшего лечебную дозу препарата (0,5 г на 100 мл жидкости), не оказывает заметного влияния на концентрацию водородных ионов и на титрационную кислотность. Отклонения в сторону существенного увеличения рН были получены только в опытах, когда довеска бентонита (2 г на 100 мл) превосходила возможные в человеческом желудке соотношения.

Не оказал бентонит в подобных соотношениях заметного влияния и на переваривающую способность желудочного сока, исследованного методом Мета. Торможение активности пепсина было отмечено только в опытах, когда довеска бентонита была 1 г на 100 мл, но такая концентрация практически не создается в желудке человека.

Методом пламенной фотометрии было установлено, что под действием соляной кислоты в раствор переходит натрий из монтмориллонита. После осаждения натрия определяют в растворенном состоянии. Тот же процесс должен происходить в желудке человека после приема внутрь лечебного препарата. В кислой среде желудка из монтмориллонита выделяется определенное количество ионизированного натрия. Известно, что натрий является мощным раздражителем секреторного аппарата желудка, вызывает повышение продукции желудочного сока и его кислотности. В этом бентонит имеет нечто общее с хлоридо-натриевыми минеральными водами, которые широко применяются для лечения больных с секреторной недостаточностью желудка.

После курса приема бентонита у большинства больных увеличивается активность диастазы и трипсина, сока поджелудочной железы. Это явление можно рассматривать как результат общего повышения активности системы пищеварения. Стимуляция поджелудочной железы имеет большое терапевтическое значение, так как функция данной железы часто страдает при заболеваниях пищеварительных органов.

Прием внутрь бентонита значительно облегчает метеоризм. Однако после успешного лечения в кале не уменьшается количество органических кислот и не меняется реакция Трибуле на белковые тела. А это значит, что процессы брожения и гниения в кишечнике остаются без существенных изменений. Метеоризм уменьшается в связи с восстановлением двигательной активности кишечника, что способствует удалению каловых масс и газов. Определенную роль должна играть и адсорбция бентонитом газов.

Исходя из химической и физико-химической сущности бентонита, следует заключить, что:

1. Фармако-динамическая активность принятого внутрь препарата из асканского бентонита обусловлена ионообменными процессами, которые возникают в связи с изменением среды — кислой в желудке, щелочной в кишечнике. Освобождающиеся при этом ионы воздействуют на нервные и железистые элементы слизистой оболочки, повышая секреторную и моторную активность различных отделов желудочно-кишечного тракта.

2. Тонкодисперсные фракции асканского бентонита могут быть применены для лечения метеоризма и заболеваний желудка с секреторной недостаточностью.

3. Тонкодисперсные фракции асканского бентонита не обладают токсическими и аллергенными свойствами.

4. Рекомендуемая доза препаратов тонкодисперсной фракции асканского бентонита по 1—2 г (в желатиновых капсулах), три раза в день до еды, в течение 10—20 дней.

## БЕНТОНИТЫ КАК АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ НЕСПЕЦИФИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ СЫВОРОТКИ, ТОРМОЗЯЩИХ ГЕМАГГЛЮТИНАЦИЮ ВИРУСА КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА

В работах Г. П. Пивановой (1961); А. Сэбина (Sabin, 1951); Р. Чейнока, А. Сэбина (Chanok, Sabin, 1958); А. Салминена, О. В. Ренконена, О. Ренконена (Salminen, Renkonen, Renkonen, 1960) показано, что неспецифические ингибиторы гемагглютининов вируса клещевого энцефалита встречаются в сыворотке крови человека и многих животных. Ф. С. Портефилд и С. Е. Роу (Porterfield, Rove, 1960) нашли, что ингибиторы связаны с монопротеинами сыворотки.

При изучении химической природы ингибиторов установлено, что ингибиторная активность жирных кислот и их эфиров проявляется только в смеси холестерина или ситостерола (Salminen, Renkonen, Renkonen, 1960). Предложено много методов удаления неспецифических ингибиторов из сыворотки при постановке реакции торможения гемагглютинации.

В настоящее время для удаления неспецифических ингибиторов применяется два метода — метод адсорбции бентонитом или каолином и метод ацетон-эфирной экстракции. Обработка бентонитом и каолином имеет большие преимущества из-за простоты и скорости метода.

Удаление ингибиторов из сыворотки при постановке реакции торможения гемагглютинации с вирусом клещевого энцефалита производится 1%-ной взвесью американского бентонита или 25%-ной взвесью каолина. Нами была предпринята попытка подобрать отечественные бентониты для снятия ингибиторов в сыворотках или активизировать их в этом аспекте.

У пяти образцов природных естественных бентонитов (туркменский огланлинский, грузинские гумбрин и аскангель, татарские нурлатский и биклянский) была изучена способность адсорбировать ингибиторы сыворотки крови. В нормальной сыворотке крови человека, взятой для опыта, ингибиторы встречались до разведения ее 1:2560.

Из данных, приведенных в табл. 81, видно, что туркменский огланлинский бентонит снимал ингибиторы нормальной сыворотки. Все остальные бентониты (аскангель, гумбрин, биклянский, нурлатский) снимали ингибиторы только при разведении сыворотки 1:320 (бентонит аскангель) или 1:640 (бентонит гумбрин, биклянский, нурлатский). Эти бентониты не приемлемы для снятия ингибиторов, так как специфические антитела, тормозящие гемагглютинацию, встречаются в меньших разведениях сывороток.

Мы располагали небольшим запасом туркменского бентонита, в связи с чем сделали попытку активировать местные бентониты. Сорбционные каталитические и отбеливающие свойства бентонитов значительно повышаются в результате кислотной активации. Для удаления неспецифических ингибиторов был испробован татарский биклянский бентонит, активированный серной кислотой. Однако этот бентонит оказался непригодным, так как он не снимал ингибиторы сыворотки крови (табл. 82).

В результате модифицирования кальциевых татарских бентонитов с помощью натриевых препаратов был получен натриевый щелочной бентонит со всеми присущими ему свойствами.

Как известно, одним из основных свойств щелочных бентонитов является высокая набухаемость, что происходит вследствие того, что ионы натрия сильно гидратированы и образуют водную оболочку бентонитовой частицы значительной толщины. Нужно отметить, что при замене  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^{+}$  в бентоните происходит сильное диспергирование. Дисперсность является функцией количества и рода обменных катионов бентонитовых частиц. Чем больше обменных катионов натрия со-

Снятие ингибиторов сыворотки крови различными бентонитами

| Бентонит (1%-ный раствор)                       | Разведение сыворотки |      |      |      |       |       |       |        |        |        | Антигены<br>(8 единиц) | Контроль<br>эритроци-<br>тов |   |
|---|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|------------------------|------------------------------|---|
|   | 1:10                 | 1:20 | 1:40 | 1:80 | 1:160 | 1:320 | 1:640 | 1:1280 | 1:2580 | 1:5120 |                        |                              |   |
| Огланлинский (Туркменская ССР)                  | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++  | ++++  | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Аскангель (Грузинская ССР)                      | —                    | —    | —    | —    | —     | ++++  | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Гумбрин (Грузинская ССР)                        | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Биклянский (Татарская ССР)                      | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Нурлатский (Татарская АССР)                     | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Нормальная сыворотка не обработанная            | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | —      | —      | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |
| Нормальная сыворотка, обработанная эритроцитами | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | —      | —      | ++++   | ++++                   | ++++                         | — |

Примечание. ++++ — гемагглютинация; — гемагглютинация отсутствует.

Таблица 82

Снятие ингибиторов сыворотки бентонитом Биклянь, обработанным серной кислотой

| Бентонит                    | Раств-р<br>%-ный | Разведение сыворотки |      |      |      |       |       |       |        |        |        | Контроль<br>антигена | Контроль<br>эритроци-<br>тов |
|-----------------------------|------------------|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|----------------------|------------------------------|
|                             |                  | 1:10                 | 1:20 | 1:40 | 1:80 | 1:160 | 1:320 | 1:640 | 1:1280 | 1:2560 | 1:5120 |                      |                              |
| Биклянь                     | 1                | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                 | —                            |
| "                           | 5                | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                 | —                            |
| "                           | 10               | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | ++++  | ++++   | ++++   | ++++   | ++++                 | —                            |
| • Сыворотки не обработанные |                  | —                    | —    | —    | —    | —     | —     | —     | +      | ++++   | ++++   | ++++                 | —                            |

держит бентонит, тем выше его дисперсность в водной среде. Гидратированный натрий обладает способностью расклинивать ориентированные частицы (на первичные), что ведет к увеличению тонкодисперсной фракции. Об этом свидетельствуют данные табл. 83.

Мы модифицировали татарские бентониты путем обработки их натриевыми препаратами с выстаиванием и без выстаивания. Таким образом получили семь образцов. С выстаиванием приготовлены образец 1 и проба 2. Бентониты биклянский и нурлатский обрабатывали кальцинированной содой без выстаивания и получили образец 3 Сухой, пробу 1 нурлат, биклянь. Обрабатывая кальцинированной содой с выстаиванием, получили образец 1, пирофосфорнокислым натрием с выстаиванием биклянского бентонита — пробу 2.

В табл. 84 приведены результаты опытов по реакции торможения гемагглютинации вируса клещевого энцефалита с иммунной сывороткой, обработанной различными экспериментальными бентонитами. При этом бентонит Сухой оказался не пригодным, так как он мешал ходу реакции, проба 1 нурлат, биклянь, образец 3, примененные в 1%-ном растворе и частично 5%-ном, также мешали ходу реакции. В 10%-ном растворе, кроме ингибиторов, они снимали специфические антитела и частично мешали ходу гемагглютинации.

Образец 1 в 1%-ном растворе адсорбировал неспецифические ингибиторы, но не снижая содержания специфических антител. В 5—10%-ных растворах этот образец освобождал сыворотку от ингибиторов, частично адсорбировал специфические антитела (титр антител при этом снижался на одно разведение).

Проба 2 оказалась более активной, 1%-ный раствор снимал неспецифические ингибиторы, не снижая титра специфических антител, 5%-ный — полностью снимал специфические антитела. Таким образом, 1%-ный раствор, образец 1 и проба 2 могут применяться для снятия неспецифических ингибиторов сыворотки при постановке реакции торможения гемагглютинации с вирусом клещевого энцефалита.

Отсюда можно сделать выводы:

1. Естественные бентониты (грузинские гумбрин, аскангель, татарские нурлатский и биклянский) не снимали неспецифические ингибиторы сыворотки крови человека.

Примечание. Фракции выделены при помощи центрифугирования.

2. Активированный серной кислотой биклянский бентонит не способен адсорбировать неспецифические ингибиторы сыворотки крови.

3. Замена в естественных бентонитах ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Na^{+}$  вызывает сильное диспергирование, что ведет к увеличению тонкодисперсной фракции (последнее обстоятельство способствует более тесному взаимодействию сыворотки с частицами бентонита). В результате такой модификации татарского бентонита был получен бентонит, который может быть применен для удаления неспецифических ингибиторов сыворотки для постановки реакции торможения гемагглютинации при клещевом энцефалите.

Таблица 83

Выход фракций (в %) из биклянского бентонита в зависимости от времени активации

| Выход активации, сутки | 0,001—0,0001 м.м | 0,0001 м.м | 0,001 м.м |
|------------------------|------------------|------------|-----------|
| Неактивированный       | 14,41            | 4,82       | 19,23     |
| 0                      | 20,97            | 9,75       | 30,72     |
| 1                      | 21,85            | —          | —         |
| 2                      | 21,57            | —          | —         |
| 3                      | 21,64            | 11,06      | 32,70     |
| 4                      | 20,53            | 11,11      | 31,64     |
| 5                      | 20,31            | 11,20      | 31,51     |
| 6                      | 19,87            | 11,15      | 31,02     |
| 7                      | 23,03            | 11,75      | 34,78     |
| 8                      | 23,49            | 12,64      | 36,10     |

Реакция торможения гемагглютинации вируса клещевого энцефалита иммунной сывороткой, обработанной различными экспериментальными бентонитами

| Бентониты                      | Раст-<br>вор,<br>%-ный | Разведение сыворотки |      |      |      |      |      |      |      |      | Контроль сывороток<br>на освобождение от |                  | Контроль<br>антигена | Контроль<br>эритроци-<br>тов |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--|------------------|----------------------|------------------------------|
|                                |                        | 10                   | 20   | 40   | 80   | 160  | 320  | 640  | 1280 | 2560 | агглютини-<br>нов                        | ингибито-<br>ров |                      |                              |
| Образец 1<br>Американский      | 1                      | —                    | —    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | —                    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| Образец 3<br>Американский      | 1                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| Проба 1<br>Американский        | 1                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| Проба 2<br>Американский        | 1                      | —                    | —    | —    | +    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| Сухой<br>Американский          | 1                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| 17*<br>Нурлат<br>Американский  | 1                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++                                     | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
| 259<br>Биклянь<br>Американский | 1                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 5                      | —                    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —  | —                | ++++                 | —                            |
|                                | 10                     | ++++                 | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |
|                                | 1                      | —                    | —    | —    | —    | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | ++++ | —  | ++++             | ++++                 | —                            |

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАТРИЕВОЙ ФОРМЫ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН БИКЛЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В ЖИВОТНОВОДСТВЕ

Бентонитовые глины в связи с особенностью состава и содержанием полезных микроэлементов за последние годы как за рубежом (Грим, 1967), так и в СССР (Ротэрмель, Кирсанов, Залезняк, 1964; Хуцишвили и др., 1966; Радкевич, 1969) нашли применение в животноводстве в качестве биостимуляторов.

Мы использовали модифицированную бентонитовую глину, переведенную в щелочную — натриевую путем обработки кальцинированной содой. Опыты проводились по методу групп-аналогов в течение трех лет. При одинаковых условиях кормления животные опытной группы получали по 1 г бентонита на 1 кг живого веса, примерно 1% от веса корма. С молодняком на откорме было проведено четыре опыта, продолжительностью 100—170 дней и с поросятами-сосунами один опыт.

При откорме в первом опыте животные получали достаточные по питательности рационы с включением комбикорма, сахарной свеклы, картофеля, подсолнечного жмыха и рыбной муки в количестве 2% по питательности. На одну кормовую единицу в рационе содержалось 110—115 г переваримого протеина. Во втором опыте уровень кормления был ниже нормы и на 10—15% ниже по питательности, чем в других опытах, с содержанием переваримого протеина 80—85 г на одну кормовую единицу. В третьем и четвертом опытах уровень кормления был несколько выше, чем в первом, но в третьем опыте на одну кормовую единицу было 119—130 г переваримого протеина, а в четвертом 110—140 г. В четвертом опыте молодняк получал по 1 кг снятого молока в сутки и комбикорм, обогащенный микроэлементами. Результаты этих опытов сведены в табл. 85.

Таблица 85

**Изменение живого веса и привеса молодняка свиней в опытах  
за весь период по группам**

| Показатели                                | I       |             | II      |             | III     |             | IV      |             |
|---|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
|   | Опытная | Контрольная | Опытная | Контрольная | Опытная | Контрольная | Опытная | Контрольная |
| Живой вес, кг                             |         |             |         |             |         |             |         |             |
| начальный                                 | 15,6    | 15,2        | 32,6    | 33,5        | 27,6    | 27,2        | 33      | 32,5        |
| конечный                                  | 103,3   | 93,5        | 70,9    | 61,6        | 87,8    | 83,6        | 82      | 83,3        |
| Среднесуточный привес, г                  | 549     | 488         | 383     | 281         | 501,6   | 470         | 544     | 564         |
| %   | 112,5   | 100         | 136     | 100         | 106,7   | 100         | 96,6    | 100         |
| <i>За период откорма с 4 до 7 месяцев</i> |         |             |         |             |         |             |         |             |
| Среднесуточный привес, г                  | 693     | 623         | —       | —           | 650     | 611         | 385     | 365         |
| %   | 110,5   | 100         | —       | —           | 111,3   | 100         | 105,5   | 100         |

По первым трем опытам разница статистически достоверна при  $P < 0,09-0,01$ , а по четвертому — недостоверна. Наиболее сильное влияние бентонитовые глины оказали во II опыте на более низком уровне кормления по общей питательности и по содержанию переваримого протеина, на фоне более низких привесов. В третьем опыте при довольно высоком уровне протеинового питания эффективность включения бентонитовых глин в рационы была значительно ниже, а в IV — с месячного возраста при высоком уровне протеина положительного влияния не установлено.

Под влиянием бентонитовых глин наблюдалось некоторое изменение экстерьера животных. Можно отметить положительное влияние бентонитовых глин в основном на развитие грудной клетки и длины туловища. После забоя оценивалось качество туш опытных животных.

В зависимости от условий кормления влияние бентонитовых глин проявляется по-разному. При высоком уровне общего и протеинового питания увеличивается процент мяса и соответственно снижается толщина шпига (III опыт). Наблюдается уменьшение абсолютного и относительного веса сердца у животных опытной группы в I, II и IV опытах.

Для опытов с поросятами-сосунами было выделено семь свиноматок крупной белой породы. Поросята опытных групп, начиная с месячного возраста, получали с молоком 1—2 г бентонитовой глины на 1 кг живого веса. Дача бентонитовой глины сосунам оказывает различное действие. На более низком уровне общих привесов и в условиях осенне-зимнего и ранневесеннего содержания влияние бентонитовой глины проявляется положительно. Увеличение среднесуточного привеса составляет от 12 до 37%. И. В. Сенкевич и Т. Г. Черницина проводили исследование крови с целью изучения интенсивности обмена у опытных животных. Количество эритроцитов и содержание гемоглобина находились в пределах нормы как у опытных, так и у контрольных животных. Подкормка бентонитовой глиной вызывала изменение активности фермента каталазы, что свидетельствует об изменении интенсивности окислительно-восстановительных процессов.

В возрасте 1—2 месяцев наблюдалось повышение обмена веществ в соответствии с более интенсивным ростом, а у животных старшего возраста — угнетение окислительно-восстановительных процессов при более интенсивном увеличении живого веса в опытных группах.

#### **О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ БЕНТОБИОТИКОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ КПД КОРМОВ И УДОБРЕНИЙ**

Исследования показали, что некоторые бентонитовые глины СССР обладают биологически активным свойством, в силу чего они могут быть использованы в качестве добавки кормовых рационов в животноводстве и удобрений в земледелии с целью повышения коэффициента полезного действия их.

Результаты исследования, проведенные в институтах Грузии, Украины, Поволжья, а также во Всесоюзном научно-исследовательском институте физиологии и биохимии сельскохозяйственных животных хорошо согласуются с результатами продолжительных опытов разностороннего использования бентонитовых глин Вайоминга в практике сельскохозяйственного производства США.

Проведенные в СССР эксперименты показывают, что бентобиотизация — способ интенсификации сельскохозяйственного производства и дальнейшего его технического прогресса. Она способствует получению 15—20% и более дополнительных привесов в животноводстве. Примерно на столько же она может увеличить урожай зеленой массы злаковых, продуктов овощеводства и травостоя в луговодстве. Это дает основание считать бентониты некоторых месторождений (аскангель и др.) биологически активными веществами, т. е. считать их бентобиотиками.

Бентобиотики не являются стимуляторами роста и развития организмов животных и растений в общепринятом понимании. Сами по себе они являются адсорбентами, а вызванные ими сорбционные явления в пищеварительном аппарате животных — выгодным с энергетической точки зрения процессом. Асканский бентобиотик дает увеличение привесов при кормлении сельскохозяйственных животных тем больше, чем выше дисперсность порошка, чем лучше он перемешан с кормом и чем ниже температура обволаживания его в сушилке. При этом играют роль пол, возраст, порода и вид сельскохозяйственных животных.

Исследования показали, что если в ризосферу кукурузных ростков в вегетационных пробах вместе с земляной массой и минеральным удобрением внести порошок асканского бентобиотика, то результат получается положительный. Опытная кукуруза значительно опережает в росте и развитии контрольную. Тот же бентобиотик, в том же количестве внесенный в гидропонный раствор Кноппа-Абелле, в состав которого входили в макро- и микроколичествах вещества ( $g$ ):  $Ca(NO_3)_2$  100,0;  $KH_2PO_4$  25,0;  $KCl$  12,0;  $MgSO_4$  25,0;  $MnSO_4$  0,045;  $H_3BO_3$  0,072;  $SnSO_4$  0,006;  $Fe_2(SO_4)_3$  0,6;  $CuSO_4$  0,002;  $(NH_4)_2MoO_4$  0,002, положительного эффекта не дает<sup>1</sup>. Очевидно, это явление объясняется тем, что бентобиотик вносили в такую искусственную среду, где наличие микрофлоры было практически исключено. Отсюда следует, что бентобиотик может повысить к.п.д. удобрений (и почвы) только при наличии нужной микрофлоры.

Вероятно, биологическая активность бентобиотика (в данном случае асканского месторождения) связана не столько с минеральным составом его, сколько с физико-химическими свойствами. В связи с этим встает задача экспериментального установления взаимосвязи микрофлоры кишечника с бентобиотиками разных месторождений, составом, свойствами и спецификой технологии производства бентопродукции, хранения и транспортировки ее. Действуя вместе со слюной в ротовой полости, обладая более или менее выраженной поверхностной активностью, бентобиотик усиливает пенообразование слюны. Очевидно, активное действие бентобиотика продолжается и в желудке.

Эта гипотетическая мысль, высказанная автором на совещании по бентонитовым глинам в 1968 г. в Казани, получила подтверждение в исследовании А. Н. Бакурадзе и Г. Я. Якобавилли (1969). Последние в эксперименте на собаках показали, что бентобиотик тиха-аскане при приеме его в дозе 1—4  $g$  вместе с пищей или за 30 мин до еды усиливает отделение желудочного сока, значительно повышает кислотность, но несколько менее усиливает его переваривающую силу.

Усиление сокоотделения желудка происходит в основном во второй невдохимической фазе секреции. Следовательно, роль бентобиотика в кормовом рационе животных заключается в выполнении функции медиатора, способствующего желудочному сокоотделению.

Пребывание 50—200  $mg$  бентобиотика тиха-аскане в 3  $ml$  чистого желудочного сока вызвало в опытах А. Н. Бакурадзе и Г. Я. Якобавилли снижение титруемой кислотности, равно и переваривающей его способности. Причина, как объясняют авторы, заключается в адсорбции фермента бентобиотиком.

Кроме адсорбционных свойств, от бентонита требуется наличие поверхностной активности, т. е. свойства понижать поверхностное натяжение воды или других эквивалентных по физико-химическим свойствам веществ в организме. Красная обыкновенная глина не обладает поверхностной активностью, поэтому она не повышает, а ингибирует привесы сельскохозяйственных животных. О снижении привесов животных под воздействием красной глины в проведенных в этом направлении опытах во Всесоюзном научно-исследовательском институте животноводства сообщает Л. А. Наумов (1951).

Для объяснения механизма действия бентобиотика наиболее вероятна концепция усиления, вернее, урегулирования пристеночного (контактного) пищеварения, открытого А. М. Уголевым (1961, 1963). Сущность его открытия заключается в том, что контактное пищеварение в отличие от симбиотного (которое может быть названо подготовительным), микробо-протозоального пищеварения (в рубце жвачных)

<sup>1</sup> В гидропонном выращивании кукурузных ростков принял участие кандидат сельскохозяйственных наук Б. Н. Абесадзе.

и особенно в отличие от полостного происходит за счет ферментов, фиксированных на поверхности кишечного эпителия. В разносторонних экспериментах А. М. Уголев доказал, что ранее известное полостное пищеварение «не является единственным механизмом, обеспечивающим расщепление и усвоение пищи, что наряду с этим существует важный и до сих пор неизвестный механизм гидролиза за счет ферментов, фиксированных на поверхности кишечного эпителия». При такой последовательности в переваривании кормов продукты гидролиза первого этапа от добавок бентобиотика элиминируются пристеночным слоем более интенсивно и этим предотвращается торможение начальных этапов пищеварения, что приводит к ускорению переваривания кормов.

Бентобиотики (аскангель и др.), как правило, дают большее повышение к. п. д. кормов при несбалансированном по питательности рационе. Это положение отмечается не только автором, впервые экспериментально доказавшим биологическую активность аскангеля, но также подтверждается рядом работ (Ротэрмель, Кирсанов, Залезняк, 1964; Радкевич, 1969).

Вероятно, роль пристеночного пищеварения в повышении к. п. д. кормов в животноводстве весьма значительна. Предполагается, что усиление процесса пищеварения бентобиотизацией кормового рациона взаимосвязано со стимуляцией действия всего пищеварительного аппарата под влиянием ферментов, в основном ферментов, обеспечивающих конечные этапы гидролиза.

Изучалась сравнительная эффективность асканских бентобиотиков на Крцаниской экспериментальной базе Грузинского зооветеринарного учебно-исследовательского института. Подопытными животными служили 40 голов баранчиков тушинской породы в возрасте 11 месяцев. Всего сформировали четыре группы по 10 голов в каждой (одна контрольная и три опытные). Опыт продолжался 110 дней. В рацион подопытных баранчиков добавляли 0,1; 0,5 и 1,0 г асканглины на 1 кг живого веса. Было установлено, что введение в кормовой рацион асканглины в количестве 1 г на 1 кг живого веса увеличивает привес на 6,4—13,4%, а настриг шерсти на 0,05—0,14 кг. Это обстоятельство хорошо согласуется с предыдущим утверждением о повышении к. п. д. кормов методом бентобиотизации.

Положительные результаты получены также от микродобавок бентонитов в кормовые рационы птиц. В проведенных опытах на той же Крцаниской экспериментальной базе подопытными птицами служили 30—40-дневные цыплята русской белой породы, из которых также по принципу зоотехнических аналогов были укомплектованы пять групп цыплят, четыре опытные и одна контрольная по 125 голов в каждой. Молодняк опытных групп получал дополнительно к сбалансированному по питательности рациону асканглину в количестве 0,5; 1,0; 1,5 и 2,5% соответственно группами. Опыт длился 97 дней, из них 17 дней были подготовительными.

В начале опыта цыплята 50-дневного возраста имели почти одинаковые привесы. В следующие две декады по всем опытным группам наблюдалось увеличение привесов по сравнению с контрольной (в %): в I группе на 18,4, во II — 7,5, в III — 10,1 и IV — 4,0; в 80-дневном возрасте наблюдалось снижение привесов (в %): в I группе на 25, во II — 22,5, в III — 25 и в IV — на 12,8. В следующей декаде к 90-дневному возрасту вновь по всем опытным группам наблюдалась тенденция к увеличению привесов, к тому же очень значительному.

Повышение к. п. д. кормов при введении бентобиотиков обусловлено рядом факторов. Однако основным, очевидно, является пристеночное (контактное) пищеварение, которое использует адсорбционные свойства бентобиотиков. При этом пристеночное пищеварение осуществляется в таких отделах пищеварительного тракта, которым обычно

мало или совсем не свойственны подобные процессы (Панцхава, Курдидзе, 1966).

В настоящее время основной задачей является совершенствование технологии бентобиотизации кормов и широкое внедрение этого метода в сельскохозяйственное производство.

### **О СОСТОЯНИИ И ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В ВИНОДЕЛЬЧЕСКОЙ И СОКОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Бентонит в винодельческой и соковой промышленности применяется главным образом для осветления, т. е. устранения помутнений, вызванных в большинстве случаев белковыми веществами, и для стабилизации вин и соков (Шмелева, Кудрицкая, Литвинов, 1965). В виноделии с давних пор использовались различные минеральные осветлители — каолин, испанская земля. Ж. Риберо-Гайон предполагает, что испанская земля своими осветляющими свойствами обязана присутствию бентонитовой глины (Ж. Риберо-Гайон, 1956).

Бентонит впервые для обработки вин был применен в США в 1934 г. К 1940—1941 гг. в Калифорнии, по данным Ж. Риберо-Гайона, ссылающегося на работы Джослина и Америна, осветление вина бентонитом вытеснило все прочие виды осветления. Использование бентонита в этот период было довольно распространено также и в Аргентине (Ж. Риберо-Гайон, 1956). В послевоенные годы винодельческая промышленность многих европейских стран и Советского Союза тоже перешла на широкое применение бентонита. В соковом производстве бентонит стал применяться в основном в СССР и только в последнем десятилетии. Не все бентониты в одинаковой степени пригодны для осветления вин и соков. Как известно, оклеивающая способность бентонита находится в прямой зависимости от содержания в нем способных к внутрикристаллическому набуханию минералов монтмориллонитовой группы и дисперсности агрегатов. Осветляющая способность бентонита зависит от его коллоидальности, щелочности и набухаемости (Жгенти и Родопуло, 1950).

В Краснодарском институте пищевой промышленности проведена большая работа по изучению бентонитов различных месторождений с целью определения их пригодности для оклейки вин. Были изучены огланлинский (Туркменская ССР), шорсуйский (Узбекская ССР), асканский (Грузинская ССР) бентониты и крымский кил (Лоза, Вечер, 1958). Коллоидальность определялась по Туманскому. Высокой коллоидальностью обладают бентониты огланлинский, асканский — 100%, шорсуйский — 99%. Для осветления должны использоваться бентониты с коллоидальностью не ниже 99%.

Для определения осветляющей способности бентонита его суспензию после двадцатичетырехчасового набухания перемешивают и подкисляют насыщенным раствором винной кислоты до pH 3. При этом у бентонитов, обладающих хорошей осветляющей способностью, образуются хлопья, которые садятся на дно, а жидкость над хлопьями становится прозрачной. Это свойство ярко выражено у аскангеля, азкамарского белого и шорсуйского бентонитов, что обуславливает возможность их применения для осветления напитков. У огланлинского и азкамарского зеленого бентонитов это качество проявляется слабо. При подкислении суспензий крымского кила, асканглины, одесской и тираспольской глин хлопья не образуются (Лоза, Вечер, 1958; Жгенти, Родопуло, 1950).

Бентониты способны обмениваться ионами. В соках и винах, т. е. в кислой среде с pH 3—4, возможен переход в раствор различных ионов. В литературе имеются сведения об изменении состава золы вин после обработки бентонитом — в золе возрастает количество кальция, магния, натрия (Бегунова и др., 1964). Винодели и соковики опа-

саются перехода в раствор железа, содержание которого в различных бентонитах колеблется от 1,3 до 6,4%. Возможны случаи перехода небольших количеств железа в вино после оклейки бентонитом, однако в большинстве бентонитов оно прочно связано и в продукцию не переходит (Лоза, Вечер, 1958). Наоборот, после обработки бентонитом содержание железа в винах даже несколько снижается (Липис, Никадрова, Тихонова, 1960; Экстер, Немов, 1962). Способность бентонита выделять в продукт железо определяется при сравнении результатов анализа вина или сока до и после обработки бентонитом. Бентонит не должен выделять в продукт ядовитых веществ, например, соединений, содержащих мышьяк или свинец (Нилов, Тюрин, 1967).

И, наконец, еще одно требование, выдвинутое в последнее время: после того как процесс оклейки удалось механизировать и проводить в потоке, содержание абразивных материалов в бентоните (песка, вулканического стекла и др.) должно быть невысоким, так как наличие большого количества абразивных материалов способствует быстрому изнашиванию оборудования и коммуникаций.

В винодельческой и соковой промышленности бентониты применяются в виде водных, водно-винных или водно-соковых суспензий (Лоза, Вечер, 1958; Экстер, Немов, 1962). Степень дисперсности бентонита высока, в силу чего велика его адсорбционная способность. Частицы бентонита в водных растворах заряжены отрицательно, поэтому из раствора удаляются главным образом положительно заряженные коллоиды. Такими коллоидами в винах и соках являются белковые, дубильные и красящие вещества. Вино, богатое белковыми веществами, обладает грубым тяжелым вкусом и склонно к белковым помутнениям. Обработка его бентонитом значительно улучшает вкус и предотвращает выпадение в осадок белков и их соединений. Кроме того, с помощью добавления бентонита в вино можно уменьшить количество ферментов в растворе и тем самым снизить скорость различных ферментативных процессов (Нилов и Скурихин, 1967; Нилов, 1961). Бентонит используется также и для предохранения вин от заболеваний, например, от оксидазного касса, или для лечения больных вин — удаления неприятного запаха, сообщаемого вину виноградом, пораженным оидиумом (Нилов и Скурихин, 1967).

Однако высокая адсорбционная способность бентонита, являющаяся в одних случаях положительным его свойством, служит и ограничением для его применения, так как бентонит извлекает из продукта не только нежелательные белковые вещества, но и многие ценные компоненты напитков. Сказанное относится главным образом к производству соков.

Применение бентонита в соковой промышленности вызвано тем, что в консервной промышленности для интенсификации производственных процессов установили высокопроизводительные прессы непрерывного действия, которые вырабатывают сок со значительным количеством взвешенных частиц. Такой сок в процессе хранения не самоосветляется, а для получения готового продукта необходимо прибегать к искусственному осветлению. Разработано несколько методов осветления с применением различных оклеивающих веществ, среди которых не последнее место принадлежит бентониту. Как показал опыт работы заводов, промышленность приняла наиболее простые методы — оклейку бентонитом, иногда с применением ультразвуковой обработки. Оклеивка бентонитом позволяет из мутного сока-полуфабриката получать прозрачный сок, однако при этом теряется значительная часть ингредиентов сока, обуславливающих его пищевую ценность — пектиновые вещества, дубильные и красящие вещества, часть которых обладает Р-витаминной активностью, азотистые вещества, в том числе аминокислоты, витамины группы В и др.

Работ, посвященных вопросу применения бентонита в производстве сока, очень мало, а вопрос о влиянии на качество сока различных доз бентонита почти не рассматривается. Поэтому Молдавский научно-исследовательский институт пищевой промышленности в связи с внедрением в производство обработки соков бентонитом провел работу по выяснению влияния оклейки сока различными дозами асканского бентонита на его пищевую ценность.

Объектом исследования служил свежееотжатый сок из европейских сортов винограда и сок-полуфабрикат из смеси европейских или гибридных сортов, не осветлившийся после полугодового хранения в 10-литровых бутылках. Сок декантировался с осадка и оклеивался 20%-ной водной суспензией бентонита дозами 2; 5; 10; 15 и 20 г/л (в пересчете на сухой бентонит). Все пробы выдерживали при температуре 0° в течение суток, затем сок декантировали с осадка и подвергали исследованию. При этом определяли главным образом содержание веществ, имеющих коллоидную природу — пектиновых, белковых, дубильных и красящих, в том числе фенольных соединений с различным расположением гидроксильных групп. Кроме того, исследовали содержание сухих веществ, общую и активную кислотность, мутность и интенсивность окраски сока. Производили также органолептическую оценку сока.

Некоторые результаты анализов из серии опытов, проведенных на соке-полуфабрикате из европейских сортов винограда, представлены в табл. 86. Для удобства сравнения результаты анализов выражены в относительных единицах, где за 100% приняты показатели исходного сока. Изменения таких показателей, как содержание сухих веществ, общая и активная кислотность, мутность, содержание пектиновых веществ, фенольных соединений с орто- и метарасположенными гидроксисилами в опытах со свежееотжатым соком и соком-полуфабрикатом из гибридных сортов винограда совпадают с приведенными в таблице. О показателях, изменения которых отличаются от представленных в таблице, будет сказано отдельно.

Таблица 86

**Влияние оклейки бентонитом на качество виноградного сока-полуфабриката**

| Показатели   | Дозы бентонита, г/л |      |      |      |      |
|--|---------------------|------|------|------|------|
|  | 2                   | 5    | 10   | 15   | 20   |
| Содержание сухих веществ . . . . .                                 | 99,0                | 96,9 | 95,9 | 93,9 | 92,0 |
| Мутность . . . . .   | 32,4                | 2,0  | 1,6  | 0    | 0    |
| Общая кислотность . . . . .  | 96,8                | 92,2 | 90,6 | 89,1 | 84,4 |
| Интенсивность окраски . . . . .                                    | 84,3                | 74,3 | 67,3 | 62,4 | 62,8 |
| Содержание дубильных и красящих веществ . . . . .                  | 84,8                | 78,7 | 69,7 | 63,6 | 63,6 |
| Фенольные соединения с метарасположенными гидроксисилами . . . . . | 90,0                | 77,5 | 65,0 | 60,0 | 55,0 |
| Фенольные соединения с орторасположенными гидроксисилами . . . . . | 95,6                | 81,4 | 65,0 | 55,0 | 55,0 |
| Фенольные соединения с рядовыми (1, 2, 3) гидроксисилами . . . . . | 87,8                | 86,1 | 87,8 | 87,8 | 80,6 |
| Пектиновые вещества . . . . .                                      | 86,0                | 77,0 | 77,0 | 69,6 | 74,6 |
| Белковые вещества . . . . .  | 72,0                | 56,4 | 58,3 | 49,8 | 51,1 |
| Общий азот . . . . .   | 95,5                | —    | 79,6 | 77,7 | 67,4 |

Анализ данных, приведенных в табл. 86, показывает, что во всех случаях содержание всех исследуемых компонентов уменьшается. Это происходит прежде всего вследствие разбавления водой, содержащейся в бентонитовой суспензии. Применение же сухого бентонита нецелесообразно, так как его расход и, следовательно, потери сока на впи-

тывание намного выше, а осветляющий эффект значительно меньше, чем при использовании суспензии.

После оклейки сока 20%-ной суспензией дозами 2; 5; 10; 15 и 20 г/л содержание сухих веществ сока должно уменьшиться и составить соответственно 99,2; 98,1; 96,2; 94,4 и 92,6% от исходного. При этом за счет разбавления снижение всех показателей составит соответственно 0,8; 1,9; 3,8; 5,6 и 7,4%. Из приведенных данных видно, что уменьшение содержания сухих веществ сока лежит в ожидаемых пределах с небольшим отклонением от расчетного в обе стороны. Главную роль в уменьшении содержания сухих веществ играет доза бентонита. Из всех рассматриваемых показателей больше всего уменьшается мутность сока. Дозы 5 г/л достаточно, чтобы снизить мутность до 2% исходной, хотя кристалльная прозрачность сока достигается только при дозах выше 10 г/л.

Оклейка вызывает значительное снижение интенсивности окраски сока, возрастающее с увеличением дозы бентонита. Доля снижения за счет разбавления водой невелика по сравнению с долей, поглощаемой бентонитом. Необходимо отметить, что свежееотжатый сок и сок-полуфабрикат из гибридных сортов винограда теряют больше красящих веществ, чем сок-полуфабрикат из европейских сортов. Содержание дубильных и красящих веществ в свежееотжатом соке после оклейки несколько ниже, а в соке-полуфабрикате из гибридного винограда — чуть выше приведенного в таблице.

При сравнении изменений содержания пектиновых веществ в опытах с различными соками можно отметить, что в соке-полуфабрикате из гибридных сортов винограда оно уменьшается несколько медленнее, а в свежееотжатом — быстрее, чем в соке, представленном в табл. 86. Оклейка сока приводит к одинаковому снижению содержания общего азота в соке-полуфабрикате из гибридных и европейских сортов и несколько меньшему в свежееотжатом соке. Содержание белкового азота при оклейке уменьшается быстрее, чем общего, причем в свежееотжатом соке снижение больше, чем в полуфабрикате.

Примерно такая же закономерность в изменении содержания общего и белкового азота наблюдается при оклейке вина; содержание общего азота уменьшается на 6—23%, а белкового — на 7—35% исходного количества (Лоза, Яцына, 1965; Родопуло и Гвелесиани, 1951; Зинченко, 1961).

Минимальные изменения при оклейке претерпевает общая кислотность. Так как по сравнению с другими показателями кислотность убывает в значительно меньшей степени, доля уменьшения ее вследствие разбавления соответственно увеличивается: 30—40% всего уменьшения происходит за счет добавления воды и 60—70% — за счет нейтрализующего действия бентонита. Это действие наблюдали и многие другие исследователи. Что касается активной кислотности, то из всех исследованных показателей только этот оставался без изменений. Отмечено некоторое увеличение рН при обработке большими дозами бентонита, однако оно лежит в пределах чувствительности прибора.

При дегустационной оценке соков установлено, что высокие дозы бентонита (10—20 г/л) опустошают соки, снижают их вкус и аромат, придают соку посторонний землистый привкус. Изменения, вызванные дозами 2—5 г/л, органолептически мало заметны.

Подводя итог проведенным исследованиям, можно отметить, что при оклейке соков бентонитом происходит снижение всех изученных показателей, причем быстрее, чем сухих веществ. Это говорит о том, что кроме разбавления вследствие применения водной суспензии оклеивающего вещества происходит и поглощение исследуемых ингредиентов бентонитом, причем поглощение в значительной степени преобладает над разбавлением.

Дозы бентонита до 5 г/л приводят к незначительному разбавлению сока (до 2% исходного содержания сухих веществ) и уменьшению исследованных показателей качества не более чем на 15—20%. Применение доз, больших, чем 5 г/л, не допустимо, так как наряду с ухудшением органолептических показателей происходит значительное снижение пищевой ценности продукта. При выработке марочных соков, когда натуральные свойства винограда желательнее сохранить возможно полнее, к применению и такой дозы следует относиться с большой осторожностью.

В настоящее время, с одной стороны, разрабатывается технология и аппаратура для получения сока с небольшим количеством взвешенных частиц, что предотвратит образование стойких помутнений, с другой — рекомендованы способы оклейки, позволяющие снизить дозу бентонита, так как сок является диетическим продуктом и обеднение его ценными пищевыми веществами просто недопустимо.

Учитывая уровень оснащенности заводов соответствующим оборудованием, Молдавский научно-исследовательский институт пищевой промышленности считает на сегодня максимально допустимой дозой бентонита для оклейки вин 2 г/л, соков 5 г/л. В дальнейшем, возможно, эта доза будет снижена.

Несмотря на ряд отрицательных качеств бентонита, он все же является эффективным осветляющим средством и потребность в нем в силу его дешевизны и доступности по мере увеличения выпуска продукции возрастает.

В последнее время ведутся исследования по осветлению соков кизельгуром. Если он окажется более эффективным, чем бентонит, то потребность в бентоните для соковой промышленности уменьшится. Однако в настоящее время мы еще не располагаем материалами, достаточными для составления каких-либо прогнозов по этому вопросу.

#### **ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БЕНТОНИТОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

В решении задач, поставленных XXIV съездом партии в области развития нефтяной и газовой промышленности, черной металлургии и машиностроения важное значение может иметь внедрение бентонитовых глин при бурении скважин на нефть и газ, в производстве железорудных окатышей и литейном деле. В последние годы бентонитовые глины находят все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. Однако масштабы производства и ассортимент бентонитовой продукции не удовлетворяют существующую потребность. Так, из многочисленных видов бентонитовой продукции в настоящее время производятся только бентопорошки в количестве, не обеспечивающем потребность нефте- и газодобывающей промышленности, черной металлургии, литейного производства и др. Все еще не налажено производство активированного бентонита для масложировой, химической и других отраслей промышленности, высококоллоидного бентонита для фармацевтической промышленности, природных катализаторов из бентонитовых глин для нефтеперерабатывающей промышленности и т. д.

Вследствие этого нефте- и газодобывающая промышленность вынуждена использовать для приготовления промывочных растворов местные низкосортные глины. Последние в основном применяются в сыром, кусковом виде, что приводит к излишним затратам труда и средств при бурении скважин и сильно затрудняет механизацию вспомогательных процессов.

При высоком уровне механизации основных производственных процессов — это является тормозом для дальнейшего повышения производительности труда и роста коммерческой скорости бурения. В литей-

ном производстве бентонитовая глина применяется главным образом в кусковом виде, что значительно осложняет и удорожает изготовленные литейных форм. Вместе с тем количество кускового бентонита, поставляемое машиностроительным и литейным заводам, также является недостаточным. Не обеспечена потребность и черной металлургии в бентопорошках, необходимых для производства железорудных окатышей. Масложировая промышленность из-за отсутствия активированного бентонита для очистки растительных масел и животных жиров вынуждена расходовать большое количество щелочи и использовать низкосортные адсорбенты, что влечет за собой большие потери ценных пищевых продуктов.

Строящийся в г. Махарадзе на базе Асканского месторождения активационный завод лишь частично может обеспечить потребность народного хозяйства в активированном бентоните, а вопрос строительства заводов в других экономических районах пока еще не решен.

Ввиду острой нужды в активированном бентоните потребность в нем частично покрывается за счет привоза из Чехословакии, Венгрии и Италии. В связи с этим необходимо отметить, что Чехословакия и Венгрия в значительной степени уступает Советскому Союзу как по запасам, так и по качеству бентонитовых глин.

В ограниченном масштабе производится у нас коллоидный бентонит-бентоколл, на который большой спрос предъявляет винодельческая промышленность. Не решен вопрос о строительстве фабрики природных катализаторов из бентонитовых глин, которые с успехом заменяют дорогостоящие искусственные алюмосиликатные катализаторы в крекин-процессе нефти.

Такое положение является результатом недооценки важного экономического значения использования бентонитов в народном хозяйстве. При наличии в нашей стране значительных минерально-сырьевых ресурсов бентонитовых глин их промышленное освоение происходит медленными темпами. Разведанные запасы бентонитовых глин по Советскому Союзу за последнее десятилетие в результате проведенных в широком масштабе поисковых и разведочных работ возросли в несколько раз и по состоянию на 1 января 1971 г., по данным балансов запасов адсорбционных глин и формовочных материалов, составляют (по категории  $A+B+C_1$ ): истинных бентонитов 237,7 млн. т, флоридиновых 10 млн. т, адсорбционных без разделения 3,4 млн. т.

В настоящее время разрабатывается 12 месторождений, на которых в 1970 г. было добыто 1066 тыс. т бентонитовых глин, в том числе 148 тыс. т флоридинового типа. Из указанного количества низкосортные бентониты, добытые на Биклянском, Черкасском, Горбском и Азкамарском месторождениях, составили 429 тыс. т, или 40,2% от общей добычи Советского Союза.

Часть добываемых бентонитовых глин перерабатывается в бентопорошок, а остальное количество поставляется потребителям в кусковом виде. За 1970 г. было выпущено в виде товарной продукции 585 тыс. т кускового бентонита и произведено 326 тыс. т бентопорошков, в том числе 110 тыс. т, или 33,7% из низкосортных бентонитов. Структура потребления продукции бентонитовых глин за 1970 г. представлена в табл. 87. Из приведенных данных видно, что потребление в кусковом виде истинных бентонитов составляет (в %): при бурении скважин 43,1, в литейном производстве 74, в производстве железорудных окатышей 100, а бентонитов флоридинового типа — в нефтеперерабатывающей промышленности 70.

Потребность в бентонитовых глинах значительно возрастает в связи с интенсивным развитием нефте- и газодобывающей, машиностроительной, химической, пищевой промышленностей, производства железорудных окатышей и других отраслей народного хозяйства, являющихся

ся крупными потребителями (табл. 88). Экспорт бентоколла предусмотрен в Болгарию, Венгрию и Румынию, винодельческая промышленность которых нуждается в этой продукции.

Удовлетворение потребности народного хозяйства в бентонитовой продукции на перспективный период возможно как за счет расширения добычи на эксплуатируемых месторождениях, так и за счет вовлечения в промышленное производство новых месторождений, являющихся наиболее перспективными с геолого-экономической точки зрения.

Таблица 87

Потребление продукции бентонитовых глин за 1970 г.

| Области применения                                  | Бентониты      |               |            |              |                              |               |            |              |
|---|----------------|---------------|------------|--------------|------------------------------|---------------|------------|--------------|
|   | истинные       |               |            |              | флоридинового типа (гумбрин) |               |            |              |
|   | куско-<br>вого | моло-<br>того | итого      | % к<br>итого | куско-<br>вого               | моло-<br>того | итого      | % к<br>итого |
| Бурение скважин . . . . .                           | 148            | 195           | 343        | 43,8         | —                            | —             | —          | —            |
| Литейное производство . . . . .                     | 174            | 61            | 235        | 30,0         | —                            | 6             | 6          | 4,7          |
| Нефтеперерабатывающая про-<br>мышленность . . . . . | —              | —             | —          | —            | 89                           | 33            | 122        | 95,3         |
| Производство железорудных<br>окатышей . . . . .     | 127            | —             | 127        | 16,2         | —                            | —             | —          | —            |
| Фарфоро-фаянсовая промыш-<br>ленность . . . . .     | 18             | 4             | 22         | 2,8          | —                            | —             | —          | —            |
| Пищевая промышленность . . . . .                    | 3              | 4             | 7          | 0,9          | —                            | —             | —          | —            |
| Прочие потребители . . . . .                        | 26             | 23            | 49         | 6,3          | —                            | —             | —          | —            |
| <b>Итого</b>  | <b>496</b>     | <b>287</b>    | <b>783</b> | <b>100,0</b> | <b>89</b>                    | <b>39</b>     | <b>128</b> | <b>100,0</b> |

Таблица 88

Потребность в бентонитовой продукции на 1975 г.

| Отрасли народного хозяйства                 | Бентонитовая продукция   | Потреб-<br>ность,<br>тыс. т                                     |
|---|--|---|
| Нефте- и газодобывающая промыш-<br>ленность | Бентопорошки   | 537   |
| Нефтеперерабатывающая промыш-<br>ленность   | Молотый гумбрин  | 125   |
| Литейное производство                       | Бентопорошки   | 650   |
| Черная металлургия                          | То же  | 275   |
| Масложировая промышленность                 | Активированный бентонит  | 21  |
| Химическая "                                | То же  | 10  |
| Винодельческая "                            | Бентоколл  | 10  |
| Фармацевтическая "                          | Высококоллоидный бентонит-аскан-<br>колл   | 1   |
| Экспорт                                     | Бентоколл  | 5   |
| <b>Итого</b>                                | Бентопорошки<br>Молотый гумбрин<br>Активированный бентонит<br>Бентоколл<br>Асканколл | <b>1341</b><br><b>125</b><br><b>31</b><br><b>15</b><br><b>1</b> |

Одним из наиболее рациональных вариантов дальнейшего разви-  
тия бентонитовой промышленности является:

— расширение добычи и организации помола бентонитов на Ог-  
ланлинском (Туркменская ССР) и Азкамарском (Узбекская ССР) ме-

сторождениях и освоение проектной мощности Махарадзевского завода бентопорошков (Грузинская ССР);

— промышленное освоение Саригюхского (Армянская ССР), Даш-Салахлинского (Азербайджанская ССР), Черкасского (Украинская ССР) и Камалинского (Красноярский край) месторождений бентонитовых глин с организацией на их базе производства бентопорошков и, кроме того, на Саригюхском месторождении — производства активированного бентонита для масложировой промышленности;

— реконструкция и расширение Гумбрийского завода с целью по-мола всего добываемого гумбрина при месторождении;

— расширение на базе Асканского месторождения (Грузинская ССР) производства активированного бентонита с целью удовлетворения потребности химической промышленности, бентоколла — для винодельческой промышленности и организация производства асканколла.

Обеспечение потребности народного хозяйства страны в указанных видах бентонитовой продукции даст большой экономический эффект.

*Нефте- и газодобывающая промышленность.* В Советском Союзе, как указывалось выше, при бурении скважин в основном используются местные глины, расход которых весьма большой и в среднем по СССР превышает 200 кг на 1 м скважины. Вследствие этого себестоимость промывочных растворов по СССР высокая и в среднем составляет 4 руб. за 1 м<sup>3</sup>. Эта цифра резко колеблется по отдельным экономическим районам и составляет: в Куйбышевской области — от 2 р. 70 к. до 5 р. 60 к., в Татарской АССР — от 2 р. 80 к. до 11 руб. и т. д.

Техническое перевооружение буровых предприятий, проводимое в течение ряда лет, обеспечило резкое увеличение механической скорости бурения, однако коммерческая скорость бурения, являющаяся по существу показателем производительности труда, осталась на сравнительно низком уровне.

Среди целого ряда причин, обусловивших низкие темпы роста коммерческой скорости бурения скважин, одной из важных является массовое применение низкокачественных промывочных растворов, приготовляемых из местных глин, вызывающих большое количество осложнений и аварий.

Исследованиями ВНИИБТ установлено, что вследствие использования низкокачественной комовой глины и кустарной обработки промывочных растворов затраты времени на приготовление этих растворов в среднем по СССР составляют 40% от затрат времени на вспомогательные операции и достигают 0,13 *станко-часов* на 1 м скважины.

Применение при буровых работах бентопорошков позволяет механизировать процесс приготовления промывочных растворов и снизить затраты времени на эти операции до 0,04 *станко-часов* на 1 м проходки. Вместе с тем улучшение качества промывочных растворов, как это показывает опыт передовых бригад, позволяет снизить затраты времени на ликвидацию аварий, вызванных прихватом инструмента, примерно на 50% и осложнений на 30%.

При использовании бентопорошков коммерческая скорость бурения скважин повышается на 11,1%, а себестоимость 1 м проходки снижается на 4,4%, или 3 р. 36 к. Вместе с тем применение бентопорошков вместо комовой глины при бурении скважин на нефть и газ связано с дополнительными затратами в связи с более высокой оптовой ценой на бентопорошки и необходимости их транспортировки на большие расстояния.

Расчеты показывают, что с учетом этих факторов применение бентопорошков обеспечивает снижение себестоимости бурения 1 м скважины на 2 р. 20 к. При обеспечении буровых предприятий бентопорошками в количестве 537 тыс. т экономия составит 21,5 млн. руб. в год,

не считая экономию, которая может быть получена вследствие уменьшения расхода обсадных труб.

*Литейное производство.* В настоящее время в литейном производстве для изготовления форм и смесей в основном используются огнеупорные глины.

Бентонитовые глины имеют ряд преимуществ по сравнению с огнеупорными глинами: расход их в 2—2,5 раза меньше огнеупорных глин, применение бентонитовых глин повышает качество литья, снижает расход свежих песков, создает условия для механизации и т. д.

Расчеты показывают, что внедрение бентопорошков в литейном производстве даже при транспортировке их на расстояние 2000 км обеспечивает снижение себестоимости 1 т годного литья: стального на 8 р. 92 к. и чугунного на 4 р. 94 к.

Учитывая, что в общем объеме производства литья удельный вес стального составляет 23%, а чугунного 77%, годовая экономия от использования в литейном производстве 650 тыс. т бентопорошков составит 95 млн. руб.

*Черная металлургия.* В настоящее время перед черной металлургией стоит важнейшая проблема применения бедных обогащенных железных руд, поскольку запасы высококачественных руд ограничены. Для использования в доменных печах мелкозернистого железного концентрата требуется его предварительное окускование. В последние годы широко распространен метод окускования концентрата путем применения бентонитовых глин в качестве упрочняющей добавки.

Организация производства железорудных окатышей на основе бентонитовых глин позволяет снизить себестоимость окускования железных руд по сравнению с ранее существовавшими методами и получить значительный экономический эффект за счет более полного использования добываемых руд. Так, за счет применения качественных бентонитовых глин для производства железорудных окатышей на Соколовско-Сарбайском горнообогатительном комбинате, при производстве 4 млн. т окатышей, была получена экономия в сумме 2,2 млн. руб. Кроме того, применение бентонитовых глин для производства окатышей, обеспечивает их высокую прочность, что позволяет значительно увеличить производительность доменных печей.

Учитывая экономическую эффективность производства железорудных окатышей на Соколовско-Сарбайском комбинате с использованием бентонитов в качестве связующего материала, можно полагать, что при намеченном к 1975 г. объеме производства окатышей в количестве 47,5 млн. т, общая сумма экономии по черной металлургии составит 26,1 млн. руб.

Наряду с экономией, получаемой различными отраслями промышленности от внедрения бентопорошков, прибыль от реализации продукции горных предприятий, производящих бентопорошки, при намеченном масштабе производства составит 21,5 млн. руб.

Таким образом, при обеспечении потребности в бентопорошках нефте- и газодобывающей промышленности, литейного производства и черной металлургии общая сумма экономии составит 164 млн. руб. в год, между тем как для организации производства в указанном выше масштабе потребуются капиталовложения в размере 53 млн. руб.

*Нефтеперерабатывающая промышленность.* В настоящее время большая часть гумбина нефтеперерабатывающим заводам Азербайджана поставляется в кусковом виде. Последний размалывается на Бакинском заводе им. Джапаридзе. Транспортировка по железной дороге сырого влажного гумбина вызывает дополнительные расходы в сумме 60,1 тыс. руб. в год. Кроме того, себестоимость помола гумбина на указанном заводе на 2 р. 68 к. выше, чем на гумбрском заводе.

Организация помола на месте всего добываемого гумбина потре-

бует капитальных вложений, с учетом увеличения оборотных фондов, в сумме 823 тыс. руб., между тем как экономия составит 380,6 тыс. руб. в год.

Весьма перспективным является использование в нефтеперерабатывающей промышленности активированного бентонита вместо природных адсорбентов.

Расход гумбина в среднем составляет 31% от веса очищаемых им нефтепродуктов, при маслосемкости гумбина 29%. Вследствие этого безвозвратные потери нефтепродуктов составляют 9%, из коих только 1,45% являются ненужными смолистыми веществами, а остальные 7,55% — ценными маслами.

Промышленное испытание активированного бентонита Ванис-Кедского участка Асканского месторождения на Бакинском нефтемаслозаводе им. Джапаридзе дало положительные результаты. Расчеты показывают, что использование 1 т активированного бентонита в нефтеперерабатывающей промышленности вместо гумбина дает экономию в размере 21 р. 38 к.

В связи с изложенным целесообразно для нефтеперерабатывающей промышленности на базе Даш-Салахлинского месторождения построить завод проектной мощностью в 20 тыс. т активированного бентонита в год. Капиталовложения на строительство завода с учетом оборотных фондов составят 2250 тыс. руб. Экономия от внедрения указанного количества активированного бентонита в нефтеперерабатывающей промышленности составит 428 тыс. руб. в год, что обеспечит окупаемость капитальных вложений за 5 лет.

*Масложировая промышленность.* Одной из отраслей народного хозяйства, где применение бентонитов имеет исключительно важное значение, является масложировая промышленность. Здесь бентониты используются как естественные, так и активированные для удаления из жиров и растительных масел вредных примесей коллоидного характера.

В связи с использованием щелочи для этой цели при глубокой рафинации черного хлопкового, соевого и рапсового масел, с осветлением их до степени установленной ГОСТ, потери доходят до пятикратного размера от количества свободных жирных кислот, содержащихся в нерафинированном черном масле.

Использование каждой тонны активированного бентонита в масложировой промышленности, при средней кислотности растительных масел по СССР 3,9%, снижает безвозвратные потери масел на 941 кг. Кроме того, при отбеливании масла и саломаса, идущего на производство маргарина, 60% маргарина может быть отнесено к высшему сорту, в то время как без отбеливания получается маргарин не выше I сорта.

Вследствие этого внедрение активированного бентонита в масложировой промышленности в количестве 21 тыс. т, даст экономию в сумме 5513 тыс. руб.

Для организации производства активированного бентонита в намеченном выше масштабе потребуются капиталовложения с учетом оборотных фондов в размере 5,6 млн. руб. Таким образом, экономия, полученная от внедрения в масложировой промышленности активированного бентонита, обеспечит окупаемость капитальных вложений в течение одного года.

*Винодельческая промышленность.* В производстве виноградного вина одним из важнейших процессов является осветление (оклейка) вин. Для этой цели применяются рыбий клей, яичный белок, желатин и казеин, которые дефицитны, дороги и имеют ряд недостатков.

В последнее время для этой цели широко применяются бентонитовые глины. Они хорошо адсорбируют термолабильные вещества, обеспечивают устойчивость вин и предупреждают появление опасных заболеваний вина — медного и железного касса.

Проведенными в промышленном масштабе в течение ряда лет опытами было установлено, что для оклейки вин наилучшим является асканский бентонит. Этот бентонит — бентоколл полностью вытеснил в винодельческой промышленности Грузии органические вещества. Большую потребность предъявляет на эту продукцию винодельческая промышленность и других Союзных республик.

Расчеты показывают, что оклейка бентоколлом 1000 дал вина на 11 р. 48 к. дешевле по сравнению с существующим способом. Обеспечение потребности винодельческой промышленности страны в бентоколле в указанном выше количестве даст экономию в сумме 1794 тыс. руб. в год. Кроме того, экспорт бентоколла может обеспечить значительное поступление иностранной валюты. Организация производства бентоколла потребует сравнительно незначительных капиталовложений — не более 600 тыс. руб., которые окупятся в самый короткий срок.

*Фармацевтическая промышленность.* В настоящее время у нас в медицине в большом количестве используется свиное сало и ланолин для приготовления различных мазей. Их недостатком является окисляемость при продолжительном хранении. Вместе с тем свиное сало и ланолин, применяемые в медицине, дорогостоящи.

Высококоллоидный бентонит — аскаколл с успехом заменяет их, причем мази, приготовленные на его основе, не подвержены окислению под влиянием кислорода атмосферного воздуха.

Использование 1000 т аскаколла в фармацевтической промышленности вместо свиного сала и ланолина даст экономию в размере 1935 тыс. руб. в год, между тем как капитальные затраты на организацию производства этой продукции составят не более 200 тыс. руб.

В заключение следует коснуться вопроса использования бентонитовых глин в ирригационном строительстве. Борьба с фильтрационными потерями из каналов и водоемов, особенно в районах с ограниченными водными ресурсами, является весьма актуальной народнохозяйственной задачей. Простым и эффективным антифильтрационным мероприятием на каналах внутрихозяйственной сети является устройство глубинного (погребенного) экрана из бентонитовых глин. Экраны из смеси грунта с бентонитом (5—15% по весу) и экраны из слоя чистого бентонита толщиной в несколько сантиметров обеспечивают резкое снижение фильтрации.

Проведенными институтом «Средазгипроводхлопок» исследованиями установлено, что добавка 10% азкамарского бентонита к сильно фильтрующему грунту (песку) уменьшает фильтрационную способность последнего в десятки раз. Полевые испытания антифильтрационных свойств бентонитов, приведенные Ташкентским областным управлением оросительных систем, показали, что на 1 км канала потеря воды с 35% сократилась до 3,5%. Аналогичные результаты были получены в условиях Ферганской долины, в Армянской ССР и др.

Стоимость производства таких экранов небольшая и при применении ручного труда составила 40 коп. за 1 м<sup>2</sup>. Расчеты показывают, что в условиях Армянской ССР использование 10 тыс. т бентопорошков даст возможность сократить потери воды в оросительной системе республики на 100 млн. м<sup>3</sup> в год, а экономия от сокращения этих потерь составит 290 тыс. руб.

Вышеизложенное показывает, что использование бентонитов в народном хозяйстве дает исключительно большой экономический эффект. В связи с этим дальнейшее развитие добычи и переработки бентонитовых глин в нашей стране является важной народнохозяйственной задачей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ✓ Абдуллаев Р. Н. Новые данные в изучении мезозойского вулканизма Малого Кавказа. Баку, изд-во АН АзССР, 1963.
- Авакян Г. С. Об условиях образования Саригюхского месторождения бентонитовых глин. Изв. АН АрмССР, «Наука о Земле», т. 21, 1968, № 5, с. 45—52.
- ✓ Агафонов А. В. Алюмосиликатные катализаторы. М., Гостоптехиздат, 1952.
- ✓ Азизбеков Ш. Р. Геология и петрография северо-восточной части Малого Кавказа. Баку, изд-во АН АзССР, 1947.
- Алиев А. Г., Ализаде Х. А. Распространение и условия залегания верхне-меловых бентонитов на северо-восточном склоне Малого Кавказа. Изв. АН АзССР, 1961, № 6, с. 51—60.
- ✓ Ализаде Х. А. Генетические типы и минералогия бентонитовых глин северо-восточной части Малого Кавказа. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 3, с. 105—113.
- Ализаде А. А. Залежи бентонитовых глин в районе с. Дашсалахлы. Докл. АзССР, т. 18, № 4, 1962.
- Алисов Б. П., Берлин И. А., Михель В. М. Курс климатологии, ч. III, Л., Гидрометеиздат, 1954, с. 320.
- Ананова Е. Н. Флора и растительность района нижнего течения р. Камы в среднем плиоцене (по данным палинологического анализа). «Ботанический журнал», т. 41, 1956, № 7, с. 976—991.
- Ананова Е. Н. Раннеакчагыльская флора Юски-Такермень. В сб. «Проблемы палеогеографии». Л., Изд-во ЛГУ, 1965, с. 7—29.
- Андреев С. В., Мартенс Б. К. Определение влажности почв методом ядерного магнитного резонанса. «Почвоведение», 1960, № 10, с. 112—115.
- Аринушкина Е. А. Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во МГУ, 1961, с. 1—491.
- Бадалов С. Т. Пирохроит, цинкосодержащий серпентин и аллофан из месторождения Алмалык. Зап. Всесоюз. минер. о-ва, ч. 87, вып. 6, 1958, с. 698—700.
- Бакурадзе А. Н., Якобашвилли Г. Я. О действии тига-аскане на секреторную деятельность желудка у собак. В сб. «Применение в медицине препаратов из бентонитовой глины Асканского месторождения». Тбилиси, изд. мед. ин-та, 1969, с. 13—14.
- Баранов В. И. Этапы развития флоры и растительности в третичном периоде на территории СССР. М., изд-во «Высшая школа», 1959, с. 261—266.
- Батталова Ш., Асанова О. Л., Сокольский Д. В. Исследование каталитических свойств бентонитовой глины Монракского месторождения Казахской ССР. Сообщение I. Вестн. АН Каз. ССР, № 6, 1958, с. 62.
- Башлев А. И., Кирсанов Н. В. Бикляньское месторождение бентонитовых глин в Татарии. В сб. «Бентонитовые глины Поволжья». Казань. Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 13, 1966, с. 28—43.
- Бегунова Р. Д. и др. Бентонит как стабилизатор. «Виноделие и виноградарство СССР». 1964, № 8.
- Белых Л. Г., Куролени О. А., Скрипка А. Л. Измерение влажности угольной шихты методом ядерного магнитного резонанса. «Заводская лаборатория», т. 29, 1963, № 2, с. 168—172.
- Белянкин Д. С., Петров В. П. Петрографический состав и происхождение асканских глин. М., Изв. АН СССР, серия геол., 1950, № 2, с. 33—44.
- Бершов Л. В., Минеева Р. М., Нюссик Я. М. О формах вхождения меди в некоторые минералы. «Геохимия», 1968, № 11, с. 1398—1400.
- Благодаров М. Л. «Отбеливающие земли, их свойства и применение для очистки нефтепродуктов». Баку—Москва, ОНТИ, Азнефтеиздат, 1944, с. 13—15.
- Блох А. М. Бентонитовые глины в Забайкалье. Докл. АН СССР, т. 128, № 5, 1959, с. 1042—1045.
- Боли А. Северная Америка. Изд. ОГИЗ, 1948, с. 548.
- Бостоганашвили В. С. Сухие мази. Тр. Тбил. науч.-исслед. хим.-фармац. ин-та. Тбилиси, 1956, с. 135.

- Бостоганашвили В. С., Цагарейшвили Г. В. Уточнение метода получения препарата тиха-аскане. Тр. института фармакохимии АН ГССР, Тбилиси, 1965, с. 152.
- Бостоганашвили В. С., Цагарейшвили Г. В., Георгиевский В. П. Медицинские суспензии на тиха-аскане и их количественный анализ. Тр. Института фармакохимии АН ГССР, т. 10. Тбилиси, 1965, с. 468.
- Бостоганашвили В. С., Цагарейшвили Г. В. К вопросу внедрения асканского бентонита в производство лекарств. В сб. «Применение в медицине препаратов из бентонитовой глины Асканского месторождения». Тр. АН ГССР. Тбилиси, 1969, с. 9.
- Ботвина Л. М. и др. Келесский бентонит, как добавка для получения черепицы из лёсса. Докл. АН УзССР, № 4, 1961, с. 23—27.
- Брагин Ю. Н. Бентонитовые глины триасовых отложений Донбасса. «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 3, с. 91—95.
- Брунауэр С. Адсорбция газов и паров, т. 1. М., Изд-во иностр. лит., 1948, с. 562.
- Быков В. Т., Герасимова В. Г. Адсорбция паров бензола природными сорбентами Дальнего Востока. Тр. Дальневост. филиала СО АН СССР, серия хим., вып. 4. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 41—48.
- Вадачкория Л. К. Бентобиотики и их значение в развитии пищевой индустрии. В кн. «Тезисы докладов совещания по исследованию и использованию глин и глинистых минералов». М., ИГЭМ, 1966, с. 218.
- Вайнштейн С. М., Козлова Т. Е. Методы оценки минеральных пород как сырья для приготовления катализаторов и адсорбентов. В сб. «Природные минеральные сорбенты». Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 283—288.
- Васильев В. С., Колбин М. Ф., Краснова В. Н. Цеолиты в мезозойских и кайнозойских отложениях Пензенской области. Докл. АН СССР, т. III, № 2, 1956, с. 410—412.
- Ведеполь К. Х. Геохимический обзор распределения цинка. В сб. «Проблемы геохимии», М., изд-во «Наука», 1965, с. 204—210.
- Веретенников Н. В., Ляхович Л. В. Глинистые минералы тонкопелитовой фракции туфогенно-осадочных пород венда Белоруссии. В кн. «Материалы симпозиума по изучению и использованию глин Белоруссии». Минск, Изд. АН БССР, 1968, с. 12—14.
- Викулова М. Ф. Определение минералогического состава частиц глин <math><0,001\text{ мкм}</math> с помощью иммерсионных жидкостей. В сб. «Кора выветривания», вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1952, с. 190—192.
- Викулова М. Ф. Влияние условий образования глин нижнего карбона западной части Подмосковского бассейна на изменение их состава. В сб. «Дельтовые и мелководно-морские отложения». М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 206—210.
- Витовская И. В., Берхин С. И., Яшина Р. С. О серпентиновой составляющей никелевых силикатов. Докл. АН СССР, т. 189, № 5, 1969, с. 1092—1094.
- Витюгин В. М., Богма А. С. Оценка комкуемости мелкозернистых материалов. Изв. вузов, «Черная металлургия», 1969, № 4, с. 18—22.
- Влодарская В. Л. Об аллотигенности глинистых минералов мезо-кайнозойских отложений Западного Предкавказья. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 4, с. 53—62.
- Волярович М. П., Шукин А. И. Применение ядерного магнитного резонанса для определения влажности дисперсных систем и свойств связанной воды. «Коллоидный журнал», вып. 26, 1964, № 3, с. 386.
- Вялов О. С. Палеоген южного побережья Кара-Богаз-Гол. Тр. Ин-та геол. АН ТССР, т. 1. Ашхабад, 1956, с. 163—171.
- Гаев И. А. и др. Базавлукская металлоносная провинция Украинского щита. «Разведка и охрана недр», 1967, № 9.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. М., Сельхозгиз, 1933, с. 243—384.
- Гинзбург И. И. Генезис глин. Неметаллические ископаемые СССР, т. IV. Глины и каолины. М.-Л., изд-во АН СССР, 1941, с. 52—60.
- Гинзбург И. И. Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала. Тр. Ин-та геол. наук, вып. 81. М., изд-во АН СССР, 1947, с. 1—132.
- Гинзбург И. И. Геохимия и геология древней коры выветривания на Урале. В кн. «Древняя кора выветривания на ультраосновных породах Урала». Тр. ИГН, вып. 81, серия 2. М., Изд-во АН СССР, 1947, с. 1—128.
- Гинзбург И. И. Кора выветривания, ее диагностические признаки и ее значение в фациальном анализе. В кн. «Методы изучения осадочных пород», т. II. М., Госгеолтехиздат, 1957, с. 319—348.
- Гинзбург И. И. Ближайшие задачи при решении важнейших проблем минералогии глин. Исследование и использование глин. Львов, Изд-во Львов. ун-та, 1958, с. 7—31.
- Гинзбург И. И. Типы кор выветривания, формы их проявления и классификация. В сб. «Кора выветривания», вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 71—101.

Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. М., Изд-во АН СССР, 1951.

Глonti Ш. И. Приготовление ложной эмульсии на тиха-аскане. В сб. «Биологически активные вещества флоры Грузии». т. 10. Тр. Ин-та фармакохимии, серия 1, вып. 10, Тбилиси, изд-во «Мецниереба», 1967, с. 161.

Голубятников В. Д. Геология и полезные ископаемые третичных отложений Дагестана. М., Госгеолгиздат, 1940.

Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., изд-во «Наука», 1963, с. 302.

Горбунова Л. И. Вулканические породы в меловых отложениях Дагестана. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 2, с. 126—130.

Гричук В. П. Материалы к палеоботанической характеристике четвертичных и плиоценовых отложений северо-западной части Прикаспийской низменности. Тр. Ин-та геогр. АН СССР, вып. 61, т. 11. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1954, с. 5—79.

Гроссгейм Г. А. О распространении гильяби (кеффекелитов) в разрезе мела и палеогена юго-восточной части Кавказа. Зап. Всес. минер. о-ва, серия 2, ч. 70, вып. 2, 1941.

Гусев Б. Ф. Связанная вода бентонитовых и бентонитоподобных глин Поволжья. Тр. Геол. ин-та, вып. 13. Казань, 1966, с. 82—89.

Дзоцендзе Г. С. Влияние вулканизма на образование осадков. М., изд-во «Недра», 1965, с. 155.

Дзоцендзе Г. С. Роль вулканизма в образовании осадочных пород и руд. М., изд-во «Недра», 1969, с. 322.

Дистанов У. Г. О фациях ниже- и верхнесызранских слоев палеогена Среднего Поволжья. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 2.

Доброхотов М. Н. Схема стратиграфии докембрия Украинского щита. «Советская геология», 1967, № 6, с. 17—25.

Додатко А. Д., Романенко Г. Н. Глинистые минералы из коры выветривания ультраосновных пород Среднего Приднепровья. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 1, с. 99—105.

Докучаев П. Н., Хохлов Д. Г., Ручкин И. Е. Влияние добавок бентонита и извести на процесс производства железорудных окатышей. Бюлл. ЦНИИЧМ, серия 4, информ. 23, 1966, с. 12—14.

Дорофеев П. И. О плиоценовой флоре Самарской Луки. Докл. АН СССР, т. 110, № 4, 1956, с. 665—667.

Дорофеев П. И. Новые данные о плиоценовой флоре Камы. Докл. АН СССР, т. 117, № 3, 1957, с. 487—490.

Дьяконов Ю. С. О прямой расшифровке рентгенограмм смешаннослойных минералов. В сб. «Рентгенография минерального сырья», вып. 1. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 97—107.

Евсеев М. Ф. Полезные ископаемые Красноярского края. Красноярское краев. изд-во, 1938.

Ездаков В. И. Адсорбция паров глинами. «Узбекский химический журнал», 1959, № 1, с. 29.

Ездаков В. И., Ездакова Л. А. Адсорбционные кривые паров воды для живых биологических объектов. Тр. Узб. гос. ун-та, новая серия, вып. 67, 1957, с. 225.

Ерофеев В. С. Примаракская группа месторождений бентонитовых глин в Зайсанской впадине. Алма-Ата, изв. АН КазССР, серия геол., 1964, № 2, с. 18—28.

Ерощев-Шак В. Л., Нестеренко И. Л. Формирование глинистых минералов в додевонских корах выветривания центральной части Русской платформы. Бюлл. МОИП, новая серия, отд. геол., т. 42 (6), 1967, с. 136—137.

Жакова М. А., Цагарейшвили Г. В., Башура Г. С. К вопросу исследования мазей на бентонитовых основах. Сообщения АН СССР, т. 55, вып. 1. Тбилиси, 1967, с. 117.

Жгенти Н. М., Родопуло А. К. Внедрение аскангеля в производство. «Виноделие и виноградарство СССР», 1950, № 12, с. 12.

Забелин В. А. Изучение кристаллической структуры кремнезема опалов и опалосодержащих пород. Зап. Всес. Минер. о-ва, вторая серия, ч. 91, вып. 3, 1962, с. 343—350.

Закиров М. З. Полезные ископаемые эоценовых отложений Приташкентского района. Ташкент, Изд. филиала АН УзССР, 1966.

Закиров М. З. О вещественном составе глин Кокайтского месторождения. «Узбекский геологический журнал», 1966, № 4, с. 3—204.

Закиров М. З., Садыков И. И., Смолина Л. Б. Физико-химические свойства опоквидных глин Кермининского месторождения. «Узбекский геологический журнал», 1967, № 1, с. 48—52.

Земятченский П. А. Глины СССР. М.-Л., изд-во АН СССР, 1935, с. 340.

Зинченко В. И. Осветление сула закарпатским (горбским) бентонитом. «Виноделие и виноградарство СССР», 1961, № 8, с. 15—17.

Зульфугаров З. Г. Исследование физико-химических свойств и отбеливающей способности глин месторождений Азербайджанской ССР и гумбрина. Баку, Изд. АН АзССР, 1957, с. 248.

- Зульфугаров З. Г. и др. Оклейка вин бентонитовыми глинами гильяби Ше-мажинского и Геокмалинского месторождений Азербайджана. Тр. Ин-та химии, т. XVI. Баку, Изд. АН АзССР, 1957.
- Зульфугаров З. Г., Алиев А. С. Рентгенографическое и электроннографическое исследование гильяби различных месторождений Азербайджана. «Азербайджанский химический журнал». Баку, Изд. АН АзССР, 1964, № 4.
- Зульфугаров З. Г. и др. Исследование крекирующей активности гильяби Кобыстана и Казаха (Али-Байрамлы). Уч. зап. Аз. гос. ун-та им. С. М. Кирова, № 3. Баку, 1966.
- Зульфугаров З. Г. и др. Исследование отбеливающей способности гильяби Дашсалахлинского месторождения. «Азербайджанский химический журнал», Баку, Изд. АН АзССР, 1968, № 4, с. 45—50.
- ✓ Зхус И. Д. Глинистые минералы и их палеогеографическое значение. М., изд-во «Наука», 1966, с. 279.
- Игнатьев В. И. Татарский ярус центральных и восточных областей Русской платформы, ч. II. Изд. Казан. ун-та, 1963, с. 337.
- Исмаилов Р. Г., Кардаш И. М. Отбеливающие способности глин Азербайджана. «Азербайджанское нефтяное хозяйство», 1948, № 2, 3.
- ✓ Казаринов В. П. и др. Выветривание и литогенез. М., изд-во «Недра», 1969, с. 456.
- Казмина Т. И. Геохимическое исследование майкопских и хадумских отложений Хадыженского и Нефтяно-Ширвенского месторождений. Тр. МГРИ, вып. 104, 1938.
- Казмина Т. И. К геохимическому изучению майкопских отложений Западного Предкавказья. Геохимический сборник, т. I. Тр. ВНИГРИ, вып. 28. Л.-М., Госгеолтехиздат, 1949.
- Кац Н. Я., Кац С. В. О флоре и растительности плиоцена Нижней Камы, Бюл. МОИП, отд. биол., т. VXXVII (4), 1962, с. 62—77.
- Качинский Н. А. Физика почвы. М., изд-во «Высшая школа», 1965, с. 206—223.
- Квливидзе В. И. Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Материал 2 Всесоюзного совещания по цеолитам АН СССР. М.-Л., изд-во «Наука», 1956.
- Квливидзе В. И. и др. Исследование адсорбции паров воды на поверхности силикагеля методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В сб. «Кинетика и катализ», т. 3, вып. 1, 1962, с. 91—98.
- Керимов Г. К., Эфендиев И. Э. Пласт монтмориллонитовых глин в отложениях сарматского яруса Дагестана. Тр. Ин-та геол., вып. 7. Махачкала, 1968.
- Кирсанов Н. В. Плиоценовые глины Татарской АССР. Тр. Казан. филиала АН СССР, серия геол., вып. 1, Казань, 1948, с. 3—154.
- Кирсанов Н. В. Бентонитовые и бентонитоподобные глины Поволжья. Изв. Казан. филиала АН СССР, серия геол., вып. 1, 1961, с. 119—141.
- Кирсанов Н. В. Состояние и пути развития бентонитовой промышленности в Поволжье. Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 13. Казань, 1966, с. 3—9.
- ✓ Кирсанов Н. В. К вопросу о генетических особенностях и закономерностях размещения месторождений бентонитовых глин в СССР. Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 24. Казань, 1969, с. 18—26.
- Кирсанов Н. В., Власов В. В., Сабитов А. А. О минералогическом составе бентонитовых глин Нурлатского месторождения в Татарской АССР. «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 3, с. 96—104.
- Кирсанов Н. В., Толмачева В. К. Глинистые породы Среднего Поволжья как сырьевая база для производства высококачественного керамзита. В сб. «Керамзит и аглопорит как строительный материал». М., изд-во «Недра», 1966, с. 34—41.
- Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. Л., Госхимиздат, 1958, с. 1047.
- Коваленко Д. Н. Минералогический состав бентонитовых глин Черкасского месторождения. Исследование и использование глин. Изд. Львов. ун-та, 1958, с. 180—186.
- Коваленко Д. Н. Минералогический состав бентонитовых глин главных месторождений Украинской ССР. Бентонитовые глины Украины. Киев, Изд. АН УССР, 1958, с. 23—40.
- ✓ Копелиович А. В., Коссовская А. Г., Шутков В. Д. О некоторых особенностях эпигенеза терригенных отложений платформенных и геосинклинальных областей. Изв. АН СССР, серия геол., М., 1961, № 6, с. 18—21.
- Корчагин В. В. Литология юрских отложений юго-западной части Татарской АССР и смежных с нею районов. Казань, Изд-во Казан. ун-та, 1962, с. 142.
- ✓ Коссовская А. Г. Факторы, определяющие минеральный состав глин в условиях платформы и геосинклинали. Докл. АН СССР, т. 129, № 6, 1959, с. 1397—1400.
- ✓ Коссовская А. Г. Минералогия терригенного мезозойского комплекса Вилюйской впадины и Западного Верхоянья. Тр. Геол. ин-та АН СССР, вып. 63. М., изд-во «Наука», 1962, с. 3—189.
- Коссовская А. Г. Предисловие к книге Ж. Милло «Геология глин», М., изд-во «Недра», 1968, с. 5—16.

- ✓ Коссовская А. Г., Дриц В. А., Александрова В. А. К истории триоктаэдрических слюд в осадочных породах. «Литология и полезные ископаемые», 1963, № 2, с. 178—196.
- ✓ Коссовская А. Г., Шутов В. Д., Александрова В. А. Зависимость минерального состава угленосных формаций от условий осадкообразования. «Литология и полезные ископаемые», 1964, № 2, с. 20—38.
- ✓ Котельников Д. Д. Новые данные о составе и генезисе глинистых минералов в отложениях майкопской серии Предкавказья. Докл. АН СССР, т. 142, № 5, 1962, с. 1146—1149.
- Кравченко М. М. Пути использования бентонитовых глин Таганского месторождения в народном хозяйстве. В сб. «Химическое и горнорудное сырье Казахстана». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968, с. 189—192.
- Кречетова Г. Д., Чудинова И. А., Шапот В. С. О свойствах поливинилсульфата как ингибитора рибо- и дезоксирибонуклеаз. «Биохимия», т. 28, 1963, № 4, с. 682—692.
- Круглицкий Н. Н. Метод регулирования структурно-механических свойств глинистых суспензий для бурения. «Украинский химический журнал», т. 30, 1964, № 5, с. 533—537.
- Круглицкий Н. Н. и др. Влияние обменных ионов на развитие коагуляционных структур в водных дисперсиях глинистых минералов. «Украинский химический журнал», т. 32, 1966, № 5.
- Кувшинова Н. И., Грязев Н. Н. Контактные превращения неопределенных углеводородов на опоках Поволжья. В сб. «Природные минеральные сорбенты». Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 273—282.
- Кузнецова Т. А. Флора верхнеплиоценовых отложений Среднего Поволжья и ее стратиграфическое значение. Махачкала. Тр. Каз. фил. АН СССР, серия геол., вып. 10, 1964, с. 1—186.
- Кузнецова Т. А. Значение спорово-пыльцевых спектров для расчленения и корреляции морских и континентальных верхнеплиоценовых отложений Поволжья и смежных областей. В сб. «Стратиграфия неогена восточных районов Европейской части СССР». М., изд-во «Недра», 1971, с. 65—80.
- ✓ Куковский Е. Г. Палыгорскитовые глины на Украине. «Советская геология», 1960, № 7, с. 116—118.
- Куковский Е. Г. О минералогических превращениях в коре выветривания кристаллических пород юга Украинского кристаллического массива. В сб. «Кора выветривания», вып. 5, М., изд-во АН СССР, 1963, с. 35—47.
- Куковский Е. Г., Седлецкий Н. Д. Гидрохлорит из коры выветривания амфиболита юга Украинского кристаллического щита. Докл. АН СССР, т. 108, № 4, 1956, с. 719—722.
- Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., изд-во «Высшая школа», 1966.
- Кутателадзе К. С., Мамладзе Р. А., Круглицкий Н. Н. Реологические исследования и кинетика структурообразования перлитсодержащих полуфарфоровых шликеров. Сообщ. АН Груз. ССР, т. 58, № 2, Тбилиси, Изд. АН ГССР, 1967.
- Кутателадзе К. С., Мамладзе Р. А., Круглицкий Н. Н. Исследования процессов структурообразования в перлитсодержащих фарфоровых массах, Тр. Груз. политехн. ин-та, № 3, Тбилиси, 1968.
- Лапутина И. П., Нарбутт К. И. Эмиссионные рентгеновские спектры алюминия в некоторых минералах. Изв. АН СССР, серия физич., т. 31, 1967, № 6.
- Леонов Г. П. Палеогеновая система. Геология СССР, т. XI, Поволжье и Прикамье, ч. I, М., изд-во «Недра», 1967, с. 579—603.
- Лидер В. А. Геология Северососьвинского бурогоугольного бассейна. В кн. «Материалы по геологии и полезным ископаемым Урала», вып. 11, М., изд-во «Недра», 1964, с. 1—145.
- Лисицына Н. А. К вопросу о выветривании кислых пород в условиях влажных тропиков. «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 4, с. 28—40.
- Лисицына Н. А., Газенко С. Д. Новые данные о коре выветривания лабрадоритов северо-западной части Украинского кристаллического щита. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 4, с. 3—19.
- Литвиненко А. У., Додатко А. Д., Хорошева Д. П. Особенности строения, состав и полезные ископаемые коры выветривания на ультраосновных породах Среднего Приднепровья. В сб. «Кора выветривания», вып. 6, М., изд-во АН СССР, 1963.
- Литвиненко А. У., Эльянов М. Д. Поверхность фундамента и мощность коры выветривания кристаллических пород Украинского щита. В сб. «Вопросы геологии и минералогии рудных месторождений», вып. 2, М., изд-во «Недра», 1967.
- Логина В. Н. Глины готеривских отложений в Татарской АССР и прилегающих районах Ульяновской области. Изв. Казанского фил. АН СССР, серия геол., 1955, № 3, с. 9—107.
- Лоза В. М., Вечер А. С. Эффективность осветления вин различными бентонитами. Тр. Краснодарского института пищевой промышленности, вып. 18, Краснодар, изд-во «Советская Кубань», 1958.

Лоза В. М., Яцына А. Н. Ускоренная обработка столовых белых вин против белково-коллоидных помутнений. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1965, № 5.

✓ Мак-Юан Д. М. К. Монтмориллонитовые минералы. В кн. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». М., изд-во «Мир», 1965, с. 177—240.

Матяш В. И. Магнитный резонанс протонов воды в цеолитах. «Структурная химия», т. 3, 1962, № 2, с. 214—215.

Машрыков К. К., Тиунов К. В., Певцов М. Н. К тектонике Огланлинского месторождения бентонитовых глин. Изв. АН ТССР, серия физико-технических, химических и геологических наук. Ашхабад, 1966, № 4.

Мачабели Г. А. Условия образования монтмориллонитовых глин угленосной и пестроцветной свит Ахалцихской депрессии. В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 5. Изд-во Львов. ун-та, 1958.

Мачабели Г. А. К вопросу генезиса глинистых минералов в осадочных породах. Тр. КИМС, вып. IV (6), серия геол. Тбилиси, 1963, с. 209—221.

✓ Мачабели Г. А. Месторождения бентонитовых глин СССР и их связь с вулканизмом. В сб. «Вулканогенно-осадочные породы и полезные ископаемые». М., изд-во «Наука», 1965, с. 133—145.

Мачабели Г. А. и др. Бентонитовые глины главнейших месторождений Поволжья. Тр. КИМС, вып. VI (8), Тбилиси, 1965, с. 3—25.

Мельников В. С., Мельник Ю. М. Проблема оксония в минералогии. Минералогический сборник Львовского ун-та, вып. 3, № 23, 1969.

Мерабишвили М. С. Бентонитовые глины. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 128.

Мерабишвили М. С. и др. Состояние и перспективы освоения бентонитовых глин главнейших месторождений СССР. Геологический сборник КИМС, № 2. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 222—243.

✓ Мерабишвили М. С. и др. Сравнительное изучение бентонитов основных месторождений Кавказа и Средней Азии. Тр. КИМС, вып. II (4). Тбилиси, 1960, с. 139—171.

Меренков В. Я., Разумова В. Н. Бентонитовые глины Огланлинского месторождения. Тр. ВГРИ, вып. 22, М., 1947, с. 101—111.

Милло Ж. Геология глин. М., изд-во «Недра», 1968.

✓ Муравьев В. И. Об идентификации монтмориллонитовых минералов. «Литология и полезные ископаемые», 1971, № 5, с. 132—135.

Набоко С. И. Вулканизм Камчатки и Курильских островов. Тр. Лаборатории вулканологии, вып. 17. М., Изд-во АН СССР, 1959, с. 3—190.

✓ Набоко С. И. Гидротермальный метаморфизм пород в вулканических областях. М., Изд-во АН СССР, 1963, с. 172.

✓ Набоко С. И. Современные фации гидротермально измененных пород. В сб. «Современный вулканизм», т. I. М., изд-во «Наука», 1966.

Наумов Л. А. Минеральные корма и их применение. М., изд-во «Колос», 1951.

Наумов А. И., Загородных В. А. Бентонитовые глины Кустанайской области. В сб. «Химическое и горнорудное сырье Казахстана». Алма-Ата, изд-во «Наука», 1968, с. 185—188.

Нерпин С. В., Дерягин Б. В. Исследование механических и гидрологических свойств грунтов на основе учета поверхностных сил. Доклады к V Международному конгрессу по механике грунтов и фундаментостроению. М., Госстройиздат, 1961, с. 66.

Нестеренко И. П. Кора выветривания ультраосновных пород северо-восточной части Украинского кристаллического массива. Изв. Днепрпетр. горн. ин-та, т. 40, 1961, с. 317—328.

Нестеренко И. П. Глинистые минералы в коре выветривания кристаллической части Среднего Приднепровья. Информ. бюлл. Министерства геол. СССР, вып. 5, 1966.

Нестерова И. А. Адсорбция оснований на глинистых породах и их изменение по разрезу. В кн. «Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага». Тр. ГИН АН СССР, вып. 115. М., изд-во «Наука», 1965, с. 204—213.

✓ Никитина А. П. К вопросу о формировании и типах кор выветривания на породах кристаллического фундамента Курской магнитной аномалии. В сб. «Региональное развитие кор выветривания в СССР». Кора выветривания, вып. 6. М., изд-во АН СССР, 1963.

✓ Никитина А. П. Древняя кора выветривания кристаллического фундамента Воронежской антеклизы и ее бокситоносность. М., изд-во «Наука», 1968, с. 3—153.

Никитина А. П., Королев Ю. М., Воронцов В. Г. О палыгорските и сапоните из коры выветривания Курской магнитной аномалии. В сб. «Кора выветривания», вып. 6. М., изд-во АН СССР, 1963, с. 48—54.

Никитюк Л. А. Геологические и гидрогеологические исследования в восточной части Краснодарского полуострова. Тр. ВГО, вып. 179, М., 1932.

Нилов В. В. Применение бентонита для удаления из суслу окислительных ферментов. «Виноделие и виноградарство СССР», 1961, № 8.

Нилов В. И., Скурихин И. М. Химия виноделия. М., изд-во «Пищевая промышленность», 1967.

Нилов В. И., Тюрин С. Т. Созревание и хранение виноматериалов в крупных резервуарах. М., изд-во «Пищевая промышленность», 1967.

Носов Г. И. Монтмориллонитизация гидрослюды как диагностический признак третичных нефтеносных свит Дагестана. Изв. АН СССР, серия геол., 1962, № 10, с. 46—54.

Ныркоу А. А. По поводу доказательств аллотигенности глинистых минералов (Некоторые замечания по книге М. А. Ратеева — «Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах»). Изв. АН СССР, серия геол., 1968, № 2, с. 144—146.

✓ Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, изд-во АН УССР, 1961, с. 289.

Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П., Валицкая В. М. Определение величины набухания глин. «Коллоидный журнал», т. 24, 1962, № 1, с. 55—57.

Овчаренко Ф. Д. и др. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. Киев, изд-во «Наукова думка», 1966, с. 120.

Панчаренко Ф. Д. и др. Палыгорскит в бурении. Киев, изд-во «Техника», 1966.

Панчава А. Д., Куридзе Ц. А. Эффект ускорения гидролиза крахмала амилазой под влиянием бентонитовых глин. Тезисы XXI студ. науч. конф. Изд. Груз. зоотехн. вет. учебн.-исслед. ин-та, Тбилиси, 1966.

✓ Петров В. П. Вулканическое стекло и цеолитообразование. В кн. «Водные вулканические стекла и поствулканические минералы». М., изд-во «Наука», 1967, с. 7—25.

✓ Петров В. П. О путях и последовательности формирования минералов тонких фракций. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 1.

✓ Петров В. П. Основы учения о древних корях выветривания. М., изд-во «Недра», 1967, с. 327.

Пиванова Г. П. Ингибиторы в сыворотках крови людей и животных к гемоглобинирующим антигенам клещевого энцефалита. Тезисы VI сессии института полиомиелита и вирусных энцефалитов. Изд. Ин-та полиомиелита и вирусных энцефалитов, М., 1961, с. 246—247.

Пилосов А. М. Суббентонитовые глины, сланцы и лессовые породы Средней Азии для производства керамзита и аглопорита. В кн. «Керамзит и аглопорит» как строительный материал. М., изд-во «Недра», 1966, с. 64—74.

Померанцев Н. М. Применение ядерного магнитного резонанса для аналитических целей. «Заводская лаборатория», т. 26, 1960, № 8, с. 950—956.

Попов В. И. и др. Руководство по определению осадочных фацциальных комплексов и методика фацциально-палеогеографического картирования. М., Гостоптехиздат, 1963, с. 714.

Прянишников С. Е. Келесское месторождение бентонитовых глин. В сб. «Бентониты Узбекистана». Ташкент, изд-во АН Узб. ССР, 1963, с. 54—62.

Пушкина З. В. «Поровые воды глинистых пород и их изменение по разрезу». В кн. «Постседиментационные изменения четвертичных и плиоценовых глинистых отложений Бакинского архипелага». Тр. ГИН АН СССР, вып. 115. М., изд-во «Наука», 1965, с. 160—203.

Радкевич П. Е. Стимуляторы влияют на рост свиней и качество мяса. «Свиноводство», 1969, № 3, с. 33—35.

Разумова В. Н. «Меловые и третичные формации западной части Центрального и Южного Казахстана». Тр. ГИН АН СССР, вып. 46. М., изд-во «Наука», 1961, с. 1—227.

✓ Райтбурд У. М., Царева А. М. К вопросу о распределении глинистых минералов по фракциям в осадочных породах. «Литология и полезные ископаемые», 1965, № 2.

✓ Ратеев М. А. Роль климата и тектоники в генезисе глинистых минералов осадочных пород. Докл. к собранию международной комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 77—91.

Ратеев М. А. Закономерности размещения и генезис глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. Тр. ГИН АН СССР, вып. 112. М., изд-во «Наука», 1964, с. 5—273.

Ратеев М. А. Последовательность гидротермальных преобразований вулканических пород в бентонитовые глины Асканского месторождения Грузинской ССР. Докл. АН СССР, 175, № 3, 1967, с. 675—678.

✓ Ратеев М. А. Аутигенное глинообразование при вулканоосадочном литогенезе. В сб. «Осадкообразование и полезные ископаемые вулканических областей прошлого», т. 1. Тр. ГИН АН СССР, вып. 195. М., изд-во «Недра», 1968, с. 209—242.

Ратеев М. А., Котельников Д. Д. О новых находках сепиолита в карбоне Русской платформы. Докл. АН СССР, т. 109, № 1, 1956, с. 191—194.

✓ Ратеев М. А., Ерошцев-Шак В. А., Носов Г. И. Условия образования глинистых минералов в современных и древних морских бассейнах. Изв. вузов, «Геология и разведка», 1965, № 2, с. 15—24.

Ратеев М. А. и др. Климатическая зональность размещения глинистых минералов в осадках мирового океана. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 3, с. 3—21.

- Ратеев М. А., Емельянов Е. М., Хеиров М. Б. Особенности формирования глинистых минералов в донных осадках Средиземного моря. «Литология и полезные ископаемые», 1966, № 4, с. 6—22.
- ✓ Ратеев М. А., Хеиров М. Б., Шантар А. А. Преобразование вулканических пеплов в зависимости от физико-химической среды диагенеза на примере отложений миоцена Западной Камчатки. Докл. АН СССР, т. 176, № 6, 1967, с. 1396—1399.
- Ребиндер П. А. Структурно-механические свойства глинистых пород и современное представление физико-химии коллоидов. Тр. Совещания по инженерно-геологическим свойствам горных пород. М., Изд-во АН СССР, т. 1, 1957.
- Ребиндер П. А. Физико-химическая механика — новая область науки. М., изд-во «Знание», 1958.
- Ребиндер П. А. К физико-химической механике дисперсных структур. «Журнал Всес. хим. о-во им. Менделеева», вып. 8, 1963, № 2.
- Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. В сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., изд-во «Наука», 1966.
- Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., изд-во «Мир», 1965, с. 177.
- Риборо-Гайон Ж. Виноделие. Преобразование вина и способы его обработки. М., Пищепромиздат, 1956.
- Роджерс В. Ф. Промывочные жидкости для бурения нефтяных скважин. М., изд-во Гостоптехиздат, 1960, с. 392.
- Родопуло А. К., Гвелесиани В. П. Сравнительное изучение бентонитов как осветлителей вина. «Виноделие и виноградарство СССР», 1951, № 4.
- Роква М. Л. К петрографии и минералогии гумрина и бентонитовых глин. В сб. «Бентонитовые глины Грузинской ССР». Тбилиси, изд-во «Техника да Шрома», 1941.
- Роква М. Л. О генезисе бентонитовых глин Грузинской ССР. Бюлл. КИМС, № 2. Тбилиси, 1959.
- Роква М. Л., Мачабели Г. А., Мерабишвили М. С. Поиски, разведка и оценка месторождений бентонитовых глин. М., изд-во «Недра», 1970, с. 3—69.
- Ротко М. Л. Коллоидно-дисперсные минералы нижнеэоценовых отложений Волгоградского Поволжья. Уч. зап. Ростов. ун-та, геол.-географ. факультет, т. 29, вып. V, 1954.
- Ротэрмель З. А., Кирсанов Н. В., Залезняк П. Н. К вопросу использования модифицированных бентонитов Татарии в качестве биостимуляторов в животноводстве. Тр. Казан. с.-х. ин-та им. М. Горького, вып. 44. Казань, 1964, с. 240—257.
- Ротэрмель З. А., Кирсанов Н. В., Залезняк П. Н. Бентонитовые глины повышают привесы свиней. «Свиноводство», 1964, № 12, с. 28—29.
- Сабитов А. А. К минералогическому составу бентонитов Смышляевского месторождения. Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 19, 1968, с. 149—155.
- Сабитов А. А. Малые элементы в ачкагыльских глинах Среднего Поволжья — индикаторы фациальных условий. Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 19, 1968, с. 122—130.
- Сабитов А. А., Щербинина Н. В. Смышляевское месторождение бентонитовых глин в Татарии. В сб. «Бентонитовые глины Поволжья». Тр. Казан. геол. ин-та, вып. 13, 1966, с. 44—54.
- Сало Д. П., Круглицкий М. М., Третинник В. Ю. Ионообменная способность глинистых минералов и использования их для одержания из заданными властивостями. «Фармацевтический журнал», 1967, № 6.
- Седлецкий И. Д. Генезис минералов почвенных коллоидов группы монтмориллонита. Докл. АН СССР, т. 17, № 7, 1937, с. 371—379.
- ✓ Сеидов А. Г., Ализаде Х. А. Минералогия и условия образования бентонитовых глин Азербайджана. Изв. АН Азерб. ССР, серия геол., 1964, № 4.
- Сердюченко Д. П. О магнезиально-глиноземных гидросиликатах изоморфного ряда серпентин-паракаолинит. Докл. АН СССР, т. 58, № 9, 1947, с. 239—242.
- Сигов А. П. и др. Комплексное геолого-геоморфологическое картирование Урала с целью поисков гипергенных полезных ископаемых. Саратов, Изд. Саратов. ун-та, 1968, с. 5—231.
- Слисаренко Ф. А., Тимофеева Е. М. Структура некоторых опок Поволжья и применение их для очистки растительных масел. В сб. «Природные минеральные сорбенты». Киев, Изд-во АН УССР, 1960, с. 252—260.
- Смольянинова Н. Н., Молева В. А., Органова Н. И. Новый безалюминиевый член ряда монтмориллонит-соконит. Докл. собранию Международной комиссии по изучению глин. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 45—51.
- Смолко А. И. История развития рельефа и тектоника Красноводского полуострова. Тр. ВСЕГЕИ, новая серия, т. 46. Л., 1961.
- Соболевская В. Н. Палеогеография и структура Русской платформы в верхнемеловую эпоху. В сб. «Вопросы литологии и стратиграфии СССР». М., Изд-во АН СССР, 1951.
- ✓ Страхов Н. М. К познанию подводного вулканогенно-осадочного породообразования (состояние знаний и проблемы). В сб. «Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые». М., изд-во «Наука», 1965.

Сукачева М. П., Шахова А. Н., Захарова М. Г. К стратиграфии и литологии палеогеновых отложений Западного Копет-Дага. Тр. ВСЕГЕИ, новая серия, т. 46. Л., 1961, с. 229—263.

Суто, Хаяси. Свойства и применение бентонита. Кемикару, эндоиниярингу, Chem. Engng, 2, № 10, 1957. Реферативный геологический журнал, 1958, № 8, с. 911—923.

Твалчрелидзе А. А., Дзоценидзе Г. С., Схиртладзе Н. И. Верхнеэоценовая щелочная вулканогенная толща Аджаро-Имеретинского хребта и связанные с ней бентонитовые глины. Тр. Тбил. ун-та, т. 72, 1959.

Твалчрелидзе А. А., Дзоценидзе Г. С., Схиртладзе Н. И. «Петрография верхнеэоценовой щелочной вулканогенной толщи и связанные с ней проявления бентонитовых глин». Тр. Тбил. ун-та, т. 72, 1959.

Телетов А. С. Полезные ископаемые Туркменской ССР. В сб. «Материалы по изучению естественных производительных сил», вып. 1, Ашхабад, 1928.

Тиунов К. В., Ткачук М. А., Певцов М. Н. К вопросу о распространении и стратиграфии палеогеновых отложений Большого Балхана. В сб. «Вопросы геологии Туркмении». Ашхабад, изд. АН ТССР, 1968, с. 31—132.

Толмачев А. И. К истории возникновения и развития темнохвойной тайги. М.-Л., Изд-во АН СССР, 1954, с. 80.

Тугуши Н. П. Вещественный состав бентонитовых глин месторождения Саригюх Армянской ССР. Тр. КИМС, вып. III (5). Тбилиси, 1961, с. 139—145.

Уголев А. М. Пищеварение и его приспособительная эволюция. М., изд-во «Высшая школа», 1961.

Уголев А. М. Пристеночное (контактное) пищеварение. М., Изд-во АН СССР, 1963.

✓ Уивер Г. Е. Эффект и геологическое значение фиксации калия набухающими глинистыми минералами, образовавшимися из мусковита, биотита, хлорита и вулканического материала. «Вопросы минералогии глин». М., Изд-во иностр. лит., 1962, с. 369—400.

Урасима Юкие и др. Месторождения бентонита в Хаттари на о. Хоккайдо. J. Minig and Metall. Inst. Japan, vol. 80, № 915, 1964.

Урасима Юкитаси, Сёя Юкко, Судзаки Юкити. Месторождения бентонита в Хаттари, Хоккайдо. Гансеки ковуцу косё гаккайси. «Japan. Assoc. Minerg., Petrol. and Ekon. Geol.», vol. 55, № 2, 1966.

Ферсман А. Е. Русские месторождения сукновальных глин и близких к ним веществ. Избранные труды. М., изд-во АН СССР, 1952, с. 551—563.

Филиппова М. Ф. Литология майкопских отложений Северного Кавказа. Тр. МГРИ, серия А, вып. 104, 1938.

✓ Франк-Каменецкий В. А. Новые данные о кристаллической структуре слоистых силикатов и минералогии глин. Совещание по исследованию и использованию глин и глинистых минералов. Тезисы докладов. М., Изд. ИГЕМ АН СССР, 1967.

Франк-Каменецкий В. А., Логвиненко Н. В., Дриц В. А. О тосудите и алуштите. Минералогический сборник Львовского университета, вып. 1, № 22, 1968, с. 70—74.

Фурса А. Е. О новом месторождении бентонитовых глин в Черкасской области и их стратиграфическое положение. В сб. «Бентонитовые глины Украины», № 2. Киев, изд-во АН УССР, 1958, с. 5—13.

Хуцишвили И. И. и др. Некоторые данные по использованию бентонитовой глины (аскангеля) при мясном откорме свиней и кормлении поросят-отъемышей. В сб. «Интенсивное выращивание поросят». М., изд-во «Колос», 1966, с. 137—140.

Шантар А. А. Оглиненные пепловые туфы (К-бентониты) и вулканомиктовые аргиллиты палеозойских вулканогенно-осадочных комплексов Тянь-Шаня. «Литология и полезные ископаемые», 1968, № 3, с. 80—88.

Шапот В. С. Нуклеазы. М., изд-во «Медицина», 1968.

Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М. Л., Госгеоллиздат, 1948, с. 364.

Шмелева В. А., Кудрицкая Т. Г., Литвинов В. Ф. Применение бентонита в виноделии. Листок технической информации. «Винодельческая промышленность», 1965, № 50.

Шоболов С. П. Геология, вещественный состав и важнейшие технологические свойства бентонитовых глин Огланлинского месторождения. В сб. «Исследование и использование глин». Изд. Львов. ун-та, 1958, с. 229—242.

Шустер Р. Л., Суханов А. Е. Керамзитовый гравий из сырья Казахстана. В сб. «Керамзит и аглопорит как строительный материал». М., изд-во «Недра», 1966, с. 46—63.

✓ Шутов В. Д., Александрова В. А., Лосиевская С. А. Генетическая интерпретация полиморфизма минералов каолинитовой группы в осадочных породах. В сб. «Физические методы изучения минералов осадочных пород», 1966, с. 109—122.

Эдилашвили В. Я., Левинадзе Р. Д. К генезису асканских бентонитовых глин. Тр. Геол. ин-та АН ГССР. Тбилиси, 1951.

Эйриш М. В. О природе сорбционного состояния катионов и воды в монтмориллоните. «Коллоидный журнал», т. XXVI, 1964, № 5, с. 633—639.

- Экстер Я. Э., Немов В. Г. Применение суббентонитов для осветления и стабилизации вина. «Садоводство, виноградарство и виноделие Молдавии», 1962, № 11.
- Эндрю Э. Ядерный магнитный резонанс. М., изд-во иностр. лит., 1957.
- Юревич А. Л., Соколова А. Л. К вопросу о формировании минералов тонких фракций пелловых туфов. «Литология и полезные ископаемые», 1967, № 1.
- Юревич А. Л., Соколова А. Л. К вопросу о минеральном составе и происхождении отбеливающих глин Азкамарского месторождения Узбекской ССР. «Литология и полезные ископаемые», 1969, № 1, с. 159—160.
- Юсупова С. М. Коллоидно-химические свойства глины Узбекистана. Ташкент, Изд-во Узб. филиала АН СССР, 1941, с. 107—112.
- ✓ Яшкин Ю. К. Верхнепротерозойские монтмориллонитовые глины Среднего Приднестровья. «Советская геология», 1967, № 2, с. 122—127.
- Allen V. T., Fahey J. J., Ross M. Kaolinite and anaxite in the Ione formation. California. Am. Miner., 1969, vol. 54, N 1—2.
- Alonso I., Besoain E., Catalina F. Observations de microscopie electrique en argiles volcaniques de Chill et allophanes de la Nouvelle Zelande. Intern. Clay conf., vol. 14, Pergamon press, 1963.
- Altschuler Z. S., Dworhik E. J., Kramer H. Transformation of montmorillonite to kaolinite during Weathering. Science, vol. 141, N 357, 1963, p. 148—152.
- Ames L. L., Sand L. B., Goldich S. S. Contribution on the Hector, California, bentonite deposit. Geol. Soc. Am. Bull. vol. 67, 1956, p. 1665.
- Ames L. L., Sand L. B., Goldich S. S. A contribution on the Hector California bentonite deposits. Econ. Geol., N 1, 1958.
- Amonie S., Wada K. Differential weathering of volcanic ash and pumice, resulting in formation of hydrated halloysite. Am. Miner., vol. 47, 9/10, 1962.
- Arkosi K., Barna J. Results of electron—microscope investigation of hungarian bentonites and a halloysite. Achta Technica, 7, N 1—2, 1953.
- Bartholomé P. Sur l'abondance de la dolomite et de la sepiolite dans les series sedimentaires. Chemical Geology, vol. 1, N 1, 1966, p. 33—48.
- Bates R. L. Geology of Industrial Rocks and Minerals (The Unio State University). N. Y., 1960, p. 441.
- Bloss D. Suggested terminology for interstratified clay minerals. Am. Miner., 1966, vol. 51, N 5—6, 1966, p. 855—857.
- Borchert W., Krämer V. Ein synthetisches Magnesium—Kupfer—Silikat mit Klinopyroxenstruktur, (Mg, Cu)<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). News Jahrbuch Mineralogic Monatsh., N 1, 1969, с. 57—74.
- Brindley G., Beiley S. W., Faust G. T., Forman S. A., Rich C. I. Report of the Nomenclature Committee (1966—1967) of the Clay Mineral Society, N 4, 1968, p. 322—324.
- Chanock R. M., Sabin A. B. Some characteristics of the tick—borne encephalitis virus in tissue cultures in vitro. Folia biol., 4, 363, 1958, p. 363—368.
- Chergariu L., Mirza J., Jonescu G. Contributii la Studiul geologic Si mineralogic bentonitului de la Ocna Mures «Studia Univ. Babes-Bolyai, Ser. geol. geogr.», vol. 9, N 1, 1964.
- Christ C. L., Harder H. Boron. Handbook of Geochemistry, 1969.
- Closs P., Leonard A. J., Morean J. P., Herbillon A., Fripiat J. J. Geoch. Cosmoch. Acta, vol. 17, N 5, 1969.
- Dolcater D. L., Syers J. K., Jackson M. L. Titanium as free oxide and substituted forms in kaolinites and other soil minerals. 18-th Clay Min. Conf. Programm and Abstracts, 1969.
- Donald B. F., Ebruham Sh., Schell H. R. Handness of synthetic and natural micas. Am. Miner., vol. 44, N 1—2, 1959, p. 33—48.
- Esquevin J. Synthèse de la berthierine zincifere. Comtes Rendus A de l'Academie des Sciences Paris, t. 242, 1956, D. 1467—1969.
- Fieldes M. Clay mineralogy of New Zelande soils. N. L. Sci. and Technol., vol. 37, 3, 1955, p. 336—550.
- Frondel C., Einaudi M. Zinc-rich micas from Sterling Hill, New Jersey. Am. Miner. N 9—10, 1968, с. 1752—1754.
- Glaeser R., Mantine J., Mering J. Observations sur la beidellite, Bull. Groupe franc. argiles t. 19, N 1967, D. 125—130.
- Green-Kelly R. Identification of montmorillonoids, J. Soil. Sci., vol. 4, 1953, p. 233—237.
- Harder H. Einbau von Bor in defritische Tonminerale. Geoch. Cosmoch. Acta. vol. 21, N 3—4, 1961, D. 284—294.
- Hartwell J. M. The diverse uses of montmorillonite. Clay Minerals, vol. 6, N 2, 1965.
- Hashimoto, Jackson M. L. Rapid dissolution of alophane and kaolinite—halloysite after dehydration, Clays and Clay minerals, vol. 5, N 125, 1960.
- ✓ Hawkins D. B., Roy R. Experimental hydrothermal studies on rock alteration and clay mineral formation. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 72, N 10, 1963.
- Hewett D. E. The origin of behtonite. J. Wash. Acad. Sci., N 7, 1917.

- Hofmann U., Klemen R. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Z. anorg. chem.*, 262, 1950.
- Hummel K. Die Entstehung eisenreicher Gesteine durch Halmiolyse (submarine Gesteinsetzung). *Geol. Rundschau*, 13, 1922.
- Iimura K. The chemical bonding of atoms in allophane—the structural formula of allophane. *Proc. Inter. Clay Conf. in Tokyo*, vol. 1, Jerusalem, 1969.
- Jørgensen P., Rosenquist I. Th. Replacement and bonding conditions for alkali ions and hydrogen in dioctahedral and trioctahedral micas. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, vol. 43, pt. 4, 1963, D. 497—536.
- Kadama H. The nature of the component layers of rectorite, *Am. Miner.*, vol. 51, N 7/8, 1966.
- Kiersch G. A., Keller W. D. Bleaching clay deposits, Sanders Defiance Plateau district Navajo country, Arizona. *Econ. Geol.* vol. 50, 1955.
- Kirsch H., Pollmann S., Ottemann J. Kristallochemische Aspekte zum Verhalten von Arsen bei der Steinkohlenfenerung in Kraftwerken. *News Jahrbuch der Mineralogie Abh.*, Bd. 5, S. 129, 1968, D. 129.
- Lagaly G., Weiss A. Determination of the layer charge in mica-type layers silicates. *Proc. Inter. Clay Conf.*, Tokyo, vol. 1, 1969, p. 61—81.
- Langston R. L., Pask J. A. The nature of anauxite. *Clays and Clay Minerals*, vol. 16, N 6, 1968, p. 425—436.
- Lippman F., Johns W. D. Regular interstratification in rhombohedral carbonates. *N. Jb. Miner. M. h. H.* 5, 1969.
- Mamy J. Recherches sur la structure de l'eau adsorbée par la montmorillonite. *Comp. rend. Acad. Sci.*, D. 266, N 9, 1968, D. 852—853.
- Mehra O. P., Jackson M. L. Iron oxide removal from soils and clays system buffered with sodium bicarbonate by a ditionate-citrate, *Clays and Clay minerals* vol. 5, N 140, 1960.
- Mering J., Glaeser R. Cations échangeables dans montmorillonite. *Comp. rend. des Reunions Ge. Fr. Argiles* t. 5, 1953, D. 61—72.
- Mering J., Oberlen A. Electron—optical study of smectites. *Clays and clay minerals*, *Proc. 15-th National conf.*, 1967, p. 3—25.
- Mering J., Brindley G. W. X-ray diffraction band profiles of montmorillonite—influence of hydration and of the exchangeable cations, *Clays and clay minerals*, *Proc. 15-th National conf.*, 1967, p. 5—59.
- Mering J., Glaeser R. Rearrangement structural de la montmorillonite-Li sous l'effet de chauffage., *Comp. Rend. Acad. Sci.*, D 265, 1153—1156, 1967, D. 1153—1156.
- Neeb G. A. «Composition and distribution of samples». «Snellins» expedition. *Geological results*, vol. 5, sect. I, Leiden, 1943.
- Noda T. Synthetic mica research in Japan. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 38, N 4, 1955, p. 147—152.
- Norton J. J. Lithium-bearing bentonite deposit, Vavapai County, Arizona, *Geol. Surv. Profess. Paper*, N 525—D, 1965, p. 163—166.
- Novak F., Vtelensky J., Losert J., Kupka F., Valcha Z. Orthochamosit z rudnich žil v Kaňku u Kutne Hory—nový specifický minerál. *Storn. Osmdesat. Akad. F. Slavika*, Naklad. Českoslov. Akad. Věd, 1956, c. 315—343.
- Okano T., Takeshi H. Non-metallic minerals. *Geology and Mineral Resources of Japan: Second Edition Tokyo*, 1960.
- Page J. Chemical differences among the serpentine «polymorphs». *Am. Miner.*, vol. 53, N 1—2, 1968, p. 201—215.
- Palache Ch. The mineralogy of Franklin and Sterling Hill. Sussex County, New Jersey USGS *Geol. Surv. Prof. Paper* 180, 1935, p. 49—59.
- Pedro G. Commentaires sur la classification et la nomenclature des mineraus argileux. *Bull. du Groupe fr. des Argiles*, t. 19, f. 1, 1967, D. 69—86.
- Pedro G. Distribution des principaux types d'alteration chimique a la surface du globe. *Revue de geographie physique et de geologie dynamique*, vol. X, fasc. 5, Paris, 1968.
- Pezerat H., Mering J. Recherches sur la position des cations échangeables et de l'eau dans les montmorillonite., *Comp. Rend. Acad. Sci.*, D 265, D. 529—532.
- Porterfield F. S., Rove C. E. Hemagglutination with orthopodborne viruses and its inhibition bu certain phospholipids. *Virology London*, 1960. № 3, p. 115—120.
- Reynolds R. Interstratified clay systems calculation of the total one-dimensional diffraction function, *Am. Miner.* vol. 52, N 5/6, 1967.
- Rich C. J. Determination of 060 reflection of clay minerals. *Am. Miner.* vol. 42, 1957, p. 569—570.
- Roderick G., Senich D., Demirel T. X-ray diffraction and adsorption isotherm studies of the montmorillonite-water system., *Proc. Inter. Clay Conf.*, Tokyo, N 1, 1969, p. 659—669.
- Roy D. M., Roy R. An experimental study of the formation and properties of synthetic serpentines and related layer silicate minerals. *Am. Miner.*, v. 39, N 11—12, 1954, p. 974—975.
- Roy D. M., Mumpton F. Stability of minerals in the system ZnO—SiO<sub>2</sub>—H<sub>2</sub>O. *Econ. Geol.*, vol. 51, N 5, 1956, p. 432—443.

- Sabin A. B. Hemagglutination by viruses affections the human nervous System Fed. Proc. 10, 1951, p. 573—575.
- Salminen A., Renkonen O. V., Renkonen O. Nature of lipid inhibitors of tick-borne encephalitis virus hemagglutination. I Inhibitory lipids of human serum. Ann. Med. Exper. Fenn., vol. 38, Fasa, N 4, 1960, p. 447—455.
- Salminen A., Renkonen O. V., Renkonen O. Nature of lipid inhibitors of tick-borne encephalitis virus hemagglutination. II Inhibitory activity of authentic lipids and their mixtures. Ann. Med. Exper. Fenn., vol. 38, Fasa, N 4, 1960, p. 456—461.
- Salminen A., Renkonen O. V., Renkonen O. Chemical nature of lipid inhibitors of tick-borne encephalitis virus hemagglutination. Simposia CSAV biology of viruses of the tick-borne encephalitis complex proceedings of Simposium Held at Smolenice Oktober N 11—14, Bratislava, 1960, c. 104—106.
- Sampson D. N. Sinya meerchaum mine, Northern Tanzania. Instit. Mining a Metallurgy Trans., sect. B, vol. 75, 1966, p. 23—25.
- Sagatovici Al. Studiul bentonitelor de la Orasul non Si Racs (bazinul Oasului). An. Univ. Bucuresti. Ser stiut. natur. geol. geogr. vol. 14, N 1, 1965.
- Seidov A. G., Alizade Kh. A. The formation and mineralogy of Bentonites in Azerbaijan. Clay miner. vol. 157, N 6, 1966.
- Slaughter M., Earley I. W. Mineralogy and geological significance of the Mowry Bentonites Wyoming. Geol. Surv. America Spec. papers N 83, 1965, p. 1—114.
- Smoot T. W. Mixture for pelletizing iron ore. Pate USA kl. 75—3, N 3, 258, 327, 1966, p. 1—4.
- Steiner A. Hydrothermal rock alteration an Wairakei New Zealand. Reprinted from Econ. Geol. vol. 48, N 1, 1953.
- Tchoukhrov F. V. Sur la genese der mineraux argileux dans la zone d'alteration superficielle de gites metalliferes. Genese et Synthese des Argiles, Colloq. Inter. Centre du Rech. Sci., Paris, N 105, 1962, D. 160—166.
- Udagawa Sh., Nakada T., Nakahira M. Molecular structure of allophane as revealed by its thermal transformation. Proc. Intern. Clay Conf. in Tokyo, vol. 1, 1969.
- Wada K., Yoshinaga N. The structure of «imogolite». Am. Miner., vol. 54, N 1—2, 1969.
- Walker G. F. Reactions of expanding lattice clay minerals with glycerol and ethylenglycol, Clay min. Bull., vol. 3, N 20, 1958, p. 302—313.
- Wardani S. A. Marine geochemistry of germanium and the origin of pacific pelagic clay minerals. Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 15, N 3, 1958.
- Weaver C. E. Geologic interpretation of argillaceous sediment. Origin and signification of clay minerals in sedimentary rocks. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 42 N 2, 1958.
- Weir A. H. Potassium refention in montmorillonite., Clay minerals, vol. 6, 1965, p. 17—27.
- Weir A. H., Green-Kelly R. Beidellite, Am. Miner. vol. 47, N 1/2, 1962, p. 137—146.
- Weiss A., Range K. J. Uber Titan im Gitter von Kaolin. Proc. Int. Clay Conf. in Jerusalem, vol. 1, 1966.
- Wollast R., Mackenzie F. T., Bricker O. P. Experimental precipitation and genesis of sepiolite at Earth—surface conditions. Am. Miner., vol. 53, N 9—10, 1968, p. 1645—1662.
- Youell R. F. Isomorphous replacement in the kaolin group of minerals. Nature, vol. 181, N 4608, 1958, p. 557—558.
- Zemann J. Die Kristallchemie des Kupfers. Fortschr. Miner., Bd. 39, H. 1, 1961, D. 59—68.
- Zemann J. Kristallchemie. Berlin, 1966.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  | Стр. |
|--|------|
| Введение. <i>В. П. Петров</i> . . . . .  | 3    |
| <b>Минералогия и методы изучения бентонитовых глин</b>   |      |
| ✓ Некоторые вопросы современной минералогии глин. <i>Ф. В. Чухров</i> . . . . .  | 8    |
| Изучение монтмориллонитовых минералов с помощью дифракции рентгеновских лучей. <i>В. А. Дриц, В. П. Градусов</i> . . . . .   | 17   |
| Величина сигнала ядерного магнитного резонанса протонов предельно гидратированных глинистых минералов. <i>В. И. Ездаков</i> . . . . .  | 30   |
| Минеральный состав и условия формирования кремнисто-глинистых образований раннего и среднего палеогена Поволжья. <i>У. Г. Дистанов</i> . . . . .   | 34   |
| <b>Генезис бентонитовых глин, их типизация и перспективы поисковых работ</b>   |      |
| Генетическая классификация и закономерности размещения бентонитовых глин. <i>Н. В. Кирсанов</i> . . . . .  | 39   |
| ✓ Особенности формирования бентонитовых глин гидротермального, вулканогенно-осадочного и осадочного (терригенного) типов. <i>М. А. Ратеев</i> . . . . .  | 56   |
| Климатические особенности гумидной зоны литогенеза в эпоху формирования осадочных бентонитовых глин плиоценового возраста. <i>Т. А. Кузнецова</i> . . . . .  | 64   |
| Новые данные по гидротермальному генезису месторождений бентонитовых глин. <i>С. П. Шоболов</i> . . . . .  | 68   |
| К вопросу о перспективах выявления новых месторождений бентонитовых глин на территории СССР. <i>Г. А. Мачабели</i> . . . . .   | 72   |
| Прогнозная оценка восточных районов европейской части СССР на бентонитовое сырье на примере меловых и палеогеновых отложений. <i>А. И. Башилев, И. И. Зайнуллин</i> . . . . .  | 76   |
| Главнейшие поисковые критерии бентонитовых глин Узбекистана. <i>М. З. Закиров</i> . . . . .  | 80   |
| <b>Распространение бентонитовых глин, их ресурсы и важнейшие месторождения</b>   |      |
| Ресурсы бентонитового сырья СССР и рекомендации по усилению его использования в народном хозяйстве. <i>М. Б. Григорович, Н. В. Кирсанов</i> . . . . .  | 83   |
| К закономерностям размещения месторождений бентонитовых глин в акчагыльском ярусе на востоке европейской части СССР. <i>Н. В. Кирсанов, А. А. Сабитов</i> . . . . .  | 99   |
| Генетические и промышленные типы бентонитовых глин Донбасса. <i>Ю. Н. Брагин, Ю. Г. Ревеко</i> . . . . .   | 104  |
| Монтмориллонитовые глины коры выветривания основных пород Приднепровья как источник бентонитового сырья. <i>Г. Н. Романенко, А. Д. Додатко</i> . . . . .   | 111  |
| Монтмориллонитовые глины Дагестана. <i>Г. К. Керимов</i> . . . . .   | 118  |
| Месторождения бентонитовых глин Средней Азии для производства строительных материалов. <i>А. М. Пилосов, Г. Н. Зедгинидзе</i> . . . . .  | 123  |
| Сырьевая база бентонитовых глин Туркмении и ее перспективы. <i>М. А. Ротко, К. В. Тиунов</i> . . . . .   | 129  |
| Бентонитовые глины Красноярского края. <i>В. С. Васильев</i> . . . . .   | 135  |
| Перспективы выявления бентонитовых глин на Урале. <i>Ю. Я. Суслов</i> . . . . .  | 143  |
| Минеральный состав бентонитов впадины Карагие (п-ов Мангышлак) и пути их использования в народном хозяйстве. <i>А. И. Красильников</i> . . . . .   | 149  |
| ✓ Геолого-минералогическая характеристика бентонитовых глин Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджанская ССР). <i>А. Г. Сеидов, Х. А. Ализаде</i> . . . . .  | 153  |
| <b>Физико-химические основы использования бентонитовых глин</b>  |      |
| Физико-химические основы использования глин СССР. <i>Н. Н. Круглицкий, Ф. Д. Овчаренко</i> . . . . .   | 158  |
| Исследование каталитических и отбеливающих свойств бентонитовых глин месторождения Карагие (п-ов Мангышлак). <i>Г. Ц. Медоев, Ш. Б. Батталова, Т. Р. Мукиатанова, С. Д. Дуймагамбетова, А. И. Красильников, Х. Г. Табанова</i> . . . . . | 168  |
| Некоторые физико-химические особенности бентонитовых глин — гильби новых месторождений Азербайджанской ССР и перспективы их использования. <i>З. Г. Зулфугаров, Ш. А. Юсуфова</i> . . . . .  | 171  |
|  | 287  |

|  |     |
|--|-----|
| Некоторые вопросы генезиса и физико-химических свойств бентонитовых глин главнейших месторождений Русской платформы. Г. А. Мачабели, М. С. Мерабишвили . . . . .   | 181 |
| Обоснование оптимальных режимов кислотной активации бентонитовых глин при изготовлении из них адсорбентов и катализаторов. П. Н. Залезняк, Н. В. Кирсанов, В. В. Власов, С. Н. Беляев, Б. Ф. Гусев, Н. В. Евдокимова, Ю. А. Фомичев, Ф. Г. Хазиахметов . . . . . | 187 |
| Изменение гидрофильных свойств бентонитов и каолинов в зависимости от изменения их агрегатного состояния в процессе сухого помола глин в шаровой мельнице. Л. И. Кульчицкий, Р. С. Зиангиров, Г. С. Рабаев . . . . .   | 197 |
| <b>Применение бентонитовых глин в промышленности и требования к сырью</b>  |     |
| Состояние и перспективы использования бентонитовых глин в литейном производстве. А. Я. Калашикова . . . . .  | 202 |
| О применении бентонитов в бурении. Э. Г. Кистер . . . . .  | 205 |
| Технические требования к бентонитам и перспективы снабжения ими фабрик окомкования. Н. С. Андреева . . . . .   | 210 |
| К вопросу о механизме действия присадок бентонита в процессе окомкования железорудной шихты. В. М. Витюгин, П. Н. Докучаев . . . . .   | 214 |
| Глины Кустанайской области как бентонитовое сырье для окомкования железорудных концентратов. А. И. Башлев, А. Н. Лепилов . . . . .   | 219 |
| Потребность черной металлургии в бентонитовых глинах и задачи геологоразведочных организаций по их выявлению. А. И. Данилов . . . . .  | 226 |
| Келесские опоковидные глины как сорбенты для очистки отработанного трансформаторного масла. Л. С. Аржаных, М. Б. Кременчуцкая, О. Ф. Кутумова, И. И. Садыков, Л. В. Смолина . . . . .  | 228 |
| Адсорбционные свойства бентонита Биклянского месторождения в процессе очистки полиэтиленгликолей. П. Н. Залезняк, С. Н. Беляев, Н. В. Кирсанов, Р. П. Петровнина . . . . .   | 235 |
| Применение бентонитов в производстве керамических строительных материалов. Ф. Х. Таджиев . . . . .   | 239 |
| О состоянии и перспективах использования бентонитовых глин для производства керамзита. А. Н. Персиянов, О. Ю. Якшиаров, Л. Я. Нетес . . . . .  | 247 |
| О применении в медицине препаратов из бентонита Асканского месторождения. В. А. Аладашвили . . . . .   | 251 |
| Бентониты как адсорбенты для удаления неспецифических ингибиторов сывротки, тормозящих гемагглютинацию вируса клещевого энцефалита. Г. Х. Гильманова, П. Н. Залезняк, Н. В. Кирсанов . . . . .   | 256 |
| Использование натриевой формы бентонитовых глин Биклянского месторождения в животноводстве. З. А. Ротэрмель, Н. В. Кирсанов, П. Н. Залезняк . . . . .  | 258 |
| О механизме действия бентобиотиков на показатели к. п. д. кормов и удобрений. Л. К. Вадачкориа . . . . .   | 261 |
| О состоянии и перспективах использования бентонитовых глин в винодельческой и соковой промышленности. Н. М. Чмиленко . . . . .   | 264 |
| Экономическая эффективность использования бентонитов в народном хозяйстве. Г. А. Квирикадзе . . . . .  | 268 |
| Литература . . . . .   | 275 |

Министерство геологии СССР

Науч.-техн. совет

Всесоюз. науч.-исслед. ин-т геологии нерудных пол. иск.

Межвед. комиссия СССР по глинам

СЫРЬЕВАЯ БАЗА БЕНТОНИТОВ СССР И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Редактор издательства — Р. В. Добровольская

Переплет художника С. А. Смирновой

Техн. редактор Л. Н. Шиманова

Корректор Р. Я. Ускова

Сдано в набор 21/III 1972 г.  
Формат 70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Уч.-изд. л. 26,20.

Подписано в печать 17/VIII 1972 г.  
Бумага № 2.  
Тираж 1000 экз.

Печ. л. 18,0.  
Заказ 294/11324—14.

Т-14144.  
Усл. печ. л. 25,2.  
Цена 2 р. 76.

Издательство «Недра», 103633, Москва, К-12, Третьяковский проезд, д. 1/19.  
Ленинградская картфабрика ВАГТ

Цена 2 р. 76 к.

492

НЕДРА - 1972