

УДК 553.611.6

**В.М. Кадошников<sup>1</sup>, С.Б. Шехунова<sup>2</sup>,  
Г.П. Задвернюк<sup>1</sup>, В.И. Маничев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"  
03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34а  
E-mail: zadvernyuk@ukr.net

<sup>2</sup> Институт геологических наук НАН Украины  
01054, г. Киев, Украина, ул. О. Гончара, 55-б

## АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ЧЕРКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

С помощью современных физических и физико-химических методов был исследован минеральный состав высокодисперсной части бентонитовой глины Черкасского месторождения. Установлено, что в высокодисперсной части этой глины помимо глинистых минералов содержатся аутигенный барит и сферические частицы, диагностированные как аллофаны и опалы. Результаты исследований и морфология этих частиц позволяют сделать вывод о том, что они представляют собой новообразования, возникшие в процессе формирования осадка.

*Ключевые слова:* бентонит, аутигенные минералы, барит, аллофан, опал.

**Введение.** Черкасское месторождение — одно из крупнейших месторождений бентонитовых и палыгорскитовых глин в Европе [5]. Особенность этого месторождения состоит в том, что кроме монтмориллонита, составляющего основу бентонитовой глины, в породе в значительном количестве содержатся палыгорскит и иллит — важнейшие для промышленности глинистые минералы [4, 6].

В настоящее время лучше всего разведан имеющий промышленное значение Дашуковский участок Черкасского месторождения бентонитовых и палыгорскитовых глин (с. Лысенка, Черкасская обл., Украина). В литологическом разрезе этого участка выделены пять продуктивных горизонтов (рис. 1).

Верхний (первый) горизонт представлен темно-серыми полиминеральными глинами, в составе которых до 40 % монтмориллонита, 20 — палыгорскита и приблизительно 20 — минералов группы гидрослюд. Второй продуктивный горизонт представлен бентонитом, в котором содержание монтмориллонита колеблется в пределах 70—95 %. Третий горизонт

уникален по минеральному составу: он содержит до 97 % палыгорскита. Четвертый горизонт представлен полиминеральной глиной, состоящей из монтмориллонита и палыгорскита в соотношении 1 : 1. Особые физико-химические свойства этой глины можно объяснить тем, что размеры кристаллов монтмориллонита и палыгорскита в ней значительно меньше, чем в глине второго и третьего горизонтов.

Пятый горизонт представлен смесью монтмориллонита, палыгорскита и гидрослюды, содержание которых составляет 35—40 %.

В алевроитовой фракции глин Черкасского месторождения много кварца, кальцита и полевого шпата. Среди аксессуарных минералов преобладают ильменит, циркон, рутил, ставролит, турмалин, дистен, апатит, гранат, пирит, а также присутствуют листочки биотита.

Усредненное содержание микроэлементов в глинах Дашуковского участка Черкасского месторождения приведено в табл. 1.

**Цель работы** — уточнение минерального состава высокодисперсной части бентонитовой глины.

**Материалы и методы исследований.** Для исследований на Дашуковском участке Черкасского месторождения нами были отобраны

образцы бентонитовой глины второго горизонта с глубины 39,8 м. Из отобранных образцов методом отмучивания были выделены вы-

сокодисперсные фракции. Для изучения минерального состава образцов применен ряд физических и физико-химических методов

Period	Subperiod	Formations	Stage	Synonymy	Geological section	Horizon	Rock characteristic	Base layer depth, m	Average thickness, m
Quaternary				$Q_{1-4}$			Rich soil	1.0	0.5
							Slightly plastic brown, dark brown carbonate loams	18.0	17.5
Undivided strata				$N_2-Q_1$			Heavy red-brown carbonate clays	26.5	7.6
Tertiary	Neocene	Miocene	Sarmatian	$N_{1bj}$		I	Dark gray polymineral carbonate clays	34.9	8.7
			I Mediterranean		$N_{1pl}$		II	Greenish-gray montmorillonite clays	42.4
		III		Light gray palygorskite clays		44.2	2.7		
		IV		Palygorskite — montmorillonite clays		45.4	1.5		
		V		Dark green polymineral clays		47.4	2.7		
	Paleogene	Oligocene	Kharkov	$P_3hr-P_2kv$			Quartz sand with layers of sandstone	68.0	10.0
						Glaucinite — quartz sand	105.0	20.0	
Mesozoic—Cainozoic				$Mz-Kz$			Kaolin weathering crust	145.0	40.0
Archean, Proterozoic				$AR-PR$			Crystalline rocks		

Рис. 1. Обобщенный геолого-стратиграфический разрез Дашуковского участка Черкасского месторождения [6]

Fig. 1. Summarized geological and stratigraphic section of Dashukovka site of Cherkassy deposit [6]

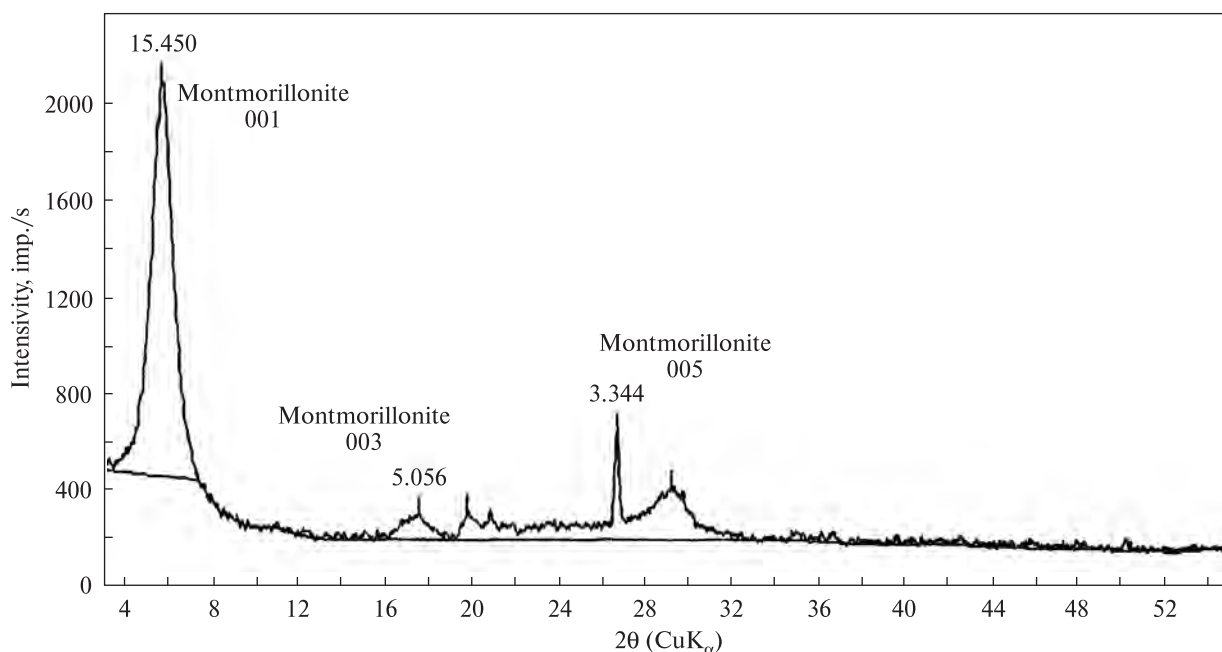


Рис. 2. Дифрактограмма дисперсной фракции бентонитовой глины

Fig. 2. The XRD pattern of the dispersed fraction of bentonite clay

Таблица 1. Усредненное содержание микроэлементов в глинах Дашуковского карьера, %

Table 1. The average content of trace elements in the clay of Dashukovka pit, %

Элемент	Горизонт / слой								
	1	2/1	2/2	2/3	2/4	2/5	3	4	5
Ni	0,01	0,02	0,01	0,04	0,02	0,02	0,005	0,01	0,015
Co	0,002	0,004	0,01	0,003	0,001	0,001	0,0005	0,002	0,001
V	0,015	0,015	0,6	0,03	0,008	0,03	0,006	0,006	0,02
Cr	0,02	0,025	0,02	0,01	0,004	0,025	0,004	0,004	0,02
Mo	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	0,0001
Zr	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02	0,015	0,015	0,03
Nb	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0008	0,002	0,0006	0,0006	0,001
Cu	0,003	0,005	0,003	0,004	0,003	0,02	0,003	0,003	0,002
Pb	0,004	0,01	0,006	0,01	0,001	0,003	0,0002	0,008	0,004
Ag	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0001	0,0001	0,0008	0,0001
Bi	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	—	0,0002	0,0001	0,0001
Zn	—	0,006	—	0,006	—	0,02	0,002	0,0004	0,006
Sn	0,0002	0,0005	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0001	0,003	0,0003
Ga	0,001	0,002	0,001	0,0008	0,0006	0,003	0,0002	0,0001	0,001
Be	0,0002	0,0003	0,0003	0,0006	0,0005	0,0005	0,0001	0,0005	0,0002
Sc	0,001	0,002	0,001	0,002	0,0008	0,003	0,0004	0,0004	0,0006
Ce	—	—	—	0,025	0,01	—	—	0,0006	—
La	0,004	0,004	0,002	0,02	0,005	0,003	—	0,04	0,004
Y	0,006	0,005	0,003	0,01	0,03	0,005	0,004	0,02	0,005
Yb	0,0006	0,0008	0,0004	0,0008	0,001	0,0005	0,0004	—	0,0005
Li	0,001	0,001	0,001	—	0,005	0,002	0,001	0,003	0,004
Ba	0,02	0,03	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03

Таблица 2. Содержание отдельных элементов в барите в бентонитовой глине по данным локального рентгеновского микроанализа

Table 2. The content of the individual elements in the bentonite clay according to the local X-ray microanalysis

Элемент	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Ba
Массовая доля, %	22,99	4,13	11,0	7,49	0,52	3,83	50,04

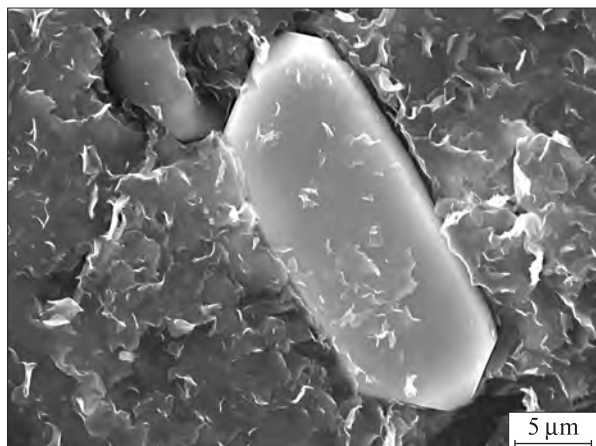


Рис. 3. Кристалл барита в бентонитовой глине  
Fig. 3. Barite crystal in bentonite clay

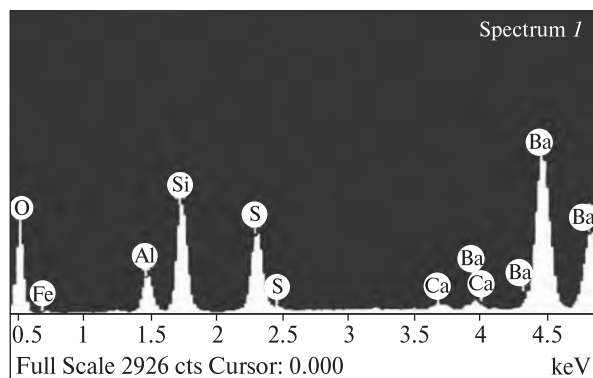


Рис. 4. Энергетический спектр бентонитовой глины с кристаллами барита  
Fig. 4. The energy spectrum of bentonite clay with barite crystals

исследований: рентгеновский фазовый анализ (ДРОН УМ 1), сканирующая электронная микроскопия (микроскоп *JEOL JSM-6700F*), оптическая микроскопия (поляризационный микроскоп МИН 8), дисперсионный анализ (седиментограф *Mastersizer 2000*).

**Результаты и обсуждение.** Рентгендифракционное исследование (рис. 2) показало, что в отмученной высокодисперсной части бентонитовой глины фиксируются лишь отражения, принадлежащие щелочноземельному монтмориллониту. Это связано с тем, что в результате отмучивания содержание кварца, кальцита и других примесей в образце уменьшается до величины, которая не может быть зафиксирована методом рентгеновской порошковой дифрактометрии.

Применение метода сканирующей электронной микроскопии позволило обнаружить

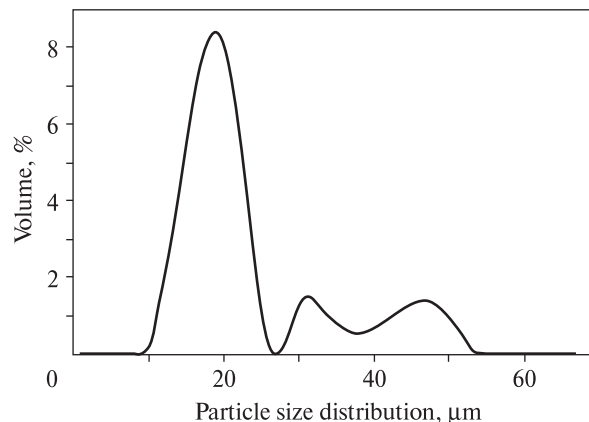


Рис. 5. Дифференциальная кривая распределения частиц по объему  
Fig. 5. Differential curve of particle volume distribution

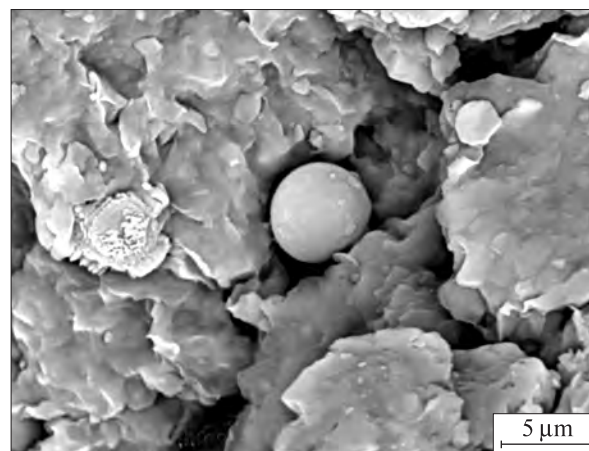


Рис. 6. Сферические частички аллофана в монтмориллоните  
Fig. 6. Spherical particles of allophane in montmorillonite

в высокодисперсной части бентонитовой глины относительно крупные кристаллы (рис. 3).

Сопоставление результатов электронной микроскопии и локального микроанализа (рис. 4; табл. 2) однозначно свидетельствуют, что обнаруженные кристаллы следует идентифицировать как барит. Подтверждением этому служит также то, что исследуемые кристаллы имеют удлиненно-призматический габитус, характерный для аутигенных кристаллов барита.

Барит образует удлиненно-, короткопризматические и таблитчатые единичные кристаллы размером от 1–2 до 40–60 мкм. Развиты грани {001}, {010}, {110}, {102}, {210} [1]. В кристаллах барита также отмечаются примеси Са и Fe; на поверхности кристаллов можно наблюдать бентонит в виде механической примеси.

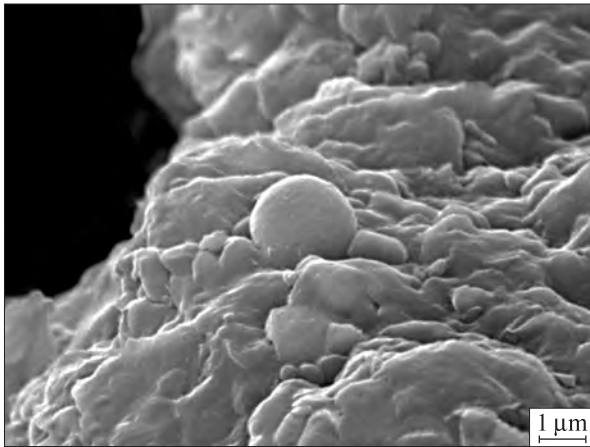


Рис. 7. Сферические частицы опала в монтмориллоните

Fig. 7. Spherical particles of opal in montmorillonite

Кривая распределения частиц по размеру высокодисперсной части бентонитовой глины, полученная с помощью лазерного седиментографа, приведена на рис. 5. Бентонитовая глина представлена в основном микрокристаллами монтмориллонита, размер которых не превышает 0,4 мкм. Второй максимум на кривой распределения, с нашей точки зрения, объясняется наличием глинистых агрегатов, образованных при диспергации глины в воде под действием ультразвука. Третий максимум на кривой распределения связан с наличием в глине кристаллов барита, средний размер которых составляет около 5 мкм. Эти рассуждения подтверждаются ранее выполненными исследованиями песчаной фракции, выделенной из бентонитовых глин, в которых однозначно идентифицируют кристаллы барита [5].

Эти кристаллы из высокодисперсной фракции бентонитовых глин Черкасского месторождения изучены недостаточно. По данным ряда исследователей известно [1], что барит встречается в осадках прибрежных зон морей, чаще всего в лагунах. Обычно образование барита связано с тем, что растворимые соли бария приносятся с суши поверхностными водами и при встрече с ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  в морской воде образуют нерастворимый сульфат бария.

В зоне развития бентонитовых глин Черкасского месторождения кора выветривания кристаллических пород фундамента архей-протерозойского возраста представлена интрузивными и эффузивными породами. Известно

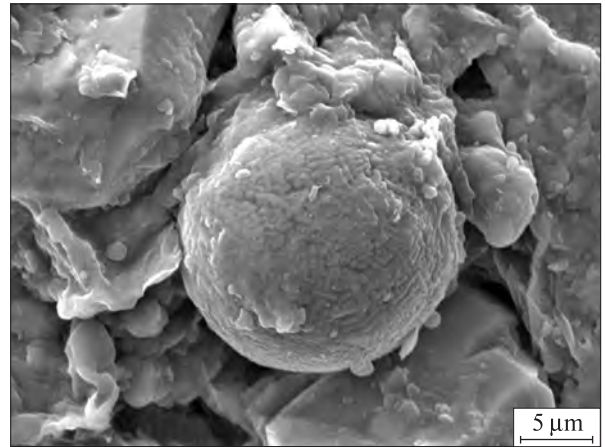


Рис. 8. Титансодержащие частицы в монтмориллоните

Fig. 8. Titanium particles in montmorillonite

[5], что бентонитовые глины Черкасского месторождения образовывались за счет размыва и переотложения минералов древних кор выветривания, развитых на гнейсах (биотитовых, биотит-плагиоклазовых, кордиерит-силлиманитовых, амфиболовых), мигматитах и гранитах, на выходах интрузивных пород житомирско-кировоградского комплекса (плагиогранитах, гранодиоритах, серых гранитах) с последующим отложением в зонах седиментации.

Одной из особенностей материнских пород является наличие в ряде минералов значительного содержания бария (роговая обманка, плагиоклаз, биотит, калиевый шпат). По некоторым данным [1], содержание бария в них — 60—5000 мг/кг. При выветривании этих пород барий полностью выносится, растворяясь в воде, особенно в присутствии природных кислот. Барит — химически устойчивый минерал, но с невысокой твердостью, т. е. в процессе переноса и переотложения минералов из кор выветривания в бассейн седиментации он легко измельчается.

Анализируя форму кристаллов барита (рис. 3) и учитывая их низкую прочность, мы полагаем, что наблюдаемые нами кристаллы барита не были привнесены из коры выветривания в бассейн седиментации, а образовались непосредственно в основной глинистой массе вещества (*in situ*).

Кроме барита в высокодисперсной части бентонитовой глины выявлены микровключения, также представляющие собой новообразования (рис. 6—8). Поверхность этих образований матовая, окраска бесцветная,

размер 2–16 мкм. По химическому составу выделено три типа новообразований:

1. Аллофаноподобный (рис. 6), состоящий из, %:  $\text{SiO}_2$  — 5,45–9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 26–33,  $\text{K}_2\text{O}$  — 4–6,5,  $\text{TiO}_2$  — 0,78–4,05,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2,11–7,5,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 1,432–13,  $\text{CaO}$  — до 0,96,  $\text{MgO}$  — до 2,07.

2. Опалоподобный (рис. 7), %:  $\text{SiO}_2$  — 77–88,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 8–20,  $\text{TiO}_2$  — до 0,78,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,85–3,54,  $\text{CaO}$  — до 0,89,  $\text{MgO}$  — до 1,17.

3. Титансодержащие сферические частицы (рис. 8), %:  $\text{SiO}_2$  — 11–13,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 3,8–3,9,  $\text{K}_2\text{O}$  — до 1,13,  $\text{TiO}_2$  — 76,6–79,25,  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  — 4,68–4,86.

Природа образования этих частиц в настоящее время недостаточно ясна и требует дополнительных исследований.

Черкасские бентониты генетически связаны с корой выветривания, расположенной в непосредственной близости от бассейна седиментации. Это обстоятельство благоприятствовало активному привносу свободного аморфного кремнезема, который образовался при разрушении полевого шпата, слюдястых минералов, каолинитов в условиях латеритного выветривания.

В условиях диагенеза в слоях бентонитовых глин кремнезем может быть представлен истинными и (или) коллоидными водными растворами, проникавшими по трещинам в бентоните.

Согласно [3], начальный катагенез характеризуется изменением физико-химических свойств глинистых пород и интенсивным образованием аутигенных минералов, связанным со слоевой и межслоевой миграцией в поровых растворах.

По мнению авторов [2], образование сферических микрочастиц возможно при pH от 5 до 8 и температуре выше 20 °С. Сферические частицы опалового состава имеют повышенную степень растворимости, быстро дегидратируются с образованием других минералов с меньшим содержанием воды. Для них характерна аморфная структура, по химическому составу они соответствуют  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**Выводы.** В высокодисперсной части бентонитовой глины Дашуковского участка Черкасского месторождения выявлены кристаллы аутигенного барита и сферические частицы разного химического состава, среди которых аллофаноподобные, опаловые и титановые.

Высокая степень сохранности кристаллов барита и сферических образований в бентонитовой глине свидетельствует о том, что они образовались *in situ* в процессе литификации осадка и не были привнесены из первичных кор выветривания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Барит* / Под ред. В.П. Петрова. — М.: Наука, 1986. — 255 с.
2. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.В. Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. — Новосибирск: Наука, 1980. — 65 с.
3. Карпова Г.В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях. — М.: Недра, 1972. — 176 с.
4. Коваленко Д.Н., Слуцкая Р.Х. О минералогическом составе бентонитовых глин месторождения Черкасской области // Бентонитовые глины Украины. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — Сб. 2. — С. 14–22.
5. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. — Киев: Наук. думка, 1996. — 124 с.
6. Фурса А.Е. О новом месторождении бентонитовых глин в Черкасской области и их стратиграфическое положение // Бентонитовые глины Украины. — Киев: Изд-во АН УССР, 1960. — Сб. 2. — С. 5–14.

Поступила 26.03.2013

*В.М. Кадошніков, С.Б. Шехунова,  
Г.П. Задвернюк, В.І. Манічев*

#### АУТИГЕННІ МІНЕРАЛИ БЕНТОНІТОВОЇ ГЛИНИ ЧЕРКАСЬКОГО РОДОВИЩА

За допомогою сучасних фізичних і фізико-хімічних методів досліджено мінеральний склад високодисперсної частини бентонітової глини. Установлено, що у ній окрім глинистих мінералів містяться аутигенний барит і сферичні частинки, які діагностуються як алофани й опали. Проведення дослідження та морфологія цих частинок дозволяють зробити висновок, що вони є новоутвореними в процесі формування осаду.

**Ключові слова:** бентоніт, аутигенні мінерали, барит, алофан, опал.

*V.M. Kadoshnikov, S.B. Shekhunova,  
H.P. Zadvernyuk, V.I. Manichev*

#### AUTHIGENIC MINERALS IN THE BENTONITE CLAY OF CHERKASSY DEPOSIT

Results of the study of mineral composition of a highly dispersed fraction of bentonite clay of Dashukovka site of Cherkassy deposit are presented in the article. Modern physical and physical-chemical methods were used for the study: X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, optical microscopy, dispersion analysis. It was established

that apart from montmorillonite, highly dispersed fractions of bentonite clay contain crystals with elongated prismatic habit with an average size of about 5  $\mu\text{m}$ . According to X-ray microanalysis barium amount in these crystals is more than 50 %. A comparison of these results with electron microscopy and dispersion analysis allows identifying the studied crystals as barite. Their characteristic feature is a good faceting which enables to consider that these crystals were formed *in situ*. Barite is mainly concentrated in a highly dispersed clay fraction, although its content is usually insufficient to identify it by X-ray phase analysis. Apart from barite crystals, spherulites with size of 4–5  $\mu\text{m}$  were found in a highly dispersed part of bentonite. Taking into consideration morphological characteristics of these formations, their chemical composition and geological structure of the Cherkassy deposit the spherulites

should be identified as opal, allophane and Ti-containing particles. Their formation is associated with erosion and redeposition of minerals of the ancient weathering crusts developed on the acidic and basic rocks of Zhytomyr-Kirovograd complex. In view of the composition and form of authigenic minerals in a highly dispersed part of bentonite, we consider that they were formed under conditions of diagenesis and epigenesis, through the redistribution of matter and subsequent recrystallization. Taking into account a high degree of the preservation of barite crystals we believe that barite, spherulites of opal and allophane were formed during lithification of sediment and they were not brought in from the primary weathering crusts.

*Keywords:* bentonite, authigenic minerals, barite, allophane, opal.