

УДК 549.88:550.4 (477.8)

МІНЕРАЛЬНИЙ СКЛАД БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН ІЛЬНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ЗАКАРПАТТЯ

М. Братусь¹, І. Наумко¹, Ю. Белецька¹, Л. Скульська¹,
М. Любка, О. Хренов²

¹Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна

E-mail: mbratus@gmail.com

²Кримське відділення УкрДГРІ,
просп. Кірова, 47/2, 95017 м. Сімферополь, Україна

За рентгенометричними і термографічними характеристиками визначено вміст монтморилоніту, каолініту й інших мінералів у бентонітових глинах покладу № 3 Ільницького родовища Закарпаття. Наведено хімічний склад монтморилоніту та відповідні кристалохімічні формули. Монтморилоніт представлений бейделіт-нонтронітовим різновидом. Виявлено взаємозв'язок між вмістом у глинах монтморилоніту і сумою обмінних катіонів. Інфрачервоні спектри монтморилоніту засвідчили наявність у його структурі йона H_2O^+ і підтвердили значний вміст заліза. За допомогою ІЧ-спектрів виявлено два типи каолініту: з добре впорядкованою структурою та зі слабо впорядкованою. Наведено результати визначення суми обмінних катіонів та їхніх співвідношень, коефіцієнта розбухання, бентонітового числа, коефіцієнта лужності. За коефіцієнтом лужності досліджені глини належать до лужноземельного ряду.

Ключові слова: бентонітові глини, монтморилоніт, каолініт, бейделіт, нонтроніт, обмінні катіони, бентонітове число, коефіцієнт розбухання, Ільницьке родовище, Закарпаття.

Глинисті мінерали завжди перебували в полі зору дослідників. З одного боку, вони є продуктами гідротермальних змін вмісних порід і супроводжують процеси рудоутворення, з іншого, – утворюючи родовища, стають цінною мінеральною сировиною.

Вивченню різних типів глин Закарпаття, зокрема бентонітових, присвячено низку праць [9, 12–15, 17]. У них наведено дані про якісний вміст тих чи інших глинистих мінералів, фізико-хімічні властивості та інші параметри цих глин. Дискусійні питання термінології, кристалохімії глинистих мінералів детально розглянуто в праці [1].

Ми ж виконали комплексне вивчення кількісного мінерального й хімічного складу, термографічних, фізико-хімічних властивостей та інших параметрів бентонітових глин покладу № 3 західної ділянки Ільницького родовища. Такі поклади наявні й на інших ділянках та приурочені до найінтенсивніше змінених вулканічних порід.

Вмісними породами Ільницького родовища є вулканіти андезитової формації: базальти, андезити, андезибазальти, андезидацити та їхні туфи [16], менше поширені кислі породи. Наявні також вулканогенно-осадкові породи ільницької світи – туфи, туфобрекчії, туфіти, глини й пісковики, які фаціально переходять у вулканогенні утворення.

Мінеральний склад глини. Макроскопічно бентонітові глини – це буро- та ясно-зелені, ясно- й жовто-сірі утворення з добре збереженою реліктовою структурою вихідних порід. Нерідко глини пігментовані оксидами заліза у вигляді примазок, землистих скупчень, коломорфних агрегатів, що створюють буре плямисте забарвлення породи. Мікροструктура глинистих мас дрібнолускувата, пелітоморфна, інколи коломорфна, текстура заміщення петельчаста. Глиниста маса в основних породах розвинута по склу, яке заміщене монтморилонітом, каолінітом, рідше – іншими мінералами.

Монтморилоніт замістив, головню, темноколірні мінерали, основні плагіоклази і скло. Простежуються пелітоморфні тонко- і дрібнолускуваті, волокнисті й коломорфні агрегати з мінливим забарвленням. Переважають жовті, жовто-зелені й коричневі різновиди, рідше трапляються безбарвні. Забарвлені різновиди монтморилоніту мають вищі показники заломлення ($n_p = 1,600$), що, мабуть, зумовлено ізоморфним входженням заліза у кристалічну ґратку монтморилоніту, безбарвні – нижчі: $n_g' = 1,520-1,555$; $n_p' = 1,500-1,535$. Каолініт замістив плагіоклази, а також є в тонкій суміші з іншими мінералами. Гідрослюда розвинута у вигляді лускуватих переважно безбарвних агрегатів по плагіоклазах, темноколірних мінералах і склу; показники її заломлення такі: $n_g' = 1,575$, $n_p' = 1,555$, $n_g' - n_p' = 0,020$. Крім заміщення глинистими мінералами породоутворювальних у вихідних породах, мономінеральні виділення глинистих мінералів наявні по трищинах у змінених породах. Це свідчить про тривалість і багатостадійність процесу перетворення вихідних порід у глини. Багатостадійна перекристалізація приводила до повнішої переробки вмісних порід у глини і до більш диференційованого перерозподілу глинистих мінералів по розрізах свердловин, у яких є інтервали майже мономінеральних монтморилонітових і каолінітових глини.

Для визначення мінерального складу відібрано поінтервальні проби. У деяких з них наявні зерна піриту розміром 0,50–0,25 мм і менше. Їхня кількість не перевищує 1–2 %. Серед інших мінералів виявлено апатит.

Запропонований [8, 10] рентгенометричний метод визначення вмісту окремих мінералів у глинах з комп'ютерною програмою розрахунків вважають найбільш надійним і точним серед методів кількісної діагностики. Виконавці аналізів (ІГГК НАН України) його вдосконалили, а комп'ютерну програму переробили для розрахунку вмісту мінералів на сучасних ПК. Вихідна наважка 50–60 г, подрібнена до 0,005–0,001 мм, була базою для всіх наведених нижче аналізів.

Попередню діагностику мінерального складу глини проводили з подрібнених до 0,005–0,001 мм проб зніманнями звичайних, наповнених гліколем, відпалених за 600 °С і витриманих 24 год у 10 % соляній кислоті препаратів. Для аналізу кількісного вмісту мінералів пробу засипали у пробірку, заливали дистильованою водою, інтенсивно струшували й витримували у воді 40 хв. Після відстоювання у верхньому шарі (не глибше 5 см) залишалися частинки, менші від 0,005 мм. З краплями води їх наносили на предметне скло і після висихання отримували препарат для дослідження – міцно зцементований шар глини, орієнтований по (001). Дифрактограми знімали на приладі АДП-2 з Со-антикатодом і Fe-фільтром. За коефіцієнтом пропорційності для різних пар головних (001) значень диференційних піків [8, 10] обчислювали вміст мінералу в пробі.

Майже у всіх пробах головні значення базальних рефлексів (001) для монтморилоніту варіюють у межах 1,51–1,53 нм. Такі великі міжплощинні відстані зумовлені входженням подвійного шару молекул води у міжпакетні позиції [1], лише в деяких пробах (1-2, 2-4, 13-1 та ін.) вони зменшуються до 1,38–1,46 нм. Головні значення базальних

рефлексів (001) каолініту коливаються у межах 0,70–0,72 нм. Піки 0,44 нм свідчать про наявність галуазиту, а 0,358–0,359 нм – про наявність накриту чи дикіту. Головні піки, нм: для гідрослюди – 0,98, 0,49, для польового шпату – 0,318–0,324, для кристобаліту – 0,40, для кварцу – 0,332 нм (виявлено в одній пробі).

Вміст монтморилоніту за термографічними даними обчислювали за втратою води в інтервалі 105–320 і 630–830 °С, каолініту – в інтервалі 320–630 °С. Грунтувалися на тому [11], що вміст води у каолініті становить 14 %, а у монтморилоніті коливається в межах 12–26 %. Для монтморилоніту брали середнє значення H₂O = 19 %. Втрата води у пробах до 105 °С становила 1,0–2,0 мас. %, лише в кількох досягала 2,5–3,9 мас. %. Результати обчислень обома методами наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Мінеральний склад бентонітових глин покладу № 3 західної ділянки Ільницького родовища за рентгенометричними й термографічними даними, %

Номер проби*	За рентгенометричними даними					За термографічними даними		
	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Крис-тоба-літ	Гідро-слюда	Польові шпати	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Інші
1-1	42,2	57,8	–	–	–	51	40	9
1-2	90,9	6,0	3,1	–	–	68	21	11
1-3	64,0	–	4,5	31,5	–	67	26	7
2-1	59,3	27,8	3,7	9,2	–	65	28	7
2-2	56,2	34,7	9,1	–	–	45	35	20
2-3	52,0	33,1	9,1	–	–	33	30	37
2-4	98,0	–	2,0	–	–	67	13	20
2-5	100,0	–	–	–	–	79	11	10
2-6	100,0	–	–	–	–	63	15	22
1р-43	62,5	37,5	–	–	–	–	40	–
2р-40	36,5	51,8	11,7	–	–	–	34	–
2р-41	35,9	48,1	16,0	–	–	–	31	–
3р-42	35,8	42,7	21,5	–	–	–	39	–
3-1	78,0	17,5	4,5	–	–	60	21	19
3-2	70,3	24,6	5,1	–	–	55	29	16
4-1	58,8	41,2	–	–	–	55	37	8
4-2	92,1	7,9	–	–	–	68	117	15
4-3	87,0	13,0	–	–	–	69	27	4
4-4	85,6	2,5	–	–	11,9	58	18	24
10-1	67,1	31,4	1,5	–	–	52	35	13
10-2	12,5	16,9	30,0	40,6	–	37	45	18
13-1	34,0	66,0	–	–	–	21	63	16
13-2	26,0	47,0	21,0	–	6,0	38	47	15
13-3	28,0	61,0	11,0	–	–	43	44	13
14-1	79,4	20,6	–	–	–	52	26	22
16-1	89,3	10,7	–	–	–	62	26	12
16-2	77,7	22,3	–	–	–	50	33	17
16-3	75,4	19,1	–	–	5,5	55	29	16
17-1	93,0	7,0	–	–	–	45	36	19
23-1	11,7	36,2	52,1	–	–	32	54	14

Закінчення табл. 1

Номер проби	За рентгенометричними даними					За термографічними даними		
	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Крис-тоба-літ	Гідро-слода	Польові шпати	Монт-мори-лоніт	Као-лініт	Інші
23-2	12,5	30,7	46,3	–	10,5	47	33	20
23-3	2,4	45,6	42,7	–	9,3	29	57	14
24-1	62,1	37,9	–	–	–	44	44	12
25-1	68,1	31,9	–	–	–	75	25	–
25-2	61,3	38,7	–	–	–	57	27	6
25-3	91,7	8,3	–	–	–	84	16	–
25-4	96,5	3,5	–	–	–	83	16	1
27-3	56,3	22,9	20,7	–	–	31	64	5
26-1	–	72,4	27,6	–	–	53	29	18
28-1	18,4	22,1	28,7	30,7	–	52	36	12
28-2	33,0	16,0	23,0	–	28,0	45	22	33
СП	93,5	6,5	–	–	–	83	13	–
ПП	65,9	34,1	–	–	–	46	39	15
ВВ	19,0	67,7	13,3	–	–	34	46	20
41к	96,9	3,1	–	–	–	80	15	5
42к	94,8	5,2	–	–	–	77	14	9
43к	99,0	1,0	–	–	–	87	12	1
44к	98,2	1,8	–	–	–	76	11	13
45к	83,4	11,4	5,2	–	–	74	22	4
46к	13,0	87,0	–	–	–	15	70	15
47к	25,8	74,2	–	–	–	31	64	5
48к	34,0	55,0	11,0	–	–	43	49	8

*У номері проби перша група цифр – номер свердловини, друга – номер власне проби, проби з літерою “к” – з кар’єру.

Вміст монтморилоніту в глинах коливається від 100 до 20 %. Примітно, що в пробах з високим вмістом кристобаліту (див. проби 23-1, 23-2, 23-3 у табл. 1) переважає каолініт, а монтморилоніт становить близько 10 %. Крім кристобаліту, в окремих пробах глин є значна кількість гідрослюди й польового шпату, які знижують вміст головних мінералів глин. Пробу СП відібрано з мономінерального виділення монтморилоніту, і його високий вміст у ній підтверджено рентгенометричними даними (див. табл. 1).

Загалом кількісні співвідношення між вмістом монтморилоніту, каолініту та сумою інших мінералів за даними рентгенометричних і термографічних визначень складу бентонітових глин добре ілюструють діаграми (рис. 1).

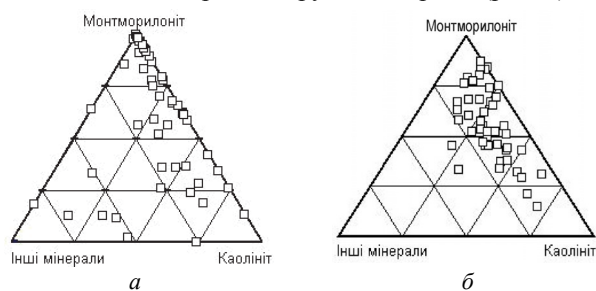


Рис. 1. Співвідношення між окремими мінералами глин покладу № 3 Ільницького родовища за рентгенометричними (а) і термографічними (б) даними.

Із діаграм, зображених на рис. 1, випливає, що співвідношення між вмістом монтморилоніту й каолініту коливається в широких межах. Вміст інших мінералів зрідка перевищує 25 %.

За рентгенометричними даними, значна кількість проб містить лише монтморилоніт і каолініт, тоді як за термографічними, – таких проб менше (див. табл. 1, рис. 1). За рентгенометричними даними, вміст монтморилоніту в кожній пробі є вищим, ніж за термографічними. Причини такої розбіжності для кожної конкретної проби можуть бути різні (наприклад, взяте для розрахунку стандартне значення вмісту води у монтморилоніті 19,0 мас. %). Отже, за результатами обох методів визначення кількісного вмісту окремих мінералів бентонітові глини покладу № 3 в переважній більшості складені з монтморилоніту й каолініту.

Термографічний аналіз вважають одним із найважливіших методів діагностики мінералів глини, оскільки він дає змогу за кривими ДТА виконати перерахунки кількісного вмісту окремих мінералів. Аналіз виконували на дериватографі марки Q-1500D (Угорщина). Умови аналізу такі: наважка – 1 000 мг; інертна речовина – Al_2O_3 ; тигель – відкритий керамічний; термopара – платина-платинородієва (П-ПР); нагрівальна піч – до 1 000 °C; чутливість ваги – 2 мг/поділлка; середовище в печі – повітря.

Найтипівші криві нагрівання проб глини, які ускладнені низкою ендотермічних ефектів (піків), показані на рис. 2. Ендотермічні ефекти в температурному інтервалі 105–320 °C властиві монтморилоніту, їх пояснюють [7, 19–21] виділенням адсорбційної й міжпакевної води (криві ДТА на рис. 2). В інтервалі 105–320 °C різкі й глибокі ендотермічні піки досягають максимуму за $T = 140–160$ °C. З ними пов'язане найінтенсивніше (криві ДТГ на рис. 2) і максимальне (криві ТГ на рис. 2) виділення води. В окремих пробах (10-2, 23-3 і 46к) з найнижчим рентгенометричним вмістом монтморилоніту ендотермічні ефекти виявилися за $T = 130$ °C (див. рис. 2), а в пробах 2-5 і 10-1 – за 170 °C. Не виключаємо, що, згідно з [19], пік за 170 °C може бути пов'язаний з наявністю у пробі аморфної відміни каолініту – алофану або галузиту (його виявлено у пробах електронною мікроскопією).

В інтервалі 630–830 °C монтморилоніт втрачає конституційну воду. Температурний максимум втрати конституційної води припадає переважно на 740–760 °C (див. рис. 2). У деяких пробах він знижується до 700 °C, а в інших підвищується до 770–780 °C. Загалом на кривих ДТА ендотермічні піки в інтервалі 630–830 °C з наведеними вище максимумами інколи ледь помітні або дуже слабкі. Масовий вміст конституційної води, яка виділяється в інтервалі 630–830 °C, не перевищує 1–2 % (див. рис. 2), що є характерною ознакою наявності монтморилоніту. Інтервал 320–630 °C відповідає виділенню конституційної води з каолініту. Реальною температурою виділення води для каолініту в досліджуваних глинах є інтервал 540–600 °C за максимуму в межах 550–580 °C.

Крім зазначених вище температурних ефектів у межах 320–630 °C, на термограмах окремих проб в інтервалі 320–560 °C ліве плече ендоефекту ускладнене додатковими невеликими екзо- й ендотермічними піками. Це, зокрема, стосується проб 26-1, 47к, ВВ (див. рис. 2). Екзоефекти у пробах 26-1 та інших за $T = 400–430$ °C, можливо, зумовлені [19] окисненням Fe^{+2} у складі залізного триоктаедричного хлориту (його зафіксовано на ІЧ-спектрах у пробі 17-1 і багатьох інших). У пробах 10-1, 13-1, 26-1 та інших екзотермічний пік у межах 430–460 °C можна пояснити руйнуванням піриту, наявність якого в пробі 26-1 підтверджена мікроскопічними дослідженнями.

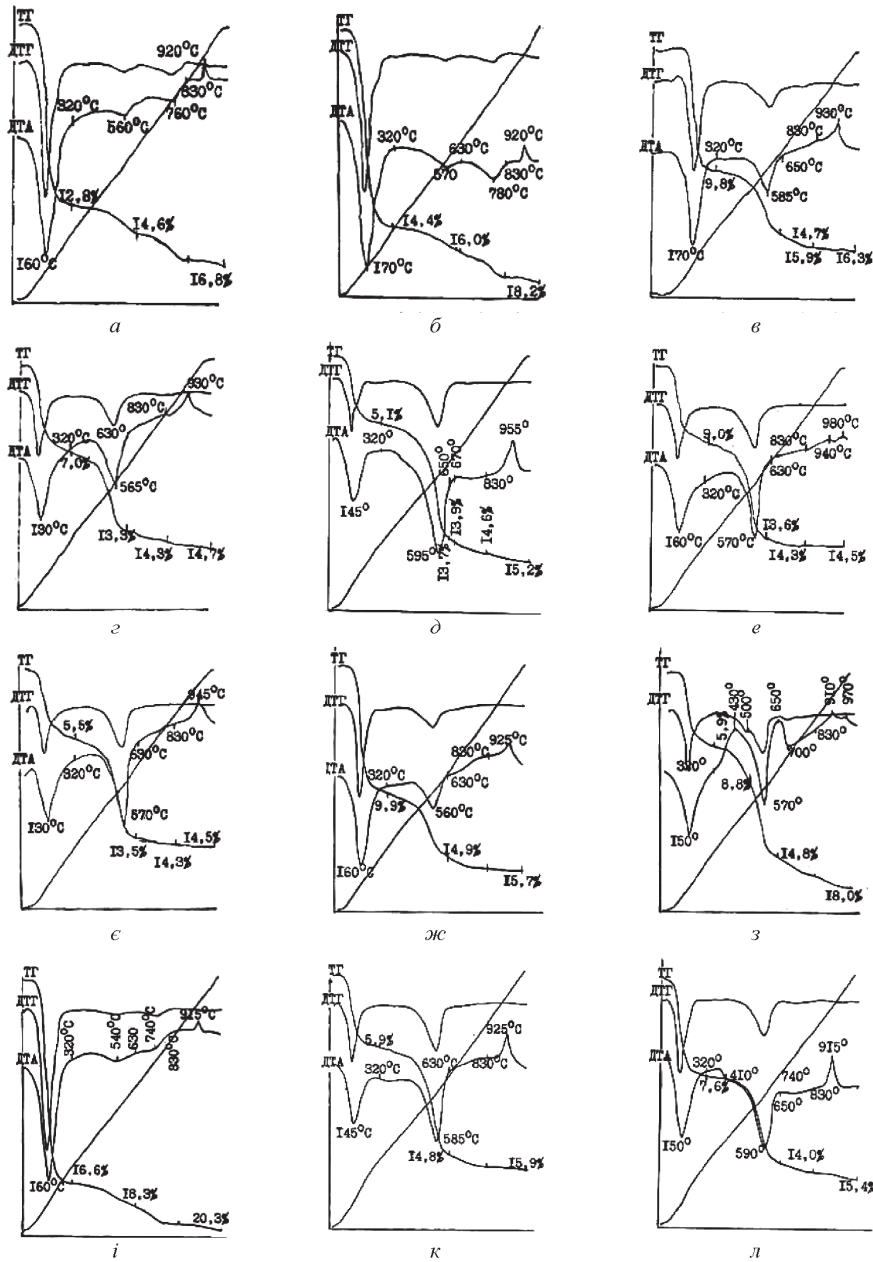


Рис. 2. Термографічні характеристики бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища:

a – проба 2-4, інт. 4,0–5,0 м; *б* – проба 2-6, інт. 5,0–7,6 м; *в* – проба 10-1, інт. 5,2–7,2 м; *г* – проба 10-2, інт. 7,2–9,2 м; *д* – проба 13-1, інт. 3,8–5,8 м; *е* – проба 23-2, інт. 3,6–7,5 м; *є* – проба 23-3, інт. 7,56–9,50 м; *ж* – проба 28-1, інт. 2,26–4,00 м; *з* – проба 26-1, інт. 9,4–11,4 м; *и* – проба 43к, кар’єр, уступ 2; *к* – проба 47к, кар’єр, уступ 4; *л* – проба ВВ, кар’єр.

Що стосується ендотермічних піків в інтервалі 340–430 °С (див. проби 26-1, 47к, ВВ та інші на рис. 2), то їхня поява, очевидно, зумовлена дегідратацією гідрооксидів заліза [19, 20]. Наявні ендотермічні ефекти за 380 °С у пробі 42к і 340 °С у пробі 47к можна пояснити [19] наявністю гетиту FeO(OH). Розкид значень температури ендотермічних ефектів у перелічених пробах суттєво відрізняється, що, очевидно, зумовлено впливом різноокиснених форм заліза.

В інтервалі $T = 830\text{--}1\ 000$ °С у всіх пробах глин наявні лише екзотермічні піки різної інтенсивності, які відображають руйнування структури монтморилоніту й каолініту. Більшість піків відповідає температурі 915–930 °С. У цей інтервал потрапили майже всі проби, у яких за рентгенометричними даними переважає монтморилоніт. Виняток становлять проби 28-1, 47-к, у яких переважає каолініт. У незначній кількості проб екзотермічні ефекти виявилися за 900–910 °С, а в поодиноких (13-1, 23-2, 23-3 і 26-1) – за 935–980 °С (див. рис. 2).

У пробах 23-1, 23-2, 26-1 та інших (див. рис. 2) висока температура подвійних екзотермічних ефектів пов'язана з наявністю каолініту з досконалою кристалічною структурою, що підтвердили ІЧ-спектри цих проб.

На підставі наведеного можна констатувати, що в кожній конкретній пробі бентонітової глини температура екзотермічних ефектів, як і, напевно, ендотермічних, залежить від низки причин – співвідношення головних глинистих мінералів, їхнього хімічного складу, упорядкованості структури, домішок шарів інших глинистих мінералів та ін.

Результати термографічного аналізу підтверджують переважно бімінеральний склад глинистої складової бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища.

Хімічний аналіз відіграє вирішальну роль у визначенні якісного мінерального складу породи. За хімічним складом можна судити про основну глинисту складову. Відомо [7], що молекулярне співвідношення SiO₂ і Al₂O₃ або SiO₂ і R₂O₃ становить не нижче 4 для монтморилоніту, 3 – для гідрослюди і 2 – для каолініту. Уважають [6, 7], що наявність у глині Al₂O₃ > 25 % за в. п. п. 10 % свідчить: глини містять мінерали каолінітової групи (це підтверджено, наприклад, у пробі 46-к). Вміст K₂O > 1,5 % свідчить про наявність гідрослюди, а MgO > 3,0 % – про наявність палигорськиту. Зазначені передумови щодо вмісту калію й магнію у проаналізованих нами пробах не отримали підтвердження за рентгенометричними даними.

Хімічний склад бентонітових глин надає лише їхню загальну характеристику. Проби на хімічний аналіз здавали після рентгенометричного визначення їхнього мінерального складу. Цей підхід зумовлений такими причинами. Проби глин різні за кольором. Уже ця ознака свідчить про відмінності в мінеральному й хімічному складі, оскільки в деяких пробах, крім монтморилоніту й каолініту, є кристобаліт, гідрослюда, польовий шпат. У більшості взірців тріщини покриті оксидами заліза, які не входять у структуру мінералів глини; їхня частка у складі глини візуально не перевищує 0,5 %.

Для хімічного аналізу відбирали проби з максимальним вмістом монтморилоніту й каолініту, їхнім проміжним вмістом, а також проби з підвищеним вмістом кристобаліту, гідрослюди й польового шпату. Отримані результати наведено в табл. 2.

За допомогою хімічного аналізу виявлено три різні форми сірки. Спектральним аналізом (аналітик В. Гаєвський, ІГГГК НАН України) визначено такі елементи: Li – $(1,3\text{--}3,6)\cdot 10^{-2}$, Sr – $(1,7\text{--}8,1)\cdot 10^{-2}$, Pb – $(5,3\text{--}7,0)\cdot 10^{-4}$, Zn – $(5,0\text{--}6,9)\cdot 10^{-3}$, Cd – $(3,4\text{--}3,6)\cdot 10^{-4}$, Cu – $(7,0\text{--}8,0)\cdot 10^{-4}$, Cr – $(1,2\text{--}2,0)\cdot 10^{-3}$, Co – $(6,9\text{--}9,4)\cdot 10^{-4}$, Ni – $(5,0\text{--}5,9)\cdot 10^{-4}$.

Таблиця 2

Хімічний склад бентонітових глин західної ділянки Ільницького родовища

Компо- нент	Номер проби								
	1-2	1-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2р-40
SiO ₂	49,76	49,50	48,20	48,33	54,84	49,85	50,08	49,71	48,37
TiO ₂	0,47	0,62	0,48	0,45	0,71	0,33	0,35	0,35	0,40
Al ₂ O ₃	14,69	19,92	19,74	21,78	19,24	18,22	17,10	17,27	20,84
Fe ₂ O ₃	7,64	6,00	7,02	6,26	4,93	5,27	6,03	7,48	7,16
FeO	0,86	0,07	0,11	0,10	0,07	0,29	0,31	0,10	0,10
MnO	0,02	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
MgO	0,79	1,21	1,50	0,90	0,61	1,11	1,01	1,11	1,12
CaO	1,64	1,97	0,83	1,12	0,56	1,40	1,96	1,54	1,42
K ₂ O	2,05	0,38	0,11	0,06	2,62	0,29	0,24	0,35	0,08
Na ₂ O	0,20	1,09	0,11	0,20	0,55	0,06	0,18	0,22	0,12
P ₂ O ₅	0,09	0,06	0,05	0,06	0,09	–	0,03	0,17	0,08
S _{зар}	0,30	0,27	0,16	–	0,10	0,16	0,15	Н. в.*	Н. в.
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,05	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,05	0,15
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,17	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,24	0,24
H ₂ O ⁻	12,95	11,44	13,09	11,29	9,08	16,60	16,44	15,28	11,06
H ₂ O ⁺	8,45	7,32	8,30	9,05	7,07	5,98	6,15	6,49	9,42
Сума	99,92	99,81	99,72	99,76	100,23	99,60	100,03	100,29	100,50

Компо- нент	Номер проби								
	2р-41	3-2	4-2	4-4	10-2	13-1	13-3	16,3	23-1
SiO ₂	49,80	47,40	47,20	48,93	57,08	46,11	45,63	51,05	47,27
TiO ₂	0,57	0,79	0,28	0,50	0,60	0,73	0,64	0,64	0,68
Al ₂ O ₃	17,27	19,69	18,13	19,33	20,75	27,84	24,21	18,79	24,48
Fe ₂ O ₃	5,29	5,32	5,78	7,09	5,82	6,33	5,23	6,20	6,84
FeO	0,06	0,20	0,14	0,13	0,14	0,07	0,28	0,14	0,07
MnO	0,01	0,02	0,02	0,04	0,01	0,03	0,03	0,02	0,03
MgO	0,11	1,00	1,20	1,33	0,60	0,50	0,60	1,10	1,03
CaO	0,98	1,39	1,67	1,69	0,56	0,56	1,11	1,40	0,48
K ₂ O	0,08	2,10	2,40	0,54	0,19	0,62	0,49	0,67	1,04
Na ₂ O	0,09	0,07	0,03	0,51	0,09	0,23	0,44	0,56	0,18
P ₂ O ₅	0,07	0,14	0,07	0,06	0,00	0,23	0,04	0,06	0,06
S _{зар}	0,10	0,05	0,12	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,07	Н. в.
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	0,35	0,32	0,21	Н. в.	0,26
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	0,25	0,23	0,26	Н. в.	0,27
H ₂ O ⁻	12,05	14,13	16,14	13,68	9,36	6,67	11,33	12,56	6,60
H ₂ O ⁺	8,78	7,11	6,28	6,40	9,83	9,96	9,81	6,75	10,63
Сума	100,04	99,41	99,46	100,47	99,74	100,43	100,31	100,00	100,01

*Н. в. – не визначали.

Вміст SiO₂ у пробах коливається у межах 45–50 %, проте в деяких з них (10-2, 16-3, 27-3, 42-к) він вищий від 50 %, наприклад, у пробі 10-2 становить 57 %.

З огляду на мінеральний склад (див. табл. 2) доходимо висновку, що такий високий вміст SiO₂ зумовлений низьким вмістом монтморилоніту й каолініту за високого вмісту кристобаліту (30 %) і гідрослюди (40 %).

Закінчення табл. 2

Компо- нент	Номер проби								
	25-1	25,3	27-3	28,1	42к	43к	46к	47к	48к
SiO ₂	47,82	49,09	51,11	44,43	51,53	47,66	46,04	45,43	45,78
TiO ₂	0,80	0,62	0,57	0,62	0,38	0,38	0,74	0,80	0,70
Al ₂ O ₃	19,19	19,15	16,60	19,24	17,97	14,80	31,49	27,42	23,59
Fe ₂ O ₃	6,70	4,86	6,28	10,86	4,85	10,99	4,69	9,07	10,22
FeO	0,08	0,28	0,06	0,14	0,29	0,13	0,03	0,07	0,11
MnO	0,03	0,03	0,02	0,22	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
MgO	1,61	1,61	0,80	1,59	1,68	1,61	0,10	0,39	0,70
CaO	1,40	1,40	1,39	1,94	1,54	2,11	0,41	-	0,98
K ₂ O	0,12	0,10	3,40	0,34	0,29	0,06	0,08	0,09	0,21
Na ₂ O	0,13	0,19	0,06	0,71	0,11	0,06	0,08	0,08	0,07
P ₂ O ₅	0,13	0,10	0,07	0,13	0,14	0,05	0,14	0,09	0,11
S _{зар}	0,17	Сліди	0,07	Н. в.	0,14	0,05	0,19	0,06	0,06
SO ₃	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,12	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.
S _{мір}	Н. в.	Н. в.	Н. в.	0,09	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.	Н. в.
H ₂ O ⁻	14,59	16,54	12,35	12,24	13,69	16,05	3,66	5,78	6,94
H ₂ O ⁺	7,20	5,96	6,69	7,68	6,96	6,40	12,45	11,18	10,72
Сума	99,95	99,93	99,47	100,35	99,59	100,37	100,11	100,47	100,20

У пробі 27-3 підвищений вміст SiO₂ (51,1 %), мабуть, також зумовлений наявністю 20 % кристобаліту за 56 % монтморилоніту, як і в пробі 2-3, що містить 15 % кристобаліту. У пробах, де переважає каолінит, вміст SiO₂ знижується до 45 %.

Вміст глинозему коливається від 14 до 27 %, зокрема 14 % Al₂O₃ містять проби 1-2 і 43-к. Вміст монтморилоніту в них, згідно з даними рентгенометричного аналізу, становить 90 і 99 %, відповідно. Найвищий вміст глинозему (> 20 %) наявний у пробах 2р-40, 10-2, 13-1 та інших, де головним мінералом є каолінит (див. табл. 2).

Спільною рисою хімічного складу всіх проаналізованих проб глин є високий сумарний вміст Al₂O₃+Fe₂O₃ – 21–25 %, а у пробах 13-1, 13-3, 23-1 та інших – понад 30 %. Вміст окисного заліза варіює від 5 до 10 %. Найвищий його вміст виявлено, зокрема, у пробах 43-к, 47-к, 48-к (див. табл. 2), де, очевидно, воно входить у структуру монтморилоніту й каолініту. Вміст магнію й кальцію не перевищує 1,5 %, що підтверджено практичною відсутністю магнієвого різновиду монтморилоніту – сапоніту. Якщо у складі глин нема карбонатів, то можна впевнено констатувати, що кальцій зв'язаний у структурі мінералів глин і частково входить до складу супутніх мінералів. Вміст калію й натрію низький (особливо натрію). Навіть за максимального вмісту калію 2,6 і 3,4 % (проби 2-3 і 27-3, відповідно), який мав би реалізуватися, згідно з [7], наявністю гідрослюди, ми не виявили рентгенометричним методом навіть її слідів (див. табл. 2).

Незначний вміст фосфору, вірогідно, пов'язаний з наявністю у вихідних породах апатиту.

Аналіз трьох форм сірки виконували, щоб визначити її переважну форму. Як бачимо з результатів, приблизно половина її є сульфідною, решта – сульфатною.

У проаналізованих пробах бентонітових глин сумарний вміст води – адсорбційної H₂O⁻ та конституційної H₂O⁺ – зрідка опускається нижче від 15 %. У пробах, де переважає каолінит, сумарний вміст води не перевищує 17 %. У пробі 10-2, де каолініту й монтморилоніту мало, а гідрослюда становить 40 %, сумарний вміст води досягає 19 %.

На рис. 3 відображено вміст головних оксидів у глинах покладу № 3 та інших ділянок Ільницького родовища, а також гідротермальних відмін монтморилоніту з рудних родовищ Закарпаття [2]. Інтервали коливання вмісту окремих оксидів у глинах родовища достатньо вузькі й суттєво не відрізняються. Гідротермальному монтморилоніту властивий ширший діапазон вмісту Al_2O_3 і FeO , що зумовлено переважанням одного з його різновидів.

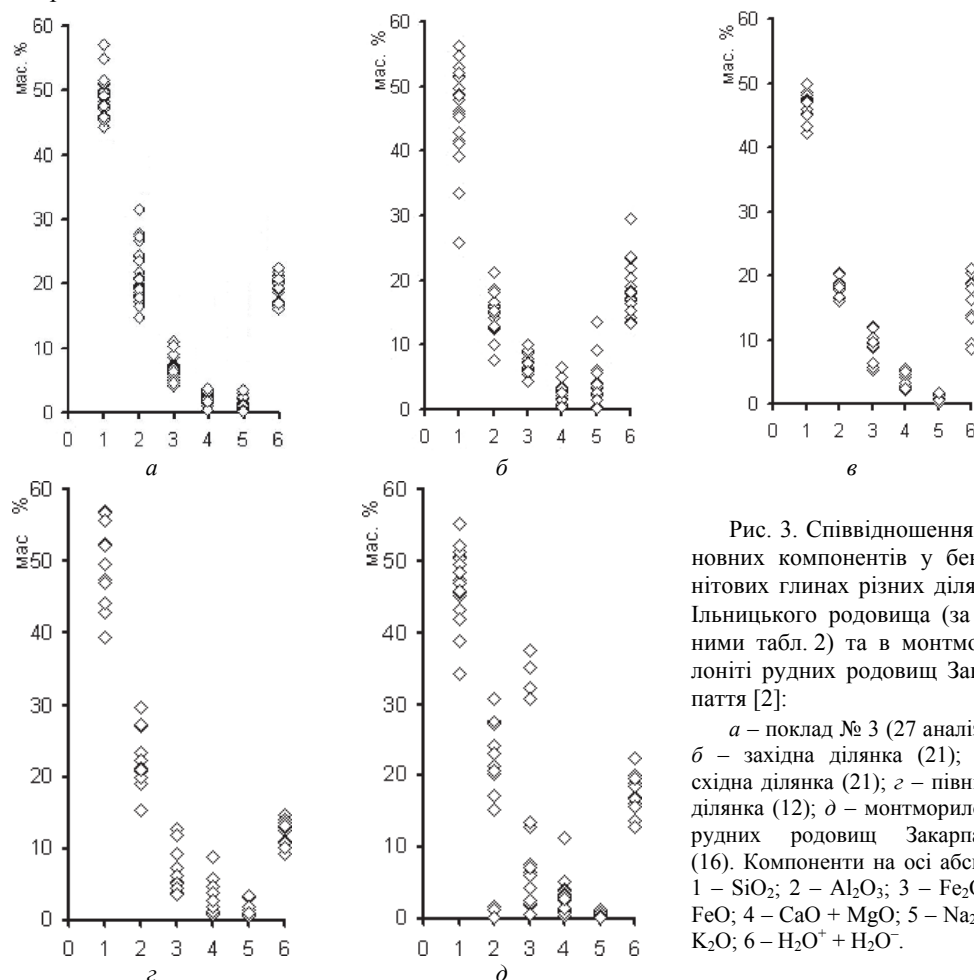


Рис. 3. Співвідношення основних компонентів у бентонітових глинах різних ділянок Ільницького родовища (за даними табл. 2) та в монтморилоніті рудних родовищ Закарпаття [2]:

а – поклад № 3 (27 аналізів);
б – західна ділянка (21); *в* – східна ділянка (21); *г* – північна ділянка (12); *д* – монтморилоніт рудних родовищ Закарпаття (16). Компоненти на осі абсцис: 1 – SiO_2 ; 2 – Al_2O_3 ; 3 – $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$; 4 – $\text{CaO} + \text{MgO}$; 5 – $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$; 6 – $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}^-$.

У тих випадках, коли за результатами рентгенометричних визначень у пробі переважав монтморилоніт, ми виконували перерахунок хімічного аналізу на кристалохімічну формулу. У цьому разі фосфор перераховували на апатит $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{OH})$, сульфатну сірку – на ярозит $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$, сульфідну сірку – на пірит FeS_2 . Якщо ж було наведено загальний вміст сірки, то його весь перераховували на пірит. За наявності польового шпату виходили з того, що він у вихідних вулканічних породах представлений основним плагіоклазом $(\text{Ca},\text{Na})[\text{Al}(\text{Si},\text{Al})\text{Si}_2\text{O}_8]$. Тому в його відсотковому вмісті враховували весь кальцій і частину натрію. Кількість кристобаліту й каолініту підраховували на під-

ставі рентгенометричних визначень їхнього вмісту в пробі. Кількість гетиту умовно (за візуальною оцінкою) прийнято за 1 % від суми оксидів. Склад зазначених супутніх мінералів обчислювали на підставі їхніх теоретичних формул. Вода, що залишається під час розрахунків, вірогідно, є міжпакетною, проте можливо, що частина її у вигляді H_3O^+ та H^+ входить у структуру мінералів (обмінні йони).

Нижче наведено кристалохімічні формули монтморилоніту, розраховані за методикою [4] з урахуванням зауважень до перерахунків формул мінералів [5], та відсотковий вміст супутніх мінералів у пробі. Усвідомлюємо, що такий, можливо, не зовсім коректний перерахунок усе ж таки є наочним показником складу монтморилоніту.

Проба 1-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,24}\text{Ca}_{0,15}\text{Na}_{0,03})_{0,42}\{(\text{Al}_{1,32}\text{Fe}^{3+}_{0,52}\text{Mg}_{0,11}\text{Fe}^{2+}_{0,04})_{1,99}[(\text{Si}_{3,98}\text{Ti}_{0,03})_{4,01}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 5,99 %, залишок води – 4,00, кристобаліт – 3,10, пірит – 0,54, апатит – 0,18 %.

Проба 2-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,17}\text{Na}_{0,06}\text{K}_{0,01})_{0,24}\{(\text{Al}_{1,07}\text{Fe}^{3+}_{0,72}\text{Mg}_{0,21})_{2,0}[(\text{Si}_{3,56}\text{Al}_{0,39}\text{Ti}_{0,05})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 34,69 %, кристобаліт – 9,10, залишок води – 4,00, пірит – 0,17, апатит і ярозит – по 0,13 %.

Проба 4-2. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,24}\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,01})\{(\text{Al}_{1,48}\text{Fe}^{3+}_{0,39}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}^{2+}_{0,01})_{2,0}[(\text{Si}_{3,87}\text{Al}_{0,11}\text{Ti}_{0,02})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 7,89 %, залишок води – 3,60, апатит – 0,33, пірит – 0,09 %.

Проба 4-4. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,06}\text{Na}_{0,01})_{0,07}\{(\text{Al}_{1,35}\text{Fe}^{3+}_{0,47}\text{Mg}_{0,18})_{2,0}[(\text{Si}_{3,76}\text{Al}_{0,21}\text{Ti}_{0,03})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Польові шпати – 11,98 % (з них анортитова складова – 7,96 %, альбітова – 4,02 %), залишок води – 2,00, ярозит – 0,35, пірит – 0,20, апатит – 0,13 %.

Проба 16-3. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{K}_{0,04}\text{Na}_{0,03})_{0,07}\{(\text{Al}_{1,10}\text{Fe}^{3+}_{0,50}\text{Mg}_{0,36}\text{Ti}_{0,05})_{2,01}[\text{Si}_{4,17}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 18,98 %, польові шпати – 5,08 (з них 4,24 % – анортитова складова, 0,84 % – альбітова), залишок води – 2,83, апатит і пірит – по 0,13 %.

Проба 25-3. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,11}\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,01})_{0,15}\{(\text{Al}_{1,45}\text{Fe}^{3+}_{0,31}\text{Mg}_{0,20}\text{Fe}^{2+}_{0,02})_{1,98}[(\text{Si}_{3,82}\text{Al}_{0,14}\text{Ti}_{0,04})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 8,28 %, залишок води – 3,43, апатит – 0,22 %.

Проба 42к. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,13}\text{K}_{0,03}\text{Na}_{0,02})_{0,18}\{(\text{Al}_{1,57}\text{Fe}^{3+}_{0,15}\text{Ti}_{0,15}\text{Mg}_{0,12})[\text{Si}_{4,09}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Каолініт – 5,13 %, залишок води – 2,60, апатит – 0,33, пірит – 0,26 %.

Проба 43к. Монтморилоніт:
 $4\text{H}_2\text{O}(\text{Ca}_{0,19}\text{Na}_{0,01})_{0,20}\{(\text{Al}_{1,36}\text{Fe}^{3+}_{0,63}\text{Mg}_{0,11})_{2,10}[(\text{Si}_{3,93}\text{Al}_{0,05}\text{Ti}_{0,02})_{4,0}\text{O}_{10,0}](\text{OH})_{2,0}\}$.
Залишок води – 3,50 %, гетит – 1,00, каолініт – 0,99, апатит – 0,10, пірит – 0,09 %.

Проба 46к. Каолініт:
 $1,44\text{H}_2\text{O}(\text{Al}_{3,68}\text{Fe}^{+3}_{0,02})_{3,70}[\text{Si}_{3,94}\text{Ti}_{0,06}\text{O}_{10}](\text{O}_{7,47}\text{H}_{7,84})$.
Монтморилоніт (за кількістю залишкових Mg і Fe^{+3} – нонтроніт) – 12,85 %, апатит – 0,21, ярозит – 0,96, пірит – 0,05 %.

Зазначимо, що в перерахованих нами на мінеральний склад пробах коефіцієнти головних оксидів близькі до коефіцієнтів оксидів з перерахованих на формули хімічних аналізів [2] гідротермального монтморилоніту рудних родовищ Закарпаття.

З наведених формул монтморилоніту бачимо, що в октаедричних позиціях структури переважає алюміній (> 1), а залізо в окремих пробах досягає 0,7 формульної одиниці, що значно перевищує вміст магнію. Це дає підставу зробити висновок, що монтморилоніт

покладу № 3 Льницького родовища за хімічним складом належить до бейделіт-нонтронового ряду з переважанням бейделітової складової.

У пробі 46-к за рентгенометричними даними переважає каолініт, тому наводимо розраховану формулу цього мінералу з відрахуванням монтморилонітової складової на підставі теоретичної формули. Наявність у складі формули каолініту значної кількості H_2O , очевидно, засвідчує, що у пробі переважає галуазит. Це підтверджено електронною мікроскопією.

Інфрачервоні спектри мінералів дають змогу детальніше вивчити їхній склад, а у випадку глинистих мінералів – визначити будову складних груп та окремих іонів. Проби (19 штук) відбирали з різним вмістом глинистих сумішей (після рентгенометричного визначення). Спектри отримано на спектрометрі “Specord-75 JR” методом суспензії у вазеліновій олії.

Найтипівіші ІЧ-спектри показані на рис. 4 (смуги поглинання вазелінової олії, що відповідають коливанням С–Н-груп, для спрощення інтерпретації не зображені). Смуги поглинання на них зумовлені, головню, наявністю монтморилоніту (453, 520, 665, 780, 900, 1 035, 1 640, 3 400, 3 580–3 600 cm^{-1}) і каолініту (465, 535, 740, 785, 905, 1 025, 3 600, 3 650, 3 665 cm^{-1}) [3]. Багато смуг поглинання у цих мінералів спектрально близькі й часто перекриваються.

Смуги поглинання в межах валентних коливань гідроксильних груп є характерними для всіх глинистих мінералів – 3 500–3 750 cm^{-1} ; залежно від наявності у структурі різних іонів вони можуть зміщуватись і змінювати свій характер.

Монтморилоніт у цих межах дає одну чітко виражену смугу поглинання в частотах 3 590–3 600 cm^{-1} (проби 1-3, 17-1, 2-5 та інші на рис. 4). Для каолініту в цьому інтервалі характерна широка смуга поглинання зі слабо вираженими трьома мінімумами в інтервалах 3 540–3 600, 3 620–3 650, 3 655–3 675 cm^{-1} (проби 1-1, 10-2, 13-2 та інші на рис. 4). У разі заміщення в октаедричних позиціях глинистих мінералів одних іонів на інші смуга ОН-поглинань зміщується. Наприклад, у випадку гідроксильного поглинання нонтроніту, у якому октаедричні позиції зайняті йоном Fe, ця смуга зміщена в бік нижчої частоти порівняно з ОН-поглинанням бейделіту – його Al-аналога [18]. У пробах 1-3, 2-5, 2-6, 4-2, 17-1, 46-к смуга ОН-поглинання зміщена до 3 590 cm^{-1} порівняно з теоретичним значенням для бейделіту (3 625 cm^{-1}), що свідчить про значний вміст Fe^{+3} у структурі монтморилоніту (див. хімічний склад проб у табл. 2).

У деяких випадках за ІЧ-спектрами можна схарактеризувати ступінь структурної досконалості мінералу. Для впорядкованого розташування йонів смуги поглинання чіткі, для невпорядкованого – розмиті, дифузні [18]. Це часто властиве мінералам зі змішаним складом, зокрема, шаруватим силікатам з різним ступенем впорядкованості кремнію й алюмінію. Наприклад, для каолініту з досконалою кристалічною будовою характерні добре виражені дві середні смуги поглинання (3 665 і 3 650 cm^{-1}), що помітно в пробах 10-2, 13-2, 23-1, 26-1, 28-1 (див. рис. 4). У разі структурної недосконалості ці смуги зливаються в один нечіткий максимум, до прикладу, у пробах 46-к, 47-к (див. рис. 4).

Критерієм для виявлення OH^- , H_2O , H_3O^+ у структурі глинистих мінералів є інтервали їхніх деформаційних коливань [3, 18]. Інтервал 1 500–1 580 cm^{-1} фіксує наявність груп OH^- , інтервал 1 620–1 640 cm^{-1} – води. Виявлено, що H_2O і OH^- наявні в усіх пробах. Смуги поглинання 1 680–1 730 cm^{-1} чіткі тільки в тих пробах, де переважає монтморилоніт (див. рис. 4). Це свідчить про наявність у складі монтморилоніту йонів H_3O^+ .

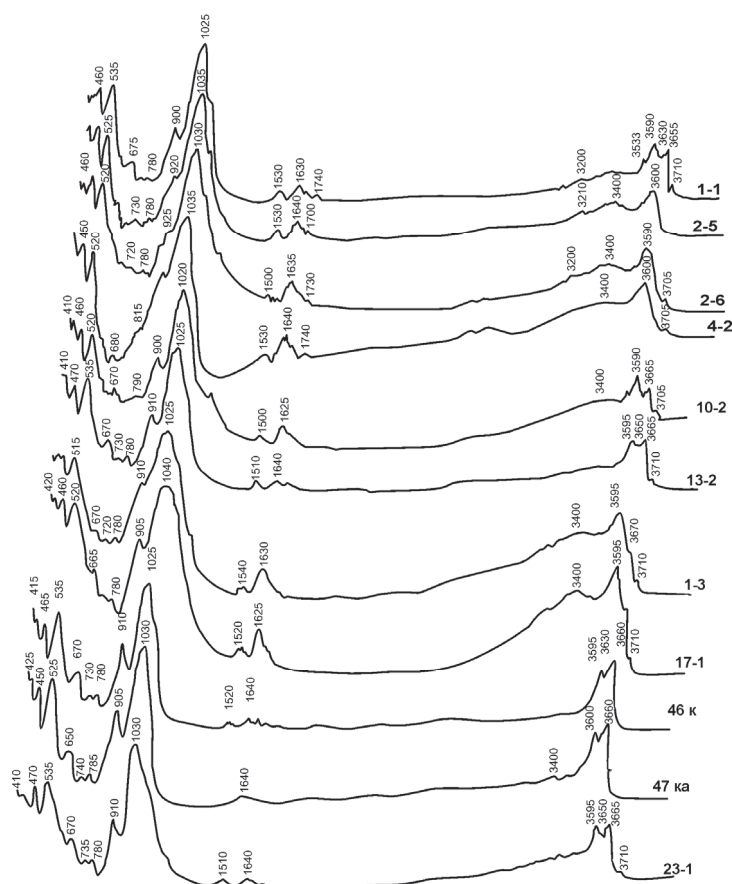


Рис. 4. Інфрачервоні спектри бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища.

Міжпакетна вода, яка в монтморилоніті безпосередньо координована з катіоном, задіяна у слабкому водневому зв'язку і мала б виявлятися смугою ОН-валентних коливань у межах $3\ 610\ \text{cm}^{-1}$ та сильною смугою деформаційних коливань у ділянці $1\ 630\ \text{cm}^{-1}$ [18]. З огляду на перекриття зон поглинання ОН-структурних груп монтморилоніту в ділянці $3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ці зміни майже не помітні. Мобільніша вода в монтморилоніті має криву поглинання, подібну до кривої поглинання рідкої води (смуги з максимумом $3\ 415\ \text{cm}^{-1}$ і слабка смуга $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$). Це зумовлено ОН-валентним коливанням у зовнішніх координаційних сферах обмінних катіонів, що, передусім, помітно у пробах 1-3, 17-1, 2-5 та ін. (див. рис. 4).

Згідно з ІЧ-спектрами, досліджені проби є сумішшю глинистих мінералів, основну масу яких становлять монтморилоніт з його різновидами (бейделіт, нонтроніт) і каолініт з його різновидами (галуазит, дикіт і асканіт). Крім них, у деяких пробах простежуються спектри, характерні для інших глинистих мінералів. Слабкі лінії поглинання, що характерні для мінералів групи гідролюд ($425, 470, 535, 720, 1\ 040, 3\ 400, 3\ 630, 3\ 710\ \text{cm}^{-1}$), наявні у пробах 1-1, 13-2, 17-1 та інших, хлориту ($430, 470, 665, 730, 1\ 640, 3\ 710\ \text{cm}^{-1}$) – у пробах 13-3, 17-1, 23-1 та ін. (див. рис. 4).

Про наявність інших неглинистих мінералів у цих пробах за ІЧ-спектрами впевнено стверджувати не можемо. Їхню наявність підтверджено, зокрема, рентгенометричним аналізом.

Дані ІЧ-спектроскопії дають змогу констатувати таке. Головним мінералом бентонітових глин є монтморилоніт. У його структурі визначено йони гідроксонію й підтверджено значний вміст заліза (див. табл. 2). Виявлено два типи каолініту: з добре і слабо впорядкованою структурою, а також мінерали-домішки.

Склад обмінних катіонів є однією з найважливіших властивостей глинистих мінералів загалом, а з технологічного й фізико-хімічного погляду, зокрема, – їхньою здатністю до катіонного обміну. Ми наводимо ці властивості разом з даними про розбухання, колоїдальність, бентонітове число, оскільки, з одного боку, їх практично нема у працях про мінеральний склад бентонітових глин Закарпаття, а з іншого, – виконане комплексне вивчення глин покладу № 3 дає змогу зіставляти перелічені показники з мінеральним складом глин, вмістом і складом обмінних катіонів та іншими параметрами. Отримані результати узагальнено в табл. 3.

Глинисті мінерали групи монтморилоніту мають найбільшу здатність до катіонного обміну. Залежно від хімічного складу монтморилоніту обмінна ємність (сума обмінних катіонів) варіює від 50 до 100–150 мг-екв/100 г мінералу [7]. Для каолініту вона становить 3–15 мг-екв/100 г, для галуазиту – 5–40, для гідрослюди – 10–40, для вермикуліту – 100–150 мг-екв/100 г.

Обмінні катіони визначали (аналітик Л. Зелененька, Закарпатська ГРЕ) згідно з ГОСТ 28177-89 “Глины формовочные бентонитовые” [6]. Сумарний вміст обмінних катіонів у більшості проб становить не менше 50–75 мг-екв/100 г, причому серед них переважають кальцій і магній за мінімального вмісту натрію й калію. Їхні співвідношення у глинах покладу № 3 та з інших ділянок, за даними Л. Кириченко і О. Рогаченко, добре проілюстровані діаграмою на рис. 5.

Згідно з рентгенометричними даними, вміст монтморилоніту коливається від 15–20 до 100 %. Сумарний вміст обмінних катіонів фіксує частку монтморилонітової та інших складових, переважно каолінітової, у складі глин. Це чітко простежується в окремих пробах. Зокрема, у пробах 46к і 47к, де переважає каолініт (див. табл. 3), сума обмінних катіонів становить лише 17 мг-екв/100 г проби.

Бентонітові глини родовища, крім монтморилоніту й каолініту, містять інші глинисті й неглинисті мінерали. Їхню наявність, можливо, не вловити застосованим нами комплексом методів, оскільки концентрація цих мінералів у пробах є за межами чутливості кожного з методів. Усі ці та інші “невловимі” чинники також впливають на обмінну ємність бентонітових глин.

Залежність обмінної ємності катіонів від вмісту монтморилоніту чітко показано на діаграмі (див. рис. 5). Фактично виділяють два поля співвідношень між вмістом монтморилоніту й сумою обмінних катіонів. У межах першого поля за вмісту монтморилоніту від 0 до 40 % сума обмінних катіонів не перевищує 40 мг-екв. Наприклад, у пробі 26-1, де нема монтморилоніту (див. табл. 3) і єдиним глинистим мінералом є каолініт, сума обмінних катіонів становить 10,6 мг-екв. У пробі 28-1 за невеликого (18,4 %) вмісту монтморилоніту сума обмінних катіонів досягає 50,1 мг-екв. Причиною тут може бути значна кількість гідрослюди. Є й інші нюанси непропорційної залежності у співвідношеннях між вмістом монтморилоніту до 40 % і сумою обмінних катіонів, які не завжди вдається пояснити.

Таблиця 3

Узагальнена характеристика бентонітових глин покладу № 3

Номер проби	Вміст монт-морилоніту*		Втрага маси за нагрівання до 1 000 °С, %	Обмінні катіони, мг-екв/100 г проби		Коефіцієнт розбухання, умовні одиниці	Колоїдальність, %	Бентонітове число, %	SiO ₂ /R ₂ O ₃ (атомне)	Коефіцієнт лужності
	1	2		Ca + Mg	Na + K					
1-1	42,2	51,0	17,0	52,0	1,4	2,6	18,0	20,0		0,027
1-2	90,9	68,0	17,2	69,0	1,0	3,0	13,0	20,0	4,5	0,015
1-3	64,0	67,0	17,8	48,0	1,6	1,6	6,6	13,0		0,032
2-1	59,3	65,0	17,8	54,5	1,5	9,0	33,0	50,0	3,6	0,027
2-2	56,2	45,0	16,3	54,0	3,5	9,0	33,0	50,0	3,5	0,065
2-3	52,0	33,0	12,1	51,0	1,7	3,2	14,0	21,0	4,7	0,015
2-4	98,0	67,0	16,8	63,0	0,5	13,0	47,0	70,0	4,2	0,008
2-5	100,0	79,0	18,2	67,0	1,0	8,4	31,0	47,0	4,3	0,016
2-6	100,0	63,0	16,8	65,0	0,9	5,2	21,0	31,0	4,0	0,015
1р-43	62,6	–	16,1	50,0	1,2	5,0	20,0	30,0		0,020
2р-40	36,5	–	16,4	51,5	2,3	8,6	32,0	48,0	3,5	0,040
2р-41	35,9	–	16,3	50,5	0,8	11,2	42,0	63,0	4,3	0,017
3р-42	35,8	–	16,4	50,0	1,2	6,0	23,0	35,0		0,024
3-1	78,0	60,0	16,2	60,0	0,5	12,0	43,0	65,0		0,009
3-2	70,3	55,0	16,0	56,0	0,8	11,4	41,0	62,0	3,8	0,014
4-1	58,8	55,0	17,0	57,5	0,5	6,6	25,0	37,0		0,011
4-2	92,1	68,0	17,8	66,0	0,8	11,6	42,0	63,0	4,0	0,012
4-3	87,0	69,0	19,6	57,0	1,0	5,0	20,0	30,0		0,020
4-4	85,6	58,0	15,5	61,0	1,2	2,6	12,0	18,0	3,7	0,020
10-1	67,1	52,0	16,3	55,0	0,8	7,0	27,0	40,0		0,014
10-2	12,5	37,0	14,7	32,5	0,8	1,6	9,0	13,0	4,3	0,024
13-1	34,0	21,0	15,2	22,0	0,5	4,0	17,0	25,0	2,7	0,024
13-2	26,0	38,0	15,4	31,5	0,7	3,8	16,0	24,0		0,022
13-3	28,0	43,0	17,4	37,5	0,5	4,0	17,0	25,0	3,1	0,014
14-1	79,4	52,0	16,7	56,0	0,7	2,0	10,0	15,0		0,013
16-1	89,3	62,0	16,3	61,0	0,9	6,0	23,0	35,0		0,015
16-2	77,7	50,0	15,1	58,0	1,1	5,0	20,0	30,0		0,018
16-3	75,4	55,0	16,2	65,0	1,9	5,0	20,0	30,0	4,1	0,030
17-1	93,0	45,0	16,3	38,0	1,5	2,0	10,0	15,0		0,039
23-1	11,7	32,0	14,7	26,0	1,0	3,0	13,0	20,0	3,0	0,041
23-2	12,5	47,0	14,5	22,0	0,9	1,5	8,0	12,0		0,040
23-3	2,4	29,0	14,5	19,0	0,7	4,0	17,0	25,0		0,039
24-1	62,1	44,0	15,9	46,0	0,5	7,0	27,0	40,0		0,012
25-1	68,1	75,0	19,3	58,5	0,6	4,8	19,0	29,0	3,7	0,010
25-2	61,3	57,0	18,5	49,0	0,8					0,017
25,3	97,1	84,0	20,5	62,5	0,6	10,0	37,0	55,0	4,1	0,010

*1 – за результатами рентгенівського аналізу, 2 – за результатами термографічного аналізу.

Друге поле має чіткіше виражену лінійну залежність між вмістом монтморилоніту й сумою обмінних катіонів. За вмісту монтморилоніту > 40 % сума обмінних катіонів не опускається нижче 50 мг-екв/100 г проби.

Обмінна ємність (сума) катіонів залежить від складу обмінного комплексу. У складі обмінного комплексу досліджуваних бентонітових глин переважають кальцій і магній у сумі від 30 до 70 мг-екв/100 г проби. Натрій і калій у сумі становлять 0,5–2,5 мг-екв. (рис. 6, див. табл. 3).

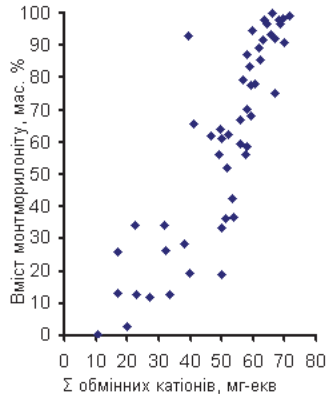


Рис. 5. Співвідношення між вмістом монтморилоніту і сумою обмінних катіонів у глинах покладу № 3 Ільницького родовища.

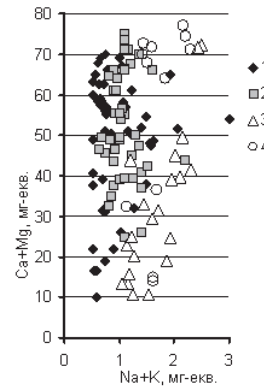


Рис. 6. Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ обмінних катіонів у глинах Ільницького родовища з покладу № 3 (1) та західної (2), північної (3) і східної (4) ділянок.

Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ обмінних катіонів є коефіцієнтом лужності бентонітових глин (див. табл. 3). Значення, що менші від одиниці, є показником лужноземельного ряду бентонітових глин, більше одиниці – лужного ряду. За переваги $(Na + K)$ в обмінному комплексі бентонітові глини мають високу обмінну ємність, за переваги $(Ca + Mg)$ – нижчу. Та все ж у більшості проб сума обмінних катіонів є досить високою як для лужноземельних бентонітів – 50–70 мг-екв/100 г проби.

Отже, за сумою і складом обмінного комплексу досліджувані бентонітові глини покладу № 3 (див. табл. 3) та інших ділянок (див. рис. 5) Ільницького родовища належать до лужноземельного ряду.

До інших властивостей бентонітових глин зачисляють розбухання, колоїдальність, бентонітове число. Їх визначали (аналітик Н. Казанцева) згідно з ГОСТ 28177-89 “Глины формовочные бентонитовые” [6].

Поглинання води глинами приводить до їхнього розбухання. Коефіцієнт розбухання, або відносне вільне розбухання, – це відношення насиченої водою глини до вихідного її об'єму. Його визначали так [6]. У циліндр місткістю 10 см³ поміщали 5 см³ подрібненої повітряної сухої глини, діаметр частинок якої становив 0,05 мм. Легким струшуванням глину ущільнювали. Потім зазначений об'єм переносили в чашку, розтирали з додаванням незначної кількості води до зникнення мазків. Після цього, постійно споліскуючи чашку водою, її вміст переносили в циліндр місткістю 100 см³. У разі досягнення об'єму суспензії 70 см³ додавали 3 см³ хлористого кальцію 5,5 % концентрації й доводили об'єм до 100 см³. Через 24 год заміряли об'єм отриманого осаду й відносили його приріст до

початкового об'єму. Дослідження виконували на двох паралельних пробах. Розбіжність між паралельними визначеннями не перевищувала 5 %.

Інтенсивність розбухання залежить від складу й кількості глинистих мінералів у суміші, складу обмінних катіонів та інших властивостей [7]. За зменшенням значення розбухання глинисті мінерали розташовані так: монтморилоніт, іліт (гідрослюди), галуазит, каолініт. Натрієвий монтморилоніт найбільше здатний до розбухання, яке знижується в разі заміщення натрію (у порядку зменшення) літієм, калієм, кальцієм, магнієм і воднем.

Висока здатність монтморилонітових глин до розбухання зумовлена адсорбцією води між окремими силікатними шарами. Розбухання залежить від вмісту і складу обмінного комплексу. Лужноземельні бентонітові глини розбухають слабше, їхній об'єм збільшується в кілька разів, тоді як у лужних зростає в 10–12 разів. Водночас лужноземельні бентоніти покладу № 3 мають досить високий коефіцієнт розбухання. Лише в окремих пробах (1-3, 23-2, 26-1 і 28-1) він нижчий від 2. У всіх цих пробах низький коефіцієнт розбухання зумовлений, очевидно, наявністю значної кількості кристобаліту й польового шпату і низьким вмістом монтморилоніту (див. табл. 1, 3).

Колоїдальність визначали згідно з ГОСТ 28177-89 "Глины формовочные бентонитовые" [6] з наважки глини масою 0,5 г. Її поміщали в мірну пробірку, доливали воду до загального об'єму 15 см^3 (за позначкою на пробірці) і збовтували до отримання однорідної суспензії. До суспензії, що утворилася, додавали 0,1 г MgO і знову збовтували впродовж 1 хв. Потім пробірку залишали відстоятися 24 год. Після цього заміряли об'єм осаду, утвореного у пробірці. Визначення виконували за двома паралельними наважками.

Колоїдальність K у відсотках обчислювали за формулою $K = 100V/15$, де V – об'єм осаду глини у пробірці, см^3 ; 15 – загальний об'єм глини й води у пробірці, см^3 . Бентонітове число B обчислювали відніманням від числа 100 об'єму V відстояної води: $B = 100 - V$.

Атомне співвідношення $\text{SiO}_2/R_2\text{O}_3$ у хімічних аналізах є показником переваги того чи іншого мінералу. Для монтморилоніту воно вище, ніж 3 одиниці, для каолініту становить 2–3 одиниці.

Результати визначення перелічених параметрів наведено у табл. 3. Усі ці показники добре корелюють із вмістом у пробах монтморилоніту.

Отже, комплексним вивченням мінерального складу бентонітових глин покладу № 3 Ільницького родовища визначено, що вони представлені головню двома глинистими мінералами – монтморилонітом і каолінітом. Серед неглинистих мінералів у складі глин найчастіше є кристобаліт, лише в окремих випадках – польовий шпат та інші мінерали. У більшості проаналізованих проб зі свердловин і кар'єру переважає монтморилоніт, вміст якого становить не менше 50 %.

Бімінеральний склад бентонітових глин ідентифіковано за даними рентгенометричного й термографічного аналізів, а також ІЧ-спектроскопії та електронної мікроскопії. Переважання монтморилоніту у складі більшості проаналізованих проб покладу № 3, підтверджене високим вмістом у них обмінних катіонів, атомним співвідношенням $\text{SiO}_2/R_2\text{O}_3$ (за даними хімічного аналізу), колоїдальністю, бентонітовим числом, коефіцієнтом лужності, є підставою для зачислення глин до бентонітових.

Монтморилоніт покладу представлений бейделіт-нонтронітовим різновидом практично зовсім без магнієвого різновиду – сапоніту. Крім власне каолініту, у складі глин є такі його різновиди, як галуазит, дикіт і накрит.

Зіставлення хімічних аналізів бентонітових глин Ільницького родовища з хімічними аналізами гідротермальних відмін монтморилоніту з рудних родовищ Закарпаття засвідчило ширший інтервал вмісту в гідротермальному монтморилоніті глинозему та сумарного заліза порівняно з такими в монтморилоніті глин родовища загалом. Це зумовлено більш диференційованим перенесенням окремих оксидів із вмісних порід у жили під час формування гідротермального монтморилоніту.

У складі обмінних катіонів бентонітових глин $Ca > Mg$ за дуже низького вмісту натрію і калію. Співвідношення $(Na + K)/(Ca + Mg)$ в обмінних катіонах дуже низьке, що свідчить про лужноземельний характер бентонітових глин. Однак, незважаючи на це, бентонітові глини покладу мають значну обмінну ємність (50–75 мг-екв/100 г проби).

Коефіцієнт розбухання бентонітових глин покладу № 3 досить високий. У більшості проб він становить від 5 до 8, а в окремих досягає 9–12. Останні значення характерні для бентонітів лужного ряду, хоча досліджувані бентоніти належать до лужноземельного ряду. Серед інших характеристик зазначимо, що бентонітові глини покладу мають не дуже високе бентонітове число і загалом низький показник колоїдальності.

Визначена наявність мономінеральних виділень глинистих мінералів по тріщинах у змінених породах, крім заміщення глинистими мінералами породоутворювальних у вихідних породах, засвідчує тривалість і багатостадійність процесу перетворення вихідних порід у глини. Багатостадійна перекристалізація приводила до повнішої переробки вмісних порід і до більш диференційованого перерозподілу глинистих мінералів аж до утворення майже мономінеральних монтморилонітових і каолінітових глин, у складі яких в окремих інтервалах свердловин і на ділянках кар'єру переважає один мінерал: монтморилоніт або каолініт з їхніми різновидами.

Отже, в одному покладі наявні два мінеральні типи глин, які відособлюються за перевагою монтморилоніту чи каолініту у самостійні тіла. Отримані дані сприятимуть оконтуренню збагачених монтморилонітом чи каолінітом тіл, що стане підґрунтям для їхньої подальшої раціональної розробки й використання. Подібні поклади, що приурочені до найінтенсивніше змінених вулканічних порід, наявні й на інших ділянках родовища, і цим визначена важливість виконаних досліджень як передумови розширення й інтенсифікації дослідно-промислових робіт у межах Ільницького родовища в разі поліпшення економічної ситуації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Природа міжшарової води в гідрослюдах / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2001. – № 51, вип. 1. – С. 142–149.
2. Білоніжка П. Сметити в геологічних утвореннях Українських Карпат / П. Білоніжка, О. Матковський // Мінерал. зб. – 2010. – № 60, вип. 2. – С. 3–12.
3. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов / А. И. Болдырев – М. : Недра, 1976. – 198 с.
4. Борнеман-Старынкевич И. Д. Руководство по расчету формул минералов / И. Д. Борнеман-Старынкевич. – М. : Наука, 1964. – 223 с.
5. Булах А. Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов / А. Г. Булах. – М. : Недра, 1967. – 143 с.
6. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. – М. : Изд-во стандартов, 1989. – 30 с.

7. Грим Р. Минералогия и практическое использование глин / Р. Грим. – М. : Мир, 1967. – 510 с.
8. Дьяконов Ю. С. Полуколичественное рентгенографическое определение минералов глин (слоистые силикаты). Методические указания / Ю. С. Дьяконов. – М. : ВИМС, 1984. – 25 с.
9. Кириченко Л. П. О беложгущихся бентонитовых глинах Закарпатья / Л. П. Кириченко, М. И. Любка // Бентониты. – М. : Наука, 1980. – С. 54–58.
10. Куцикович М. Б. Простой полуколичественный рентгенографический метод определения глинистых минералов / М. Б. Куцикович, Ю. С. Дьяконов // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 1. – С. 147–152.
11. Лазаренко Є. К. Курс мінералогії / Є. К. Лазаренко. – К. : Вища школа, 1970. – 600 с.
12. Лебединский В. И. Бентонитовые глины Закарпатского прогиба / В. И. Лебединский, Я. В. Маслякевич, Л. П. Кириченко // Сов. геология. – 1975. – № 6. – С. 54–62.
13. Любка М. И. Генетические типы, закономерности размещения и распределение бентонитовых глин Закарпатья / М. И. Любка // Стратиграфия, условия формирования, состав и свойства осадочных пород УССР. – Киев : Наук. думка, 1973. – С. 105–107.
14. Любка М. И. Бентонитовые глины Закарпатья / М. И. Любка // Минерал. сб. – 1978. – № 32, вып. 2. – С. 65–71.
15. Любка М. И. Геология и вещественный состав бентонитовых глин Солотвинской впадины Закарпатья / М. И. Любка // Бентониты. – М. : Наука, 1980. – С. 49–54.
16. Малеев Е. Ф. Неогеновый вулканизм Закарпатья / Е. Ф. Малеев. – М. : Наука, 1964. – 250 с.
17. Пекун Ю. Ф. Минералогия бентонитовых глин западных областей УССР / Ю. Ф. Пекун. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1956. – 116 с.
18. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов / И. И. Плюснина. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 175 с.
19. Практическое руководство по термографии. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1976. – 222 с.
20. Термический анализ минералов и горных пород / В. П. Иванова, Б. П. Касатов, Т. Н. Красавина, Е. Л. Розилова. – Л. : Недра, 1974. – 399 с.
21. Термоаналитические исследования в современной минералогии / [Под ред. Г. О. Пилояна]. – М. : Наука, 1970. – 220 с.

*Стаття: надійшла до редакції 27.07.2015
прийнята до друку 23.10.2015*

MINERAL COMPOSITION OF BENTONITE CLAYS FROM THE ILNYTSKE DEPOSIT (TRANSCARPATHIANS)

**M. Bratus¹, I. Naumko¹, Yu. Beletska¹, L. Skulska¹,
M. Lyubka, O. Khrenov²**

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: mbratus@gmail.com*

²*Crimean Branch of the Ukrainian State Geological-Exploration Institute,
47/2, Kirov Av., 95017 Simferopol, Ukraine*

New data of complex investigation of the mineral and chemical composition, thermographic, physical-chemical properties and other parameters of bentonite clays of the deposit N 3 of the Ilnytsia deposit in Transcarpathians region have been quoted and considered.

The mineral composition of bentonite clays and quantitative contents of montmorillonite, kaolinite and other minerals in them have been established on the basis of characteristics obtained by X-ray magnetic logging and thermographic methods. They consist mainly of montmorillonite and kaolinite, and what's more, montmorillonite varies in content from 100 to 20 %. In the samples with high cristobalite contents kaolinite predominates, and montmorillonite contents estimates to be about 10 %. Apart from cristobalite, some samples of clays consist of considerable amounts of hydromica and feldspar that reduce contents of main minerals.

The chemical composition has been determined as well as crystallochemical formulas of montmorillonite were calculated according to which it is represented by beidellite-nontronite variety. The interconnection has been shown between montmorillonite contents in clays and the sum of exchange cations. Decoding of data of IR-spectroscopy has enabled us to reveal the availability of hydroxonium H_2O^+ and to confirm considerable amount of Fe in it as well as to identify two types of kaolinite: with well and weakly regulated structure. Results of the calculation of the sum of exchange cations and their ratios $[(Na+K)/(Ca+Mg)]$, the coefficient of swelling, bentonite number, the coefficient of alkalinity have been cited. According to the coefficient of alkalinity, studied clays have been classified as belonging to alkali-earthly series.

Determination of the availability of monomineral secretions of clay minerals by fissures in altered rocks, excepting of rock-forming ones with clay minerals in the initial rocks, testifies to duration and multistageness of the process of transformation of initial rocks into clays. Multistage recrystallization led to more complete conversion of host rocks up to the formation of almost monomineral montmorillonite and kaolinite clays in composition of which in some intervals of boreholes, and in the plots of the quarry one mineral is prevailing: montmorillonite or kaolinite with their varieties. Thus, in one deposit two mineral types of clays are available that are singled out into independent bodies depending on predominance of montmorillonite or kaolinite.

Similar deposits, confined to the most intensive altered volcanic rocks, have been revealed at other areas too, and this is a determinative factor for the importance of executed research as premises to broadening and intensification of the research-industrial work in the Ilnytsia deposit under improvement of the economic situation.

Key words: bentonite clays, montmorillonite, kaolinite, beidellite, nontronite, exchange cations, bentonite number, the coefficient of swelling, Ilnytsya deposit, Transcarpathians region.