

В. Т. Погрібний, Л. В. Липчук, Л. Ф. Однороженко

АНАЛЬЦИМ-САПОНІТОВІ ГОРИЗОНТИ В РОДОВИЩАХ МАГНІЄВИХ БЕНТОНІТІВ СЛАВУТА-ІЗЯСЛАВСЬКОЇ ПЛОЩІ ЯК ПЕРСПЕКТИВНІ ОБ'ЄКТИ МІНЕРАЛЬНИХ СОРБЕНТІВ БАГАТОЦІЛЬОВОГО ВИКОРИСТАННЯ

Анальцим-сапонітові горизонти в родовищах магнієвих бентонітів Славута-Ізяславської площі як перспективні об'єкти мінеральних сорбентів багатоцільового використання. Встановлено масштабний розвиток цеоліту і обґрунтовано виділення анальцим-сапонітового мінерального сорбента.

Геологорозвідувальними організаціями на північно-західних схилах Українського щита відкрито (Грицик, 1987) нову бентонітову провінцію, в межах якої розвідано декілька промислових родовищ магнієвого монтморилоніту, що діагностується як сапоніт. Вважається, що горизонт сапонітових глин являє собою кору вивітрювання туфогенної товщі, яка відноситься до берестовецької світи волинської серії венду (верхньодокембрійський вік). Аргілітоподібні туфогенні товщі осадово-вулканогенних порід в районі сапонітових родовищ характеризуються типовою для мілководних морських басейнів тонкою горизонтальною і косою верстуватістю, що обумовлена різним мінералогічним та гранулометричним складом. Загальна потужність туфогеної товщі, корою вивітрювання якої є сапонітовий горизонт, досягає 170 м.

За результатами багатопрофільних випробувань сапоніт характеризується як універсальна мінеральна сировина, використання якої в якості біостимулятора і сорбента є високоефективним в багатьох галузях товарно-господарського виробництва і в екологічній сфері від застосування в агропром'ї як «каменю родючості» (Гурський, Білошапський, 1994) до очищення матеріалів і територій від техногенного та радіаційного забруднення.

Нами на кернових матеріалах декількох опорних свердловин в межах родовищ Славута-Ізяславської площі, що є частиною бентонітової провінції, детально вивчено мінералогічно-петрографічний і хімічний склад та зональну будову строкатоколірної (червоно-бурої) складової порід берестовецької світи, що об'єднує як товщу сапонітової глини, так і аргілітоподібний горизонт туфів, на якому ці глини залягають. До важливих результатів досліджень належить, зокрема, виявлення в складі аргілітоподібної туфогенної товщі мінерального компонента цеолітової групи та визначення масштабів розвитку мінеральної форми, яку діагностовано як анальцим. Комплексними лабораторними дослідженнями встановлено, що анальцим в цій частині розрізу берестовецької світи є породотворюючим компонентом і знаходиться в асоціації з сапонітом. За результатами досліджень нами обґрунтовано двозональну будову сапонітвміщуючої червоно-бурої частини строкатоколірної берестовецької світи, а саме:

1. Сапонітовий горизонт – верхня зона;
2. Анальцим-сапонітовий горизонт – нижня зона.

Оскільки нижній горизонт в якості породотворюючих компонентів вміщує два мінерали-сорбенти – сапоніт і анальцим, логічним має бути висновок про потенційно більш високу (у порівнянні з породою сапонітового горизонту) ефективність анальцим-сапонітового бімінерального комплексу, що являє собою новий різновид (сорт) мінеральної сировини для використання як біостимулятора і сорбента.

Серед цеолітів – водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів – найбільш розповсюдженим в природі є такий мінералогічний ряд (Арбатов, 1988): анальцим, кліноптилоліт, морденіт, шабазит, ломонтит, філіпсит, еріоніт. Геологічні утворення (породи, руди), що збагачені одним з цих мінеральних компонентів чи їх асоціаціями, слугують багатофакторними корисними копалинами, що широко використовуються в різних сферах агропромислового комплексу, багатьох інших галузях господарської діяльності та екологічній сфері. Як бачимо, анальцим, про який йде мова в нашій роботі, є чи не найбільш поширеною мінеральною фазою серед цеолітів. На території України, наприклад, в межах Солотвинської западини Закарпатського внутрішнього прогину виділяють в плагіоліпаритових туфах неогенового віку (Сидор, 1987) три групи цеолітових

родовищ, у тому числі кліноптилолітові, морденітові з домішкою кліноптилоліту та анальцимові. Родовища анальциму крупні (Іванченко та інш., 1987), але вивчені ще недостатньо через відносно нижчі, ніж у інших цеолітів адсорбційні властивості. Разом з тим, в Японії, наприклад (Пльонкін та інш., 1981), де відомо більше 20-ти родовищ анальцимвміщуючих туфів, використання цих цеолітів для окультурювання ґрунту має багатовікову традицію.

Згадані вище приклади родовищ, у тому числі і анальцимових, за складом мінеральних сорбентів є тільки цеолітовими. Переважаючий пріоритет анальцим-сапонітових утворень берестовецької світи полягає в наявності двох сорбентів (бімінеральний сорбент), причому в породоутворюючих обсягах.

Сапонітова глина (в подальшому сапоніт-магнієвий монтморилоніт) з родовищ Славута-Ізяславської площі вміщує 8—11 % MgO. Повний хімічний склад сапоніту наведено в декількох публікаціях (Грицик, 1987; Гурський, Білошапський та інш., 1994). Сапоніти Швеції і Каліфорнії вміщують відповідно 26.50 % і 24.30 % MgO. За літературними даними (Мінерали, т. IV, вип. 2, 1992) коливання MgO в сапоніті знаходиться в межах 14.21-31.61 %.

Термограми зразків сапонітових порід, як і криві нагрівання тонкодисперсного (-0.005 мм) матеріалу характеризуються високим ступенем схожості і відрізняються лише деякими деталями.

За даними петрографічних досліджень вулканогенно-осадова товща анальцим-сапонітового горизонту складена, в основному, пелітизованими і озалізненими уламками розміром 0.10-0.15 мм вулканічних порід і тефри з домішками слабо зміненої пірокластики (уламки повнокристалічної основної маси вулканітів і кристалокластики) на глинистому і анальцим-глинистому цементі. Розподіл цементу нерівномірний, має гніздоподібну форму. Анальцим утворює агрегати ізотропних або зі слабим двозаломленням зерен розміром 0.02-0.03 мм з нечіткою спайністю. Анальцим-сапонітова порода зазнала аутигенного озалізнення, що обумовило нерівномірне окислення всього об'єму товщі і визначило сучасну текстуру породи. Мінерал з класів гранулометричного розсіву являє собою безбарвні і білого кольору зерна неправильної форми зі складними контурами, частково озалізнений найдрібнішими включеннями гідроокислів заліза, заповненням каверн і утворенням плівок на поверхні зерен.

Гідроокисдно-анальцим-сапонітова асоціація головних компонентів нижнього горизонту бентонітової товщі супроводжується досить різноманітним спектром акцесорних мінералів. За даними мінералогічних досліджень у фракціях розмірності $-0.25+0.16$ мм і $-0.16+0.05$ мм визначені поодинокі зерна (уламки, рідше кристали) ільменіту, рутилу, лейкоксену, сфену, монациту, циркону, гранату, апатиту та інших. Наявність цих мінералів не може негативно впливати як на екологічні, так і на технологічні властивості анальцим-сапонітової сировини тому, що по-перше, вміст цих мінералів в породі мізерний і, по-друге, що є головними, ці мінерали геохімічно не розпадаються.

До другорядних за вмістом в анальцим-сапонітовій аргілітоподібній товщі належать хлорит, гідроліти, у тому числі селадоніт (сколіт), кальцит.

Аналіз розподілу класів гранулометричного складу анальцим-сапонітової товщі показав, що 80-90 % обсягу породи припадає на класи розмірності $-0.1+0.05$ мм, $-0.05+0.025$ мм та $-0.025+0.01$ мм. Тонкодисперсна складова (-0.005 мм) становить 5-7 %.

Потужність анальцим-сапонітової товщі в опорних розрізах двох родовищ складає відповідно 20 м і 35 м. Вміст двоокису натрію, як головного показника наявності анальциму і кількісного його обсягу, за даними аналізів 11-ти і 16-ти проб коливається відповідно в межах 2.40-4.55 % (середнє 3.50 %) і 2.90-5.25 % (середнє 4.30 %), причому інших мінералів-концентраторів чи носіїв цього лужного елемента в розрізах товщі не зафіксовано. Вміст анальциму, розрахований за даними вмісту Na₂O, знаходиться на рівні 21-38 %, а сапоніту (по кількості MgO в тих же пробах) – 20-37 %. Вміст породоутворюючих і другорядних хімічних компонентів за результатами повного (силікатного) аналізу складає (в % від ÷до): SiO₂ – 42.7-50.5; Al₂O₃ – 12.7-13.7; Fe₂O₃ – 9.96-12.38; FeO – 0.50-1.73; TiO₂ – 1.03-1.61; P₂O₅ – 0.096-0.163; MnO – 0.11-0.18; CaO – 1.21-4.2; MgO – 8.0-11.0; K₂O – 0.44-1.15; Na₂O – 2.40-5.25; SO₃ – 0.025-0.033; втрати при прокалюванні – 12.28-13.70; сума – 100.10-100.48; CO₂ – 0.29-2.49.

Аналіз мікроелементарної складової в мономінеральній наважці анальциму показав, що в ньому присутні такі компоненти (в %): барій – 0.07, хром – 0.005, нікель – 0.002, кобальт – 0.0005, мідь – 0.007, свинець – 0.005, цинк – 0.0015, титан – 0.2, марганець – 0.1, ванадій – 0.007, галій – 0.0005, олово – 0.0001. Співвідношення наведених вмістів з нормативами гранично допустимих концентрацій (ГДК) для ґрунтів і максимально допустимих рівнів (МДР) для кормових добавок засвідчує, що жодного перевищення наявних елементів не спостерігається.

Методичними розробками діагностики цеолітів обґрунтовано (Михайлов та інш., 1989), що ос-

новним лабораторним засобом слугує рентгівська дифрактометрія. Базуючись на цій тезі та з метою завірення надійності оптичного визначення типу цеоліту нами виконано декілька рентгендифрактометричних аналізів мономінеральних наважок анальциму, а також досить широка в межах опорних колонок серія діагностичних зйомок гетит-анальцим-сапонітових порід, в яких за розрахунками хімічних аналізів визначено суттєвий вміст двоокису натрію.

На дифрактограмах монофракцій класів $-0.25+0.16$ мм і $-0.16+0.05$ мм зафіксовано високоінтенсивні базові міжплощинні відстані, як головні, що відповідають стандартним – 5.612\AA , 3.448\AA і 2.939\AA , так і допоміжні. Щодо можливостей застосування рентгендифрактометричної діагностики цеолітів в породах (рудах), то вважається, що такі дослідження доцільно виконувати при умові вмісту мінералу в кількості не менше 7-10 %. В породах цеоліт-сапонітової товщі (горизонті), враховуючи результати комплексних лабораторних досліджень, що об'єднували мінералогічний, петрографічний, термографічний, інфрачервоно-спектроскопічний, хімічний та інші методи, виконаним рентгендифрактометричним аналізом надійно (з точки зору високих інтенсивностей базальних відображень) встановлено постійну наявність анальциму. Крім того, анальцим досить однозначно фіксується навіть в шламовій (-0.05 мм) складовій цих зразків.

Аналіз дифрактограм порід сапонітового (верхнього) горизонту, що сприймається як кора вивітрювання аргілітоподібної туфогенної товщі нижнього горизонту, який слугував субстратом, демонструє наявність в деяких пробах певної кількості анальциму, причому такі факти підтверджуються вмістом в цих інтервалах двоокису натрію. Відносно генетичної трактовки присутності цеоліту в «чисто» сапонітовому горизонті можна висунути декілька припущень, у тому числі такі як: анальцим реліктовий, епігенетичний (екзогенний чи гідротермальний) і т. інш. Не викликає сумніву, що питання розподілу анальциму в розрізах берестовецької світи, як і масштаби цеолітизації в межах окремих родовищ Славута-Ізяславської площі потребує подальшого вивчення.

Екологічну оцінку сапоніту одного з родовищ виконано в декількох наукових установах. В сертифікаті якості на сапоніт, який затверджено на засіданні Вченої Ради Інституту біокоолоїдної хімії НАН України (протокол № 1 від 19.01.1995 р.) і на засіданні НТР ГП «Північгеологія» (протокол № 36 від 18.09.1995 р.) зазначено, що «Вміст екологічно небезпечних елементів не перевищує класових величин».

В 1989 р. за результатами комплексних досліджень сапонітових порід Славута-Ізяславської площі нами в геологорозвідувальну експедицію було надіслано повідомлення «Оперативна геологічна інформація про масштаби розвитку цеолітової (анальцимової) мінералізації в розрізах родовищ сапоніту на західному схилі Українського щита». В подальшому за зверненням геологорозвідувальної організації геолого-геохімічною експедицією Інституту рідкісних елементів (ІМРЕ) Російської Академії Наук виконано дослідження речовинного складу і технологічних властивостей двох достатньо вагомих проб сапонітової (проба № 2) і анальцим-сапонітової (проба № 1) породи. В звіті (1992 р.) про результати вивчення речовинного складу цих проб з використанням (і посиланням на це у звіті) аналітичних матеріалів Дніпропетровського відділення Інституту мінеральних ресурсів, а також технологічних випробувань, надається обґрунтована екологічна оцінка цих двох різновидів порід.

Хімічні склади сапонітової і анальцим-сапонітової породи досить близькі, за винятком натрію, який пов'язаний з цеолітовою мінеральною фазою, що має іонообмінні властивості. Необхідно все ж зауважити, що сорбційні і іонообмінні властивості анальциму, як висококремнистого цеоліту, вивчені менш детально, ніж, наприклад, для кліноптилоліту. При цьому в обох пробах практично однаковими є вмісти магнію, заліза, кремнію, алюмінію. Вміст рухомого заліза (при рН 4.8) в анальцим-сапонітовій породі на 1.5 порядку нижче, ніж у сапоніті. Дещо значніші відміни спостерігаються у вмісті мікроелементів. Ці відміни можна охарактеризувати наступними даними:

1. Елементи, вміст яких вищий в сапоніті – мідь, срібло, ітрій, ванадій.
2. Елементи, вміст яких вищий в сапоніт-анальцимовій породі: стронцій, скандій, галій, свинець, нікель, літій, барій.

Вміст елементів в сапоніт-анальцимовій породі в порівнянні з гранично допустимими концентраціями в ґрунтах і максимально допустимими рівнями для кормових добавок показує, що цю мінеральну сировину можна використовувати без будь-яких обмежень.

У зв'язку з відміною у речовинному складі сапонітових і сапоніт-анальцимових порід цеолітвміщуюча порода може характеризуватись суттєво іншими властивостями в порівнянні з «чистим» сапонітом.

В подальшому з метою розширення сфер використання сапоніту і анальцим-сапонітової породи доцільно проведення науково-дослідних робіт, включаючи вивчення сорбційних властивостей сапоніт-анальцимової породи, систематичні дослідження сорбції важких металів на сапоніті і сапоніт-анальцимовій породі, розробку технологій очищення стічних вод з використанням цих порід в якості сорбентів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Грицьк В. Е. Новая бентонитовая (сапонитовая) провинция Украины и перспективы ее освоения // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР, Киев, 1987.–С. 38-41.
2. Сидор В. Э. Закономерности клиноптилолизаии плагиолипаритовых туфов Сокирницкого месторождения и корреляция их физико-химических свойств // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР, Киев, 1987.–С. 18-19.
3. Иванченко А. И., Любка М. И., Федишин В. Е. Цеолиты Закарпатья // Месторождения природных адсорбентов и перспективы их использования в народном хозяйстве Украинской ССР, Киев, 1987.–С. 16-18.
4. Гурський Д. С., Білошапський М. В. Сапоніт – камінь родючості // Мінеральні ресурси України, 1994, № 1.–С. 31.
5. Арбатов А. А. Нетрадиционные ресурсы минерального сырья. –М: Недра, 1988. – 252 с.
6. Пленкин А. П., Никаноров С. П., Гурдин Ю. Г. Природные минеральные сорбенты СССР (Проблемы производства и потребления, сырьевая база) – Москва, ВИМС, 1981.–51 с.
7. Михайлов А. С., Буров А. И., Власов В. В. и др. Поиски, разведка и оценка месторождений цеолитсодержащих пород. – Москва, ВИМС, 1989.–54 с.
8. Минералы. Справочник, т. IV, вып. 2. Слоистые силикаты. – Москва: Наука, 1992.– 661 с.