

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

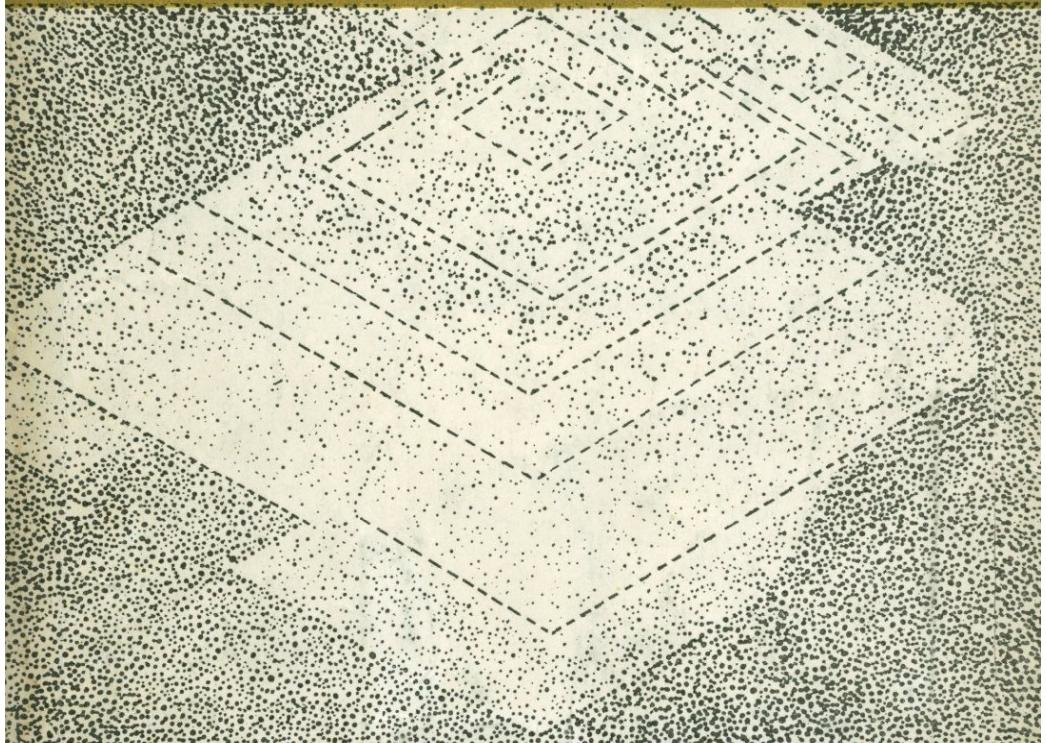
---

---

# КАОЛИНЫ

---

---



ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОХИМИИ  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО РУДООБРАЗОВАНИЮ

553.612

# КАОЛИНЫ

1089



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1974



Сборник посвящен вопросам геологии, минералогии и генезиса каолиновых месторождений, а также вопросам использования каолина в различных отраслях промышленности. Показано, что состав каолинов сильно зависит от состава материнских пород. Рассматриваются особенности преобразования полевых шпатов в минералы группы каолинита при выветривании. Выделяется ряд факторов локализации каолиновых залежей и дается оценка каолиноносности для некоторых новых районов СССР. Сборник рассчитан на геологов, занимающихся изучением и поисками каолинов.

Ответственный редактор  
доктор геолого-минералогических наук  
В. П. ПЕТРОВ

## ПРЕДИСЛОВИЕ

---

Каолин является одним из важнейших неметаллических полезных ископаемых, использующихся в очень большом числе производств. Такие крупные и растущие виды промышленности, как бумажная, резиновая и промышленность пластмасс, являются главными потребителями этого сырья. Традиционный вид использования каолина — его применение в керамике — в последние годы явно отходит на второй план. Керамика потребляет не более 15—20% всего каолина, добываемого из недр, тем не менее по традиции свойства каолина оцениваются главным образом исходя из потребностей керамического производства.

Широкое использование каолина в промышленности привело к тому, что этот вид минерального сырья является весьма дефицитным не только у нас, но и во всем мире. Например, в США, высококачественные каолины ввозятся из Великобритании, а такие традиционные страны-экспортеры каолина, как ГДР и ЧССР, в последние годы также стали ввозить высококачественный каолин.

В СССР промышленность не выпускает в достаточном количестве облагороженных, нужных производству сортов, что вызвало ряд дополнительных мероприятий, направленных на увеличение выпуска бумаги и бытовой керамики; имеет место и исключительно неравномерное распределение предприятий, выпускающих каолин. Крупнейшие каолиновые предприятия расположены в основном на Украине. Урал же, являющийся вторым поставщиком каолина, выпускает его очень мало.

В нашей литературе существует большое количество работ, посвященных каолину, однако сейчас возникла насущая необходимость нового пересмотра всего имеющегося материала. Причинами такого положения являются главным образом те новые данные, которые были получены в последние годы. Относились эти материалы как к геологическому пониманию проблемы коры выветривания, частью которой являются каолиновые месторождения, так и к новым данным по строению глинистых минералов. Важнейшим здесь является установление структурных различий между разными по технологическим свойствам каолиновыми минералами; мы видим большие перспективы в изучении степени упорядо-

доченности каолиновых минералов и природы монтмориллонит-каолинитовых смешанослойных построек, существование которых ранее отрицалось минералогами, но которые, безусловно, весьма сильно сказываются на технологических особенностях каолиновых материалов.

Наконец, в последние годы появился большой опыт разведки каолиновых месторождений и оценки их технологических свойств.

Все сказанное выше определяет следующие основные задачи, стоящие перед исследователями: 1) пересмотреть заново весь имеющийся материал по ресурсам каолинового сырья, выявить новые ресурсы каолина, особенно вблизи потребителей, неблагоприятно расположенных по отношению к существующим каолиновым предприятиям; 2) осветить новые стороны требований к каолиновому сырью, особенно со стороны бумажной промышленности и со стороны производства пластмасс; 3) показать новые направления в изучении минералогии и геологии каолиновых образований с тем, чтобы технологии и потребители каолина могли бы учесть новые данные и тем самым облегчить понимание поведения каолина в технологических процессах, что сейчас далеко не всегда ясно.

В связи с поставленными задачами настоящий сборник разбит на пять частей. В первом разделе рассматриваются в географическом порядке все возможные ресурсы каолина, начиная с Приморья и Дальнего Востока. Однако в обзорах, конечно далеко не полных, главное внимание уделяется перспективам дальнейших поисков месторождений и отдельным наиболее важным точкам, исследование которых может быть полезным. Традиционным и хорошо изученным месторождениям уделяется меньше внимания, так как они в большинстве случаев уже описаны в литературе.

Ведущееся сейчас строительство каолинового комбината на очень крупном Алексеевском месторождении каолина, содержащем значительные количества высокосортных разностей этого сырья, заслуживает особого внимания. Однако уже сейчас ясно, что пуск Алексеевского предприятия не сможет ликвидировать все трудности снабжения страны каолином. Необходимы новые каолиновые месторождения, приближенные к потребителю и содержащие сырье иного качества. В связи со сказанным следует обратить особое внимание на описание в сборнике Союзное месторождение каолина в Мугоджахах, ресурсы которого весьма велики, а по качеству сырье, видимо, приближается к лучшим сортам украинских месторождений. Расположение его на юге Урала в непосредственной близи к железнодорожной станции весьма благоприятно. К сожалению, на поверхности этого месторождения располагаются весьма плодородные поля Целинного края.

Второй раздел посвящен проблемам минералогии и геологии каолиновых месторождений. Здесь, как уже говорилось, главное

влияние уделено освещению новых фактов, заставляющих иначе, чем ранее представлять процессы выветривания и строение самой каолиновой частицы. Выявление методов оценки упорядоченности каолинитовой чешуйки и определения каолинит-монтмориллонитовых сростков, безусловно, будет крайне полезно как для исследования месторождений и для выявления геологической истории глинистых минералов, так и для технологической оценки сырья.

Третий раздел работы посвящен методам оценки каолинового сырья как промышленного продукта и выявлению связей технологических свойств и минеральных особенностей этого сырья. С этим разделом связан четвертый, где рассматриваются особенности поведения каолина в отдельных производствах и требования к сырью.

Очень важным разделом сборника является его пятый раздел, в котором указывается на необходимость широких экономических оценок каждого вновь открываемого месторождения.

Из материалов сборника вытекает ряд задач для промышленности как в части совершенствования существующего производства, так и налаживания путей дальнейшего облагораживания сырья в процессе его переработки — для получения более высококачественного полуфабриката (обжиг каолина в порошке, отбеливание, обезжелезивание, более тонкое фракционирование и т. д.). Вместе с тем возникает ряд требований для геологов, которые вкратце могут быть сведены к следующему.

1. Необходимо вести дальнейшие поиски месторождений каолина с особо малым содержанием железа и высокой белизной.

2. Желательно резко расширить ассортимент каолиновых продуктов, поставляемых промышленности, в части увеличения связности каолина, увеличения количества мелкой фракции.

3. Необходимо решительно изменить географию каолиновых месторождений, которая в настоящее время весьма неблагоприятна и ведет к дальним перевозкам сырья (на расстояния многих тысяч километров).

4. Следует учитывать, что имеющиеся у нас месторождения (Алексеевское, Просяновское, Глуховецкое) уникальны по своим масштабам, и в районах, подвергшихся сильной эрозии, месторождения таких размеров найти маловероятно, однако и мелкие месторождения, расположенные в благоприятных условиях, могут представлять определенный интерес.

Мы несколько не сомневаемся, что ресурсы каолинов в нашей стране вполне достаточны и что паряду с Украиной и Казахстаном высококачественные каолиновые месторождения могут быть найдены даже в тех районах Советского Союза, куда сейчас каолин привозится очень издалека.

Причины дефицита каолина в нашей стране определяются, видимо, только плохим знанием требований к отдельным видам

сырья и отсутствием внимания к его поискам со стороны геологов-производственников.

Настоящий сборник должен привлечь внимание к этой важнейшей проблеме.

На обложке изображен микрокристалл каолинита, нарастающий на плоскость (001) микроклина из Чалганского месторождения каолинов Амурской области (В. И. Финько, Н. Д. Самотоин, С. С. Чекин «Преобразование микроклина в каолинит при выветривании» — Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 7).

# О ЗАДАЧАХ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ РАБОТ НА КЕРАМИЧЕСКОЕ СЫРЬЕ

(вступительное слово на Всесоюзном совещании «Каолины, полевошпатовое сырье и их практическое использование», февраль 1973 г., г. Москва)

В. А. Ярмолюк

В директивах XXIV съезда КПСС предусматривается значительное увеличение объема производства продукции предметов народного потребления.

Одними из видов минерального сырья, широко используемых при производстве продукции предметов народного потребления (фарфоро-фаянсовые изделия, бумага и др.), а также в электрокерамической промышленности, являются каолин и полевой шпат.

Фарфоро-фаянсовые изделия бытового назначения очень важны, поэтому были предусмотрены мероприятия по развитию этой отрасли промышленности, расширению ассортимента и улучшению качества изделий.

В связи с этим Совет Министров СССР обязал Министерство геологии СССР провести в девятой пятилетке по согласованию с Министерством промышленности строительных материалов СССР и Министерством легкой промышленности СССР широкие геологопоисковые и разведочные работы по выявлению минерального сырья, пригодного для использования в фарфоро-фаянсовой промышленности.

Министерством геологии СССР во многих районах Советского Союза проводятся поисковые работы на различные виды каолинового и полевошпатового сырья. При проведении этих работ учитывается также решение совместной экспертной комиссии научно-технических советов Министерства геологии СССР и Министерства промышленности строительных материалов СССР, проведенной при участии ИГЕМ АН СССР в конце 1966 г.

В результате геологоразведочных работ, проведенных Министерством геологии СССР при постоянной консультации со сторо-

ны ИГЕМ и других институтов АН СССР, значительно расширены запасы каолинов и полевошпатового сырья.

В последние годы проведена большая работа по доразведке и переоценке крупнейших месторождений каолина — Алексеевского в Казахстане, Просяновского и Глуховецкого на Украине и Кыштымского на Урале. Обеспеченность запасами каолина в целом промышленности и отдельных предприятий высокая.

По полевошпатовому сырью проводится разведка Чупинской группы месторождений пегматитов, доразведка крупного месторождения Куру-Ваара в Мурманской области, разведка месторождения пегматитов Асубулак в Казахстане и начато изучение полевошпатового сырья Мамской группы слюдоносных месторождений в Иркутской области.

В связи с тем, что месторождения полевошпатовых пегматитов, которые до настоящего времени являются основным поставщиком сырья для керамической и стекольной промышленности, характеризуются относительно небольшими запасами и невыдержаным качеством сырья, Министерство геологии СССР при поддержке Министерства электротехнической промышленности и Министерства легкой промышленности проводит широкие поисковые и разведочные работы на новые виды полевошпатового сырья, в результате которых разведаны и утверждены запасы щелочных каолинов на Просяновском и Дубровицком месторождениях, полевошпатовых песков Кермининского и Чалганского месторождений и другие. На базе этих месторождений возможна организация крупных механизированных предприятий, которые могут решить проблему снабжения предприятий высококачественным полевошпатовым сырьем.

Совершенно новым для нашей промышленности высокоеффективным видом керамического сырья является волластонит, первое месторождение которого (Койташское) разведано в Узбекистане.

Ведется разведка месторождений волластонита в Казахстане и в других районах.

Новыми видами керамического сырья являются разведанные в последние годы фарфоровый камень Гусевского месторождения и риолиты Сергеевского месторождения в Приморье.

К числу нерешенных проблем относятся отсутствие сырьевой базы высококачественных каолинов в Сибири и на Дальнем Востоке, затянувшаяся разведка полевошпатовых пегматитовых жил в Чупинском районе Карелии, недостаточная изученность каолинов на Урале и некоторые другие.

Приведенные выше сведения свидетельствуют, что Министерством геологии СССР проделана большая работа по выявлению месторождений каолинов и полевошпатовых пород, а их разведанные запасы позволяют значительно улучшить снабжение промышленности сырьем.

К сожалению, нужно отметить, что промышленное освоение многих разведанных месторождений задерживается. Так крайне

медленно осваивается весьма перспективное крупное месторождение полевошпатового сырья Куру-Ваара в Мурманской области.

Не намечается в ближайшее время организация добычи и обогащения высококалиевых полевых шпатов из щелочных каолинов. По-прежнему остро стоят вопросы совершенствования методов отработки и обогащения каолинов с целью облагораживания их природных свойств.

Мы ждем от геологов и в первую очередь от работников АН СССР ответа на такие вопросы, как перспективы выявления высококачественных каолинов в Сибири, на Дальнем Востоке и в Западном Казахстане, фарфорового камня в Средней Азии и в Закавказье, крупных месторождений высококачественных волластонитов.

От технологов желательно услышать рекомендации по совершенствованию методики изучения месторождений и возможностях улучшения природного качества сырья.

Необходим, наконец, взаимный обмен информацией и дальнейшее расширение сырьевой базы каолиновой и полевошпатовой промышленности, увеличение объема производства и повышение качества ее продукции с целью полного обеспечения всех заинтересованных отраслей народного хозяйства высококачественным сырьем.

Часть I  
ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАОЛИНА

---

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ КАОЛИНОВ  
И ИХ СВОЙСТВА

В. П. Петров

**Каолины коры выветривания и гидротермальные каолины**

В настоящее время в области представлений о генезисе каолинов практически везде принимается разработанная в Советском Союзе концепция приуроченности их к древним корам выветривания. Исключение, пожалуй, составляют только английские, корнуэлльские, месторождения; некоторые специалисты продолжают придерживаться представлений об образовании их в результате гидротермального воздействия рудообразующих растворов на материнские граниты.

Сейчас, когда хорошо изучены продукты гидротермального изменения, связанные с современным вулканализмом, можно довольно уверенно, даже на основании литературных описаний, показать, что каолины Корнуэлла являются так же, как и большинство других каолинопроявлений Северной и Средней Европы, проявлениями коры выветривания. Вместе с тем, конечно, сейчас нельзя отрицать существования гидротермальных каолинов; они широко встречаются в вулканических областях, в частности, гидротермальные каолины характерны для внутренней зоны Карпат и хорошо изучены в Береговском Холмогорье в СССР, в Токайских горах в Венгрии и в районе горы Калиман в Румынии.

Признаками, позволяющими уверенно отличить каолины выветривания от каолинов, связанных с гидротермальными, являются следующие.

1. Каолины выветривания книзу переходят в нормальные материнские породы, повсеместно слагающие данную местность, тогда как гидротермальные каолины переходят в гидротермально-измененные породы — прошиллиты, хлоритизированные, цеолитизированные или полевошпатизированные породы, иногда обогащенные сульфидными рудами.

2. Каолины выветривания, как правило, бедны сульфидными минералами, тогда как гидротермальные каолины постоянно связаны с залежами алюнита, а иногда и с самородной серой.

3. В верхних горизонтах гидротермальных каолинов развиты чисто опаловые породы — гейзериты, — которых не бывает на породах выветривания. Размытые гидротермально-измененные породы — вторичные кварциты — весьма пестры по составу, чем сильно отличаются от линейных проявлений коры выветривания, обычно весьма однородных. Изменение состава пород выветривания сводится к их зональному строению.

4. Только породы коры выветривания могут покрывать большие площади поверхности и захватывать самые различные материнские породы. Гидротермальные продукты развиты вдоль определенных линий — путей движения растворов — и захватывают, как правило, небольшие территории, но могут уходить довольно далеко на глубину.

Малые масштабы месторождений каолинов, связанных с гидротермальным изменением, и большая пестрота их состава делают эксплуатацию этих месторождений много менее выгодной, чем эксплуатацию месторождений кор выветривания.

Обычно гидротермальные месторождения каолина рассматривают как источник каолинового сырья только там, где нет более удобных для эксплуатации месторождений выветривания. Поэтому в Советском Союзе при поисках и разведках каолинов главное внимание уделяется каолинам выветривания, месторождения которых иногда огромны по масштабам и однородны по составу.

### Морфологическая и возрастная приуроченность кор выветривания

Хотя представление о приуроченности каолиновых месторождений к древней коре выветривания принимается всеми советскими специалистами, однако единые критерии поисков этих месторождений отсутствуют. Такое положение объясняется тем, что сейчас в природе нет явных аналогов древней коры выветривания и существующие представления о генезисе этих образований в ряде случаев базируются не на основе точных знаний, а на субъективных взглядах.

Все особенности древних кор выветривания, имеющие генетическое значение, можно свести к следующим положениям.

1. Породы, слагающие кору выветривания, сохраняют полностью все текстурные и структурные особенности материнских пород. Иначе говоря, они образовались на месте, без какого-либо механического переноса материала.

2. Древняя кора выветривания является зональным образованием. Наиболее сильно измененные разности располагаются в самом верху выветрелой толщи. Внизу эти породы постепенно переходят в неизмененные материнские породы.

3. Везде породы коры выветривания встречаются в виде реликтов, сохранившихся от размыва; это весьма хорошо видно на краях залежи, где сохраняются только краевые (нижние) зоны толщи выветривания. Наиболее сильно измененные разности пород коры выветривания встречаются только в центре участка, занятого выветрелыми породами.

4. Мощность древней коры выветривания достигает весьма больших величин (100 м и более); это является крайне характерной особенностью древних кор выветривания.

Общепризнанной теории, объясняющей все особенности древней коры выветривания, до сих пор нет. Единственным предположением, которое может полностью объяснить все наблюдаемые факты, является предположение о том, что древняя кора выветривания является реликтом почвы, образованной в эпохи длительного покоя, и благоприятных климатических условий.

Независимо от того, какая теория генезиса древней коры выветривания справедлива, уже из разобранных выше объективных особенностей строения коры выветривания видно, что она является реакционным образованием, возникшим в результате взаимодействия внешнего активного химического фактора — растворов, поступавших сверху, с дневной поверхности, и материнской породы, подвергавшейся этому воздействию. В этом случае мощность толщи выветривания, как и всякой другой реакционной зоны, зависит от двух факторов: 1) интенсивности химического воздействия (в данном случае влияния климатического фактора — температуры и количества реагента дождевых вод и грунтовых растворов); 2) времени, в течение которого производится это химическое воздействие на реагирующую среду (в данном случае — материнскую породу).

Следует учесть, что все это время поверхность, на которую оказывается химическое воздействие (в данном случае дневная поверхность), должна быть постоянной. В противном случае характер зональности будет нарушен, чего, как правило, в природе не наблюдается.

Из двух факторов — времени и интенсивности выветривания, могущих создать очень большую мощность древних кор выветривания, нам представляется наиболее важным именно фактор времени. История развития жизни на Земле и отдельные палеотемпературные изменения вместе с общими соображениями, весьма детально рассмотренные Н. М. Страховым (1962), позволяют утверждать что климатические условия на протяжении всей геологической истории не выходили далеко за пределы условий, существующих на поверхности Земли в настоящее время, а следовательно интенсивность выветривания не могла намного превышать скорость современного выветривания и таким образом кора выветривания не могла образоваться за короткий срок.

Только длительность и непрерывность выветривания могли привести к образованию выветрелой толщи большой мощности. Если

скорость выветривания была близкой к современной, то для образования коры выветривания мощностью 100 м необходим тектонический покой и постоянство дневной поверхности на протяжении около 1 млн лет. Это очень большое время, с которым надо считаться даже в геологических процессах.

Как климат, так и время покоя являются факторами, охватывающими большие площади, возможно и целые континенты. Как следствие этого, образование коры выветривания также должно захватывать огромные пространства.

Остатки коры выветривания приурочены наиболее часто к реликтовым поверхностям выравнивания. Эти поверхности могут быть отчасти прикрыты более молодыми осадочными породами, а могут быть свободными от них. В последнем случае может возникнуть неопределенность в возрасте поверхности выравнивания и в соотношениях ее с корой выветривания.

Такое положение, в частности, создалось сейчас на Урале, где в рельфе различается серия ступеньчато поднимающихся к центру этой горной страны реликтовых поверхностей выравнивания. А. П. Сигов (1973) и его ученики рассматривают эти ступени как эрозионные и разновозрастные и вследствие этого считают разновозрастными и реликты мощной коры выветривания, сохранившиеся на этих уровнях. Все, что нам известно о древней мощной коре выветривания на Урале, противоречит такому предположению. Важнейшими доказательствами этого могут быть следующие соображения.

1. Образование коры выветривания на молодых уровнях выравнивания в силу регионального ее образования должно было бы идти и на более древних плоскостях выравнивания, где кора выветривания, как образующаяся более длительно, должна была бы приобрести много большую мощность, тем большую, чем больше времени шло выветривание. Этого в действительности нет.

2. Если в момент образования коры выветривания существовали перепады уровней, то и на склонах должна была бы образоваться столь же мощная кора выветривания, чего также нет.

3. Вряд ли вообще возможно образование мощной коры выветривания на поверхности с изрезанным рельефом. Изрезанность рельефа в условиях обилия влаги неизбежно будет вести к усилению эрозии и образованию маломощных, а не мощных кор выветривания.

Как сейчас хорошо видно во многих районах Урала, мощность древней коры выветривания и характер ее зональности примерно одинаковы на реликтах плоскостей выравнивания всех уровней. Это свидетельствует о том, что везде здесь развита одна и та же кора выветривания, только поднятая на разные уровни в процессе ступенчатого подъема Уральской горной страны. Само наличие мощной коры выветривания на разных уровнях выравнивания может служить доказательством одновозрастности этих уровней выравнивания и их подъема на разную высоту.

Образование мощной коры выветривания требует таких сочетаний тектонических и климатических условий, которые не могут часто повторяться в геологической истории. Для суждения о возрасте мощной коры выветривания следует учитывать ее региональность. Причины, ведущие к ее образованию, не могут действовать на малых площадях.

Региональность мощных кор выветривания и их приуроченность к древним плоскостям выравнивания являются важнейшими поисковыми признаками на породы коры выветривания и на каолин (Петров, 1967). Следует учитывать, что каолины могут быть прикрыты молодыми осадками. В нашей стране эти осадки могут иметь любой возраст, но они всегда моложе нижней юры.

### Роль материнских пород

Уже на первых этапах изучения каолиновых месторождений было отмечено огромное влияние материнской породы, подвергавшейся выветриванию.

Внимание обращено было в первую очередь на железистость материнской породы. Лейкократовые породы давали явно лучший каолин, чем материнские породы, содержащие значительное количество железистых минералов. В материнской породе железо обычно присутствует в двух формах: в форме железистых акцессорных минералов — магнетита, пирита и т. д.— и в форме железо-магнезиальных силикатов, важнейшими из которых являются биотит, пироксен и реже амфибол. В процессе выветривания акцессорные железистые минералы должны быть целиком растворены, а их железо вынесено, если же этого не происходит, то такой каолин делается непригодным к использованию. Так, например, образованные за счет габбро волынские каолины, в которых сохранились остатки ильменита, совершиенно непригодны к использованию как каолиновое сырье, хотя содержание каолинита в них достигает 95%.

Иначе ведут себя железистые силикаты. На первых этапах выветривания они дают железистые монтмориллонитовые минералы или подобные им продукты, впоследствии переходящие в каолинит; в процессе этого перехода железо (и титан) частично выносится, а частично выпадает в форме самостоятельных минералов, располагающихся внутри листочеков каолинита. Такие железистые примеси не вымываются при обогащении каолина, и хотя они менее вредны, чем железистые акцессории, но все же снижают качество каолина, уменьшая белизну сырого каолина, фарфорового черепка и снижая электроизоляционные свойства электрофарфора.

Вторым очень важным фактором оценки качества каолинов является крупность кварца в каолине. Эта характеристика каолина также наследуется от материнской породы. При ее выветривании

за счет полевых шпатов образуется каолинит, а кварц подвергается только частичному растворению по краям, сохраняя в общем свои первоначальные размеры. Большие различия в величине частиц каолинита и кварца позволяют при отмучивании отделить каолиновую фракцию от кварцевой. Чем крупнее и равномернее был кварц в материнской породе, тем лучше он отмывается от каолинита и тем выше содержание глинозема в отмученном продукте. В тех случаях, когда в материнской породе присутствует мелкий кварц (что, например, имеет место в некоторых каолинах ГДР, образованных за счет фельзитовых кварцевых порфиров), то этот последний не может быть удален в процессе отмучивания, и такой каолин имеет ограниченное применение. Его можно использовать в тонкой керамике, где в керамическую шихту обычно добавляется дополнительный кварц, но его нельзя применять как наполнитель бумаги, поскольку даже мелкий кварц здесь чрезвычайно вреден. Он создает дефекты бумажного листа и увеличивает износ отдельных частей бумагоделательной машины.

В последние годы все более и более отчетливо стало выявляться влияние деталей состава материнских пород на характер технологического состава каолинов.

Наиболее отчетливо выявилось значение разной скорости выветривания полевых шпатов. Плагиоклаз выветривается явно быстрее и раньше, чем калиевый полевой шпат. В результате в низах коры выветривания, под зоной сплошного каолина, идет зона, в которой весь плагиоклаз превращен в каолин, но весь калиевый полевой шпат сохранился. Крайне важно и то, что здесь превращены в каолин и все перититовые вrostки в калиевом полевом шпата. В результате отмывания сохранившегося в породе полевого шпата от реликтового кварца и новообразованного каолинита можно получить полевошпатовый концентрат, почти не содержащий натриевой составляющей: в нем отношение  $K_2O : Na_2O = 10 - 20$ . Даже отборный микроклин из пегматитовых жил не может дать материала такой чистоты и такого высокого содержания калия в сырье.

В настоящее время выявлены рудные поля, где могут быть получены в промышленном порядке калиевополевошпатовые концентраты, однако технологическая схема, по которой они могут быть получены, до сих пор не вполне ясна.

Особый практический интерес приобретают участки кор выветривания, содержащие реликтовый калиевый полевой шпат, в свете опытов Барацковского фарфорового завода по непосредственному использованию сырого дубровицкого каолина, содержащего полевой шпат в фарфоровых массах. Лейкократовость дубровицкого гранита и некоторая обогащенность его калиевым полевым шпатом позволяют использовать его для замены почти 80% фарфоровой шихты. Необходимы только некоторые добавки отдельных компонентов, корректирующие ее состав.

Поиски подобных пород, могущих использоваться в фарфоровой шихте без обогащения, весьма перспективны, особенно учиты-

вая многочисленность вновь построенных фарфоровых заводов, в большинстве своем лишенных собственно сырьевой базы.

Исследования последующих лет показывают, что в разных месторождениях свойства каолинов, образованных за счет близких по составу пород, различаются и при том довольно сильно. Эти различия сказываются на их технологических свойствах.

Известна, например, высокая прочность каштымских каолинов и высокая связность турбовских каолинов в составе искусственных кож.

Причина этих различий пока неясна, однако уже сейчас можно сказать, что во многом эти различия зависят от того, какую историю выветривания претерпели те или иные толщи выветривания до возникновения здесь каолина.

Электронно-микроскопические исследования, проведенные С. С. Чекиным, В. И. Финько и Н. Д. Самотоиным (Финько и др., 1972; Чекин и др., 1972), показали, что начальное минералообразование в процессе выветривания весьма чувствительно к среде, в которой оно совершается. Изучение начального выветривания перититовых полевых шпатов показывает всюду непосредственное образование каолиновых кристаллов, эпитаксически нарастающих на калиевый полевой шпат, и одновременно на том же горизонте отмечается возникновение эпитаксического галлуазита, нарастающего на перититовые вrostки плагиоклаза. Выводы эти крайне интересны, поскольку они говорят о большом разнообразии начального минералообразования, многие стороны которого до сих пор неясны. Так, в составе очень многих слабовыветрелых гранитных пород выявляется интенсивное слюдообразование. При выветривании габбро и некоторых средних пород в качестве первого минерала выделяется монтмориллонит (Бучинская, 1972).

Не очень ясны и последующие стадии превращения монтмориллонитового минерала, который в верхах коры выветривания переходит в каолинит. Имеются данные, свидетельствующие о том, что в продуктах выветривания габбро в средней зоне коры выветривания (видимо между монтмориллонитом и каолинитом) появляются минералы свободного глинозема, в первую очередь гиббсита.

На характер минеральных преобразований одного и того же минерала, как было показано нами с П. П. Токмаковым (Петров, Токмаков, 1965), очень сильно влияет среда, в которой происходит изменение минерального состава в разрезе. Так, флогопит в гранитных породах через гидрофлогопит и вермикулит переходит в каолинит. В тех случаях, когда такой же флогопит находится среди ультрабазитов, где глинозем в общем дефицитен, на первых стадиях флогопит замещается гидрофлогопитом и вермикулитом. Далее за счет вермикулита образуется сунгулит — своеобразные серпентиновые псевдоморфозы по слюде, которые затем переходят в охры, как и все другие серпентиновые минералы.

Таким образом, древнее выветривание является исключительно сложным процессом, характеризующимся рядом взаимных мине-

ральных замещений, определяемых как местом в коре выветривания, так и общим характером ее разреза (схема).

**Схема изменения минерального состава в древних корах выветривания на различных материнских породах и минералах**

Кора выветривания	Алексеевка		Полетаево	Волынь	Хайнань	Кыштым	Ковдор
Верхняя зона	Каолин	Каолинит	Каолинит	Каолинит	Каолинит	Каолинит	Охра Сунгулит
Промежуточная зона	Каолинит	Галлуазит	Гидрослюдя Серицит	Гиббсит Монтмориллонит	Гиббсит Галлуазит		Вермикулит Гидрослюдя
Материнская порода	Микроклиновый гранит	Плагиогранит	Гранитный пегматит	Габбро	Базальт	Флогопит в гранитах	Флогопит в серпентинитах

Большая сложность разреза коры выветривания и многообразие минеральных изменений по этому разрезу не позволяют свести все процессы выветривания к нескольким типовым реакциям. Поэтому мы считаем очень неудачными попытки ряда специалистов (Никитина и др., 1971) разделить процесс выветривания на четыре типовые «геохимические зоны», которые в низах сводятся к начальной гидратации и выщелачиванию с преобладанием процессов физического выветривания («зона дезинтеграции»), затем идут «зона глубокого выщелачивания» и «зона гидролиза и конечного выщелачивания» и, наконец, «зона конечного гидролиза».

Неправилен уже первый термин; в низах коры выветривания нет выщелачивания и дезинтеграции. В горных выработках и в скале породы выветривания оказываются достаточно прочными и полностью сохраняют свою структуру: в них в процессе выветривания возникает значительная пористость, идет чисто химическое замещение неустойчивого минерала (полевого шпата) устойчивым (каолином), но никакого «физического» выветривания нет. Дезинтегрируются породы нижних горизонтов выветривания только в случае механического воздействия на кору выветривания, что имеет место в тех случаях, когда нижние горизонты выходят на дневную поверхность. Равным образом нельзя говорить о наличии в середине разреза коры выветривания зоны гидратации. В ряде случаев, например при переходе галлуазита или монтмориллонита в каолинит, здесь имеет место дегидратация, а не гидратация. Нельзя во многих случаях говорить о процессах «конечного выщелачивания» в верхних зонах коры выветривания, так как никакого выщелачивания нет на протяжении всего разреза в тех случаях, когда каолинит сохраняется. Еще хуже типовые «геохимические зоны» передают процесс выветривания базальта, где на первых этапах образуются галлуазит и гиббсит, а затем эти минералы

переходят в каолинит. Напомним, что во всех случаях сохраняется структура породы, т. е. все изменения происходят на месте. Здесь, очевидно, «гидролиз» и «конечное выщелачивание» происходяг ранее «гидратации». Подобная типизация может только замаскировать существо процессов выветривания.

Поскольку нельзя дать единий типовой разрез зональности коры выветривания, постольку бессмысленным становится часто употребляемый термин «сокращенный разрез коры выветривания».

### Минеральные различия в составе каолинов

Одним из важнейших результатов изучения каолинов в последние годы является выявление минеральных различий в составе самого каолинита, что весьма резко сказывается на его технологических свойствах. В этом смысле следует напомнить относительно более высокую прочность сырых изделий из кыштымского каолина по сравнению с подобными же изделиями из каолинов Украины и т. д. На технологические различные свойства каолинов, даже в одном карьере, издавна обратили внимание специалисты ГДР, которые в каолиновом карьере Кемлitzц ведут выборочную добычу для получения шести сортов.

Причина различия свойств каолинов разных месторождений связана с различием истории процессов выветривания. Совершенно естественно, что технологические свойства каолина, образованного непосредственно по полевому шпату и в результате дегидратации первоначального галлуазита, будут резко различны. Еще более значительно будут различаться между собой каолины, образованные за счет слюды или монтмориллонита.

Зависимость качества каолина от материнской породы мы видели опять-таки в карьере Кемлitzц, где очень характерный сорт «ЕКА» добывается в тех выработках, где среди материнских пород, обычно представленных крупнопорфировыми кварцевыми порфирами, встречаются участки, лишенные порфировой структуры.

На месторождениях Советского Союза весь каолин выпускается без учета различий его качества в пределах карьера. Хочется обратить внимание специалистов еще на один важный момент эксплуатации каолиновых месторождений. Самые лучшие сорта каолина встречаются исключительно редко и в очень небольших количествах и относиться к ним необходимо чрезвычайно бережно.

В качестве примера бережного отношения к каолиновым ресурсам можно указать на Зейлицкую каолиновую шахту близ Мейсена в ГДР. Кора выветривания здесь захватывает липаритовый (точнее пехстейновый) лавовый поток. В результате каолинизации вулканического стекла образовался каолин, хотя и богатый мелким кремнистым материалом, но исключительно однородный и лишенный крупных железистых примесей. Мейсенский завод использует этот каолин для самых высокохудожественных изделий. Запасы данного каолина очень невелики и вряд ли когда-либо превышали

несколько сотен тысяч тонн. Тем не менее Зейлицкая шахта существует почти с основания Мейсенского завода, она недавно отпраздновала свое 200-летие и продолжает давать продукцию. Сейчас это шахта-игрушка, с прекрасно закрепленными стенками, деревянным настилом пола, очень хорошо освещенная и хорошо проветриваемая. Мейсенский завод считает возможным добывать из этой шахты ежемесячно не более 30 т каолина. Однако ввиду исключительного качества этого каолина и очень высокой цены художественных изделий из него администрация Мейсенского завода, как сообщил нам начальник заводской лаборатории инженер Шеринг, считает эту шахту высокорентабельной, и администрация завода ее сырье распределяет, учитывая буквально каждый грамм.

Дефицит каолина, наблюдаемый сейчас во всех странах мира, вызвал многочисленные исследования этого вида сырья как у нас в Советском Союзе, так и за рубежом. Результатом исследований было уточнение представлений о процессах выветривания, связи каолинов разного типа с различными материнскими породами и более точное знание минеральных процессов в коре выветривания.

Уточнились в последние годы представления о минералогии каолинов, что, конечно, будет весьма полезно для понимания поведения каолина в технологическом процессе.

Геологические исследования показали большую перспективность исследовательских работ по поискам новых каолиновых месторождений в нашей стране.

Следует отметить, что каолин-сырец из уже известных месторождений Советского Союза по своей характеристике лучше каолинов большинства западных месторождений, и даже за счет уже изученных каолиновых ресурсов можно удовлетворить любого, самого требовательного потребителя.

Однако следует указать еще раз на весьма неблагоприятное географическое размещение каолиновых месторождений по нашей стране.

### Литература

- Бучинская Н. И. Древняя кора выветривания северо-западной части Украинского щита. Киев, 1972.
- Никитина А. П., Витовская И. В., Никитин К. К. Минералого-геохимические закономерности формирования профилей и полезных ископаемых коры выветривания. М., «Наука», 1971.
- Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.
- Петров В. П., Токмаков П. П. Последовательность выветривания магнезиально-железистых слюд и влияние геохимических условий на выветривание. В сб. «Каолиновые месторождения и их генезис». М., «Наука», 1965.
- Сигов А. П. К вопросу о плененении, педиплене и роли коры выветривания при образовании рельефа.— Геоморфология, 1973, № 2.
- Страхов Н. М. Основы теории литогенеза. М., Изд-во АН СССР, 1962.
- Финько В. И., Самотоин Н. Д., Чекин С. С. Преобразование микроклина в каолинит при выветривании.— Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 7.
- Чекин С. С., Самотоин Н. Д., Финько В. И. Образование галлуазита при выветривании олигоклаза.— Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 11.

# ПЕРВИЧНЫЕ КАОЛИНЫ ПРИМОРЬЯ

В. И. Финько, В. С. Коренбаум, В. А. Тацкин

Для большинства восточных районов СССР каолин остается остро дефицитным видомнерудного сырья и завозится сюда с Урала и Украины. Однако в настоящее время в ряде восточных районов страны обнаружено широкое распространение мезозойской каолиновой коры выветривания, с которой связаны многочисленные проявления и месторождения каолина, а также вермикулита, силикатных руд никеля, минеральных красок, бокситов, редких элементов, строительных материалов.

Одним из районов широкого развития проявлений мезозойской коры выветривания является Приморский край, где выявлены многочисленные проявления первичных каолинов, образовавшихся при выветривании гранитов, диабазовых порфиритов, сланцев и других пород.

В статье кратко описываются известные в настоящее время на территории Приморского края проявления первичных каолинов. Анализ данных об условиях залегания и распространения проявлений первичных каолинов позволил показать, что все они приурочены к сохранившимся от размыва остаткам мезозойской коры выветривания.

Практически все проявления первичных каолинов располагаются в пределах Ханкайского массива и его обрамления — области, испытавшей наименьший подъем и расчленение в мезозойско-кайнозойский этап развития территории Приморья. Однако даже в пределах Ханкайского массива верхние горизонты мезозойской коры выветривания, к которым приурочены каолиновые месторождения, значительно размыты и сохранились лишь в прибортовых частях многочисленных наложенных впадин, выполненных меловыми и третичными континентальными угленосными отложениями.

Поэтому наиболее перспективные проявления каолинов, связанные с образованиями площадной коры выветривания, приурочены к бортовым частям мезозойско-кайнозойских депрессий, где верхние горизонты каолиновой коры выветривания перекрыты маломощной толщей рыхлых отложений. В Приморье известны также проявления каолинов, приуроченные к линейным зонам выветривания. Обычно — это зоны линейно расположенных кругопадающих даек изверженных пород. Из месторождений данного типа в Приморье наиболее интересным является Ярославское проявление каолинов, образовавшихся за счет выветривания даек диабазовых порфиритов.

Ввиду значительного размыва мезозойской коры выветривания на территории Приморского края перспективы обнаружения щелочных каолинов, обычно приуроченных к более глубоким

частям разреза коры выветривания, более благоприятны. Проявления таких каолинов также установлены в Приморье. Выявление промышленных месторождений щелочных каолинов позволит решить проблему обеспечения промышленности не только каолином, но и высококалиевым полевым шпатом.

Михайловское месторождение первичных каолинов расположено в 6 км северо-восточнее одноименного села и приурочено к выступу палеозойского фундамента Ханкайского массива, разделяющему Чихезскую и Раковскую наложенные депрессии, выполненные третичными континентальными угленосными отложениями.

На нижнепалеозойских гранитах гродековского комплекса и прерывающих их кварцевых порфирах и гранит-порфирах верхнепалеозойского возраста, слагающих фундамент депрессий, повсеместно сохранились остатки размытой площадной коры выветривания мощностью до 70—75 м (Мигута, 1963).

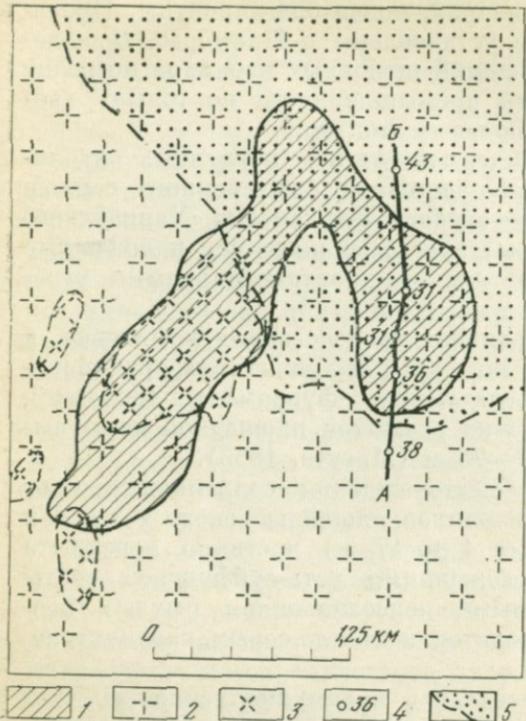
В районе Михайловского месторождения сохранившаяся от размыва залежь первичных каолинов площадью около 0,5 км<sup>2</sup> и средней мощностью 7—8 м (от 1 до 17 м) частично перекрыта (рис. 1, 2) плиоценовыми отложениями усть-суйфунской свиты мощностью до 20 м, сложенными переслаиванием рыхлых каолинсодержащих песков, гравелитов и светло-серых каолинитово-гидрослюдистых глин.

Первичные каолины образовались преимущественно за счет выветривания гродековских гранитов, содержащих в среднем 40% микроклина, 30—31% кварца, 25—26% плагиоклазов, 3—3,5% биотита и роговой обманки и около 1% акцессорных минералов (циркона, сфена, апатита, рутила, магнетита).

В среднем первичный каолин содержит около 58% каолинита, 10% гидрослюд, 30% кварца и 1—2% акцессорных минералов.

Первичные каолины Михайловского месторождения по составу близки к первичным каолинам Урала (киштымскому и елецкому). Состав штуфного образца первичных каолинов (Финько, 1968) и средний состав каолинов Михайловского месторождения (цифры в скобках) следующие (в вес. %): SiO<sub>2</sub> — 59,96 (64,22); TiO<sub>2</sub> — 0,08 (0,15); Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 25,61 (22,49); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 1,48 (0,99); FeO — 0,83 (1,32); MnO — 0,01 (0,01); MgO — нет (0,39); CaO — 0,60 (0,62); Na<sub>2</sub>O — 0,04 (0,15); K<sub>2</sub>O — 1,18 (1,13); H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> — 9,20 (8,82); H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> — 0,73 (0,57); сумма — 99,72 (99,86).

Обогащенный каолин, полученный из первичных каолинов Михайловского месторождения методом отмучивания, имеет низкую пластичность (число пластичности 10—17), формовочную влажность 21—40%, огнеупорность 1420—1610°С, низкую температуру спекания (1200—1300°) и общую усадку при температуре полного спекания 13—17%. Цвет черепка после обжига колеблется от белого до кремового. Каолин может быть использован в производстве санитарно-технических, фаянсовых изделий, облицовочной плитки и других керамических изделий.

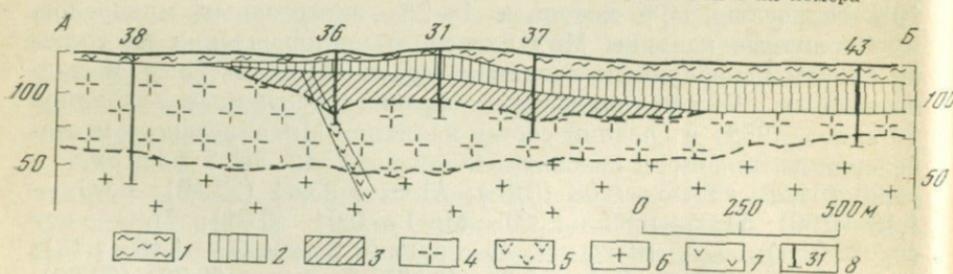


**Фиг. 1.** Схематическая геологическая карта Михайловского месторождения первичных каолинов (по П. И. Осташенко, А. С. Алентову, Л. М. Сопко, 1964 г.)

- 1 — первичные каолины;
- 2 — выветрелые граниты гидрослюдистой зоны коры выветривания;
- 3 — выветрелые кварцевые порфириты гидрослюдистой зоны коры выветривания;
- 4 — скважины и их номера;
- 5 — каолинсодержащие пески с галькой (суйфунская свита)

**Фиг. 2.** Геологический разрез Михайловского месторождения каолинов (по П. И. Осташенко, А. С. Алентову и Л. М. Сопко, 1964 г.)

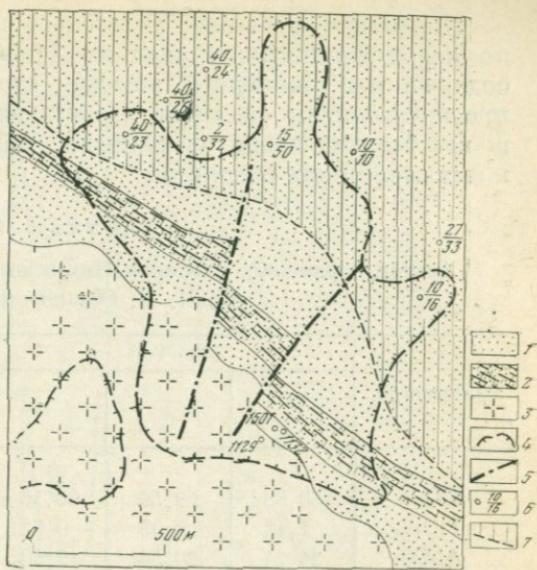
- 1 — современные бурьи глины;
- 2 — каолинсодержащие пески с галькой, суйфунская свита;
- 3 — первичные каолины;
- 4 — выветрелые граниты (гидрослюдистая зона коры выветривания);
- 5 — выветрелые порфириты (гидрослюдистая зона коры выветривания);
- 6 — граниты свежие;
- 7 — порфириты свежие;
- 8 — скважины и их номера



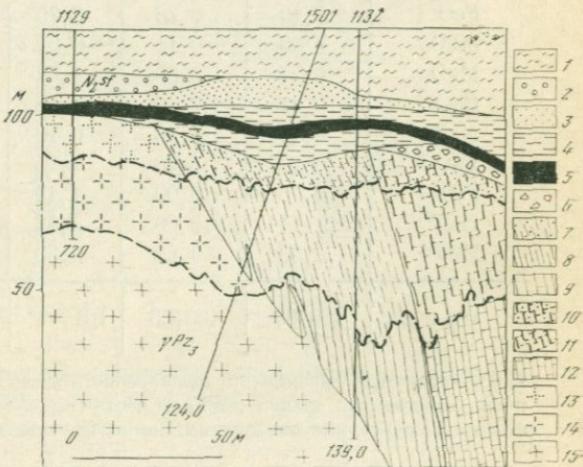
Чихезское проявление первичных каолинов находится в 5 км севернее с. Осиновка в пределах Восточного участка Чихезского буроугольного месторождения. Под толщей палеогеновых угленосных отложений, плиоценовых галечников суйфунской свиты и бурых четвертичных глин общей мощностью от 8—10 до 80—90 м на породах фундамента Чихезской наложенной впадины, представленных нижнепалеозойскими гродековскими биотитовыми гранитами и протерозойскими кварц-серицитовыми сланцами, развита каолиновая кора выветривания мощностью до 60—80 м, причем мощность сохранившейся от размыва каолинито-

**Фиг. 3.** Схематическая карта коры выветривания Чихезского проявления первичных сланцевых каолинов (по П. И. Осташенко, 1969 г.).

- 1 — кора выветривания кварц-серпентитовых сланцев;
- 2 — кора выветривания известняков;
- 3 — кора выветривания гранитов;
- 4 — контур угленосности участка Восточного;
- 5 — разрывные нарушения;
- 6 — скважины (в числителе мощность каолинов, в знаменателе — мощность перекрывающих пород в метрах);
- 7 — перспективная площадь выявления промышленной залежи каолинов



- 1 — глины четвертичные;
- 2 — галечники суйфунской свиты;
- 3 — слабо cementированные пески надеждинской свиты;
- 4 — алевролиты надеждинской свиты;
- 5 — угли бурые;
- 6 — осадочные брекции надеждинской свиты;
- 7 — сланцевые каолины по кварц-серпентитовым сланцам;
- 8 — слабо каолинизированные кварц-серпентитовые сланцы;
- 9 — кварц-серпентитовые сланцы;
- 10 — карбонатная мука;
- 11 — выщелоченные известняки;
- 12 — свежие известняки;
- 13 — первичные каолины по гранитам;
- 14 — слабо каолинизированные граниты (зона дресвы);
- 15 — граниты



**Фиг. 4.** Схематический разрез коры выветривания Чихезского проявления первичных каолинов (по П. И. Осташенко 1969 г.)

вой зоны от 1—2 до 15—20 м, а нижележащей гидрослюдистой зоны — до 70 м (фиг. 3, 4).

Первичные каолины по сланцам представлены белыми сильно пористыми породами (их пористость достигает 50—60 %), полностью сохранившими первичную структуру сланцев. Каолинит образовался за счет серпентита. Кварц, присутствовавший в исходном сланце в виде очень мелких зерен (0,001—0,02 мм), в процессе каолинизации остается неизмененным.

Первичные каолины Чихезского проявления, образовавшиеся по кварц-серицитовым сланцам (табл. 1), отличаются высоким содержанием закисного железа, что связано с последующим преобразованием каолинов (залегающих под угольным пластом) в восстановительной обстановке, приведшим к возникновению в них вторичного сидерита.

Таблица 1

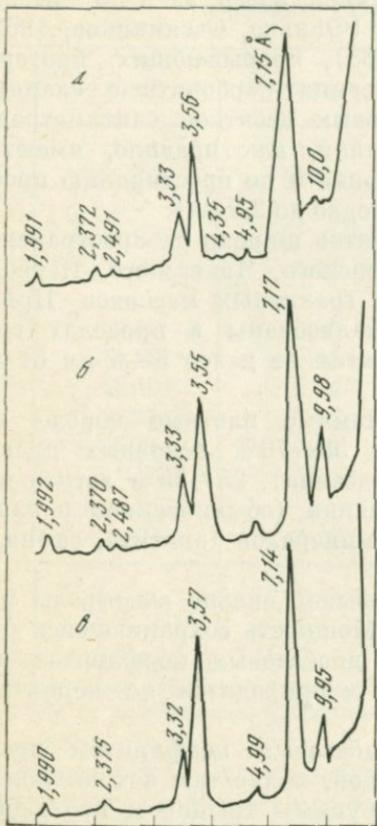
Состав первичных каолинов Чихезского месторождения (вес. %)  
По П. И. Остапенко, 1969 г.

Компоненты	Скв. 1560			Скв. 1602		
	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	53,88	59,52	65,16	55,91	60,64	64,71
TiO <sub>2</sub>	1,12	0,93	0,92	0,85	0,81	0,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,74	20,56	19,48	21,36	20,08	17,65
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,67	0,62	1,11	0,43	0,90	1,48
FeO	7,10	6,78	3,76	7,73	6,07	4,78
MnO	0,06	0,11	0,07	0,12	0,07	0,04
MgO	0,27	0,50	1,07	0,47	0,60	1,40
CaO	0,19	0,10	0,38	0,28	0,36	0,38
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,10	0,10	0,09	0,12	0,17
K <sub>2</sub> O	0,70	0,88	1,75	0,66	0,96	2,67
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,09	1,13	0,05	0,09	0,15
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	11,71	10,06	5,62	11,20	8,79	5,75
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,80	0,62	0,53	0,91	0,60	0,36
Сумма	100,68	100,25	101,08	100,75	100,09	100,23

1, 4 — первичный каолин по кварц-серицитовому сланцу; 2, 5 — каолинизированный кварц-серицитовый сланец (верхняя часть гидрослюдистой зоны); 3, 6 — каолинизированный кварц-серицитовый сланец (нижняя часть гидрослюдистой зоны)

Глинистая фракция ( $< 0,001$  м.м.) первичных каолинов по сланцам по данным рентгеновского (фиг. 5) и термического (фиг. 6) анализов состоит из каолинита (70—80%) и гидрослюд (20—30%).

Широкое площадное распространение коры выветривания, выдержанная ее мощность, достигающая 50 м, позволяют считать Чихезский участок перспективным для поисков промышленных месторождений первичных сланцевых каолинов. Особенно перспективны северный и восточный фланги Чихезского проявления, где кора выветривания перекрыта угленосными отложениями небольшой мощности или обнажается на поверхности. В районе пос. Новошахтинска на северном борту Чихезской депрессии

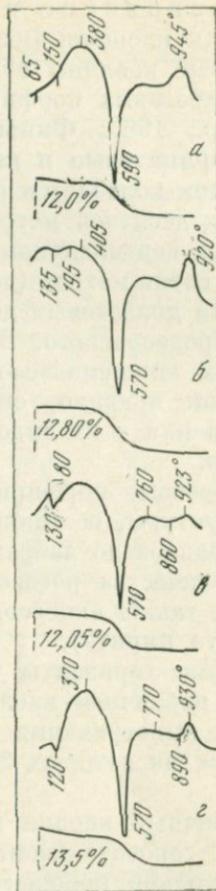


Фиг. 5. Дифрактограммы каолинизированных сланцев Чихезского проявления первичных каолинов (скв. 1501)

Ориентированные препараты фракции  $<0,001$  мм с глубины: а — 51 м; б — 54 м; в — 59 м

Фиг. 6. Термограммы каолинизированных сланцев Чихезского проявления первичных каолинов (скв. 1501)

Глубина: а — 51 м; б — 53 м; в — 56 м; г — 59 м



известны первичные каолины, образовавшиеся за счет грейзенизованных гранитов, содержащих небольшое количество темно-цветных минералов и практически лишенных биотита. Это проявление первичных каолинов, установленное во время разведки южного и северного участков Чихезского буроугольного месторождения, заслуживает изучения, так как здесь качество каолинов может быть высоким.

повышенной железистостью. Состав каолиновых концентратов, полученных методом отмучивания, колеблется в следующих пределах (в вес. %):  $\text{SiO}_2$ —48,72—60,79;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —28,58—33,00;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —1,88—5,32;  $\text{MgO}$ —0,12—0,32;  $\text{CaO}$ —0,00—0,25; п.п.п.—7,68—12,59.

Из-за высокой железистости каолины Ханкайского проявления непригодны для использования в тонкой керамике.

Уссурийское проявление щелочных каолинов находится на окраине г. Уссурийска. Здесь в карьере железорудного месторождения вскрыта кора выветривания лейкократовых гранитов мощностью около 25 м, представленная каолинизированными гранитами, в которых калиевый полевой шпат остался свежим, но разрушенным на мелкие зерна.

Каолинизированный гранит является щелочным каолином с высоким (7,74%) содержанием щелочей и калиевым модулем равным 3. Каолиновый концентрат не отвечает требованиям промышленности из-за высокого содержания красящих окислов (2,87%) и отличается повышенным содержанием щелочей (4,2%), что, вероятно, связано со значительным присутствием в его составе мелкой песчаной фракции, состоящей из кварца и полевых шпатов — микроклина и плагиоклаза, содержащихся, судя по примерно равному количеству в каолиновом концентрате натрия и калия, почти в одинаковых количествах.

Микроклиновый концентрат по величине калиевого модуля ( $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ ), равного 3,2 и содержанию основных компонентов полностью отвечает требованиям промышленности, но из-за большого количества в зернах микроклина железистых микровключений, дающих многочисленную мушку после обжига, не может быть рекомендован для использования в тонкой керамике.

Необходимо отметить, что Уссурийское проявление щелочных каолинов расположено в непосредственном соседстве с одноименным скарновым железорудным месторождением и изученные пробы каолинизированных гранитов были отобраны в карьере железорудного месторождения, где исходные граниты отличаются повышенной железистостью. Можно полагать, что на удалении от железорудного месторождения содержание железистых включений в микроклине окажется более низким и среди каолинизированных гранитов могут быть обнаружены промышленные залежи щелочных каолинов.

На Чернышевском железорудном месторождении, расположеннном в Яковлевском районе, где эксплуатируются бурье железняки, образовавшиеся в результате выветривания скарновых магнетитовых руд, также известно проявление первичных каолинов по гранитам. Выветрелые границы, превращенные в щелочную каолин, вскрыты карьером на глубину 10—15 м и перекрыты только делювиальными отложениями небольшой мощности.

Кроме описанных выше проявлений, на территории Приморского края известен еще целый ряд более мелких проявлений

первичных каолинов, связанных с мезозойской корой выветривания.

Большое число проявлений первичных каолинов, сформированных за счет различных изверженных и метаморфических пород, позволяет считать Приморский край и особенно его западные районы перспективными в отношении обнаружения промышленных месторождений первичных каолинов. Учитывая значительную эродированность мезозойской коры выветривания, здесь можно рассчитывать на обнаружение промышленных месторождений преимущественно щелочных каолинов.

### Литература

- Мигута А. К.* Древняя кора выветривания гродековских гранитов в Южном Приморье. В кн. «Кора выветривания», вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963.  
*Финько В. И.* Каолиновые продукты мезозойской коры выветривания Приморья. В кн. «Каолиновые месторождения и их генезис». Междунар. геол. конгр. XIII сессия. Докл. советских геологов. М., «Наука», 1968.  
*Финько В. И., Овсянников Н. В.* Первичные каолины Приморья.— Промышленность Приморья (Владивосток), 1962, № 7.  
*Финько В. И., Коренбаум В. С., Колбин М. Ф.* О древних корах выветривания Приморья. В кн. «Кора выветривания», вып. 6, М., Изд-во АН СССР, 1963.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ КАОЛИНИТОВЫХ ГЛИН ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ СИБИРИ

В. С. Васильев

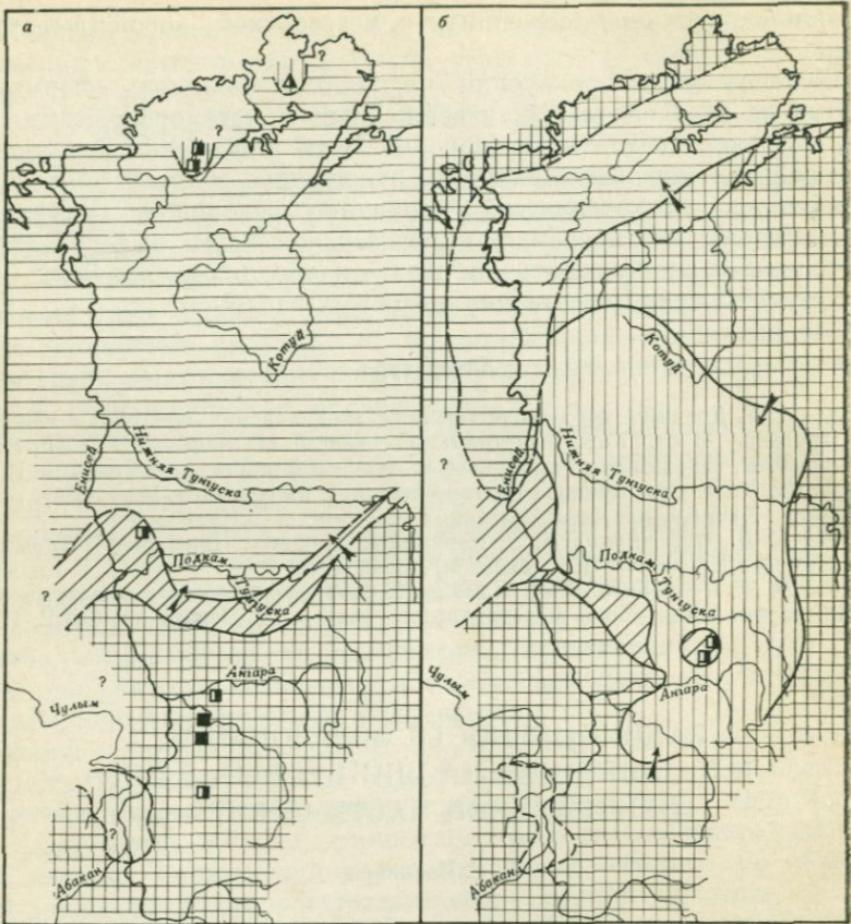
В геологической истории развития центральной части Сибири<sup>1</sup> неоднократно возникали специфические условия, благоприятные для развития процессов климатического (химического) выветривания горных пород.

Последевонские коры выветривания каолинитового и латеритного типов, с которыми связаны элювиальные каолины, установлены во многих районах Красноярского края.

Всего в истории развития территории мы выделяем, начиная с нижнего карбона, семь эпох корообразования. При выделении эпох использован литолого-стратиграфический метод. При этом учитывались подчеркнутые В. П. Петровым (1967) следующие факторы:

- 1) региональность корообразования;
- 2) принцип коррелятивных сопоставлений;
- 3) разграничение во времени элювиального и нормально-осадочного процессов.

<sup>1</sup> Рассматривается в границах Красноярского края.



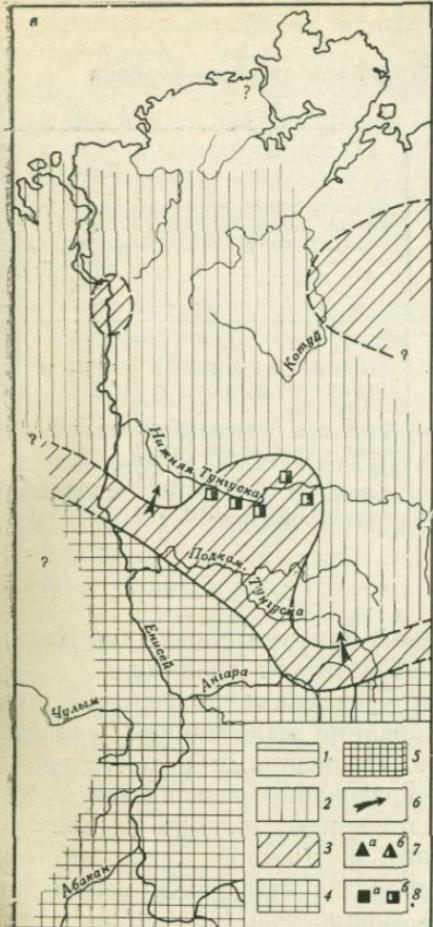
Продуктивные коры выветривания можно объединить в верхнепалеозойскую и мезозойско-кайнозойскую группы.

Останцы кор выветривания верхнепалеозойской группы известны пока в единичных случаях, в основном в районах южного обрамления Сибирской платформы. Это объясняется, во-первых, интенсивным размывом кор в последующие периоды и, во-вторых, трудностями их изучения, обусловленными сравнительно большими глубинами залегания под мощными угленосными отложениями карбона, перми и вулканогенными образованиями нижнего мезозоя.

Верхнепалеозойская группа объединяет дотушамскую, среднекаменноугольную и верхнепермскую коры выветривания.

Дотушамская эпоха корообразования устанавливается по реликтам паразлювия нижне-среднепалеозойских пород (фиг. 1, а).

Наиболее изучены каолинитовые породы коры выветривания в Канско-Тасеевской впадине, в районе пос. Хандала, в бассейне



Фиг. 1. Палеогеографические схемы палеозойского времени

а — нижнекаменноугольная эпоха;  
б — среднекаменноугольная эпоха;

в — верхнепермская эпоха.

1 — области морского осадкообразования;

2 — равнины аккумулятивные;

3 — равнины денудационные;

4 — возвышенные равнины и плато;

5 — низкие горы;

6 — направление сноса обломочного материала;

7 — реликты кор выветривания латеритного типа: а — установленные, б — предполагаемые;

8 — реликты кор выветривания каолинитового типа: а — установленные, б — предполагаемые

р. Тасеевой, а также в районе деревень Чарга и Верхний Агашуль на юге Рыбинской впадины. Мощность коры выветривания от 1 до 8 м. Нижнекаменноугольный возраст коры выветривания установлен стратиграфическим методом (табл. 1). Промышленных скоплений элювиальных каолинов в дотушамской коре выветривания не установлено.

За счет размыва и переотложения кор выветривания нижнего карбона в намюрский век образовалась каолиновая формация, которая в южной части Сибирской платформы представлена отложениями тушамской свиты.

Достоверно установленных реликтов среднекаменноугольной коры выветривания (см. фиг. 1, б) на территории Красноярского края, возраст которых был бы подтвержден стратиграфическим методом, пока не известно. Этот уровень корообразования выделяется условно. Основанием служит наличие переотложенных продуктов кор выветривания в базальных горизонтах катской

Таблица 1

## Пределы возраста коры выветривания нижнего карбона

Участки коры выветривания	Возраст самых молодых каолинизированных пород	Возраст самых древних пород, перекрывающих кору	Время, в течение которого могла формироваться кора	Гипотетический возраст коры
Подаяйский (правый берег р. Кан)	Мергели тунгусской свиты — $D_3$	Кварцевые песчаники и аргиллиты тушамской свиты — $C_1$	$D_3—C_1^2$	$C_1$
Тасеевский (левый берег р. Тасеевой)	Алевролиты эвенкийской свиты — $Cm_3$	Кварцевые песчаники и сланцы тушамской свиты — $C_1^3$	$Cm_3—C_1^2$	$C_1$
Чаргинский (левый берег р. Кан)	Алевролиты и мергели тунгусской свиты — $D_3$	Кварцевые песчаники чаргинской свиты — $C_1^{1-2}$	$D_3—C_1^{1-2}$	$C_1$

свиты, широко развитой на западной окраине Чадобецко-Кодинского прогиба и реже — в Канско-Тасеевской впадине.

С размывом и переотложением среднекаменноугольной коры выветривания связывается формирование маломощной каолиновой подформации, представленной отложениями катской свиты.

Верхнепермский уровень корообразования выделяется также условно по отложениям дегалинской свиты, широко распространенным в бассейне среднего течения р. Нижней Тунгуски (см. фиг. 1, в). В верхней части дегалинской свиты фиксируются каолинитовые глины типа флинтклеев мощностью 1,2—2,0 м.

Реликты мезозойско-кайнозойских кор выветривания распространены значительно шире, чем верхнепалеозойских. Для них характерна лучшая сохранность элювиальных профилей и в отдельные эпохи большая интенсивность корообразовательных процессов. Наиболее мощная кора выветривания формировалась в нижнем мезозое на границе триаса и юры. Этот уровень четко фиксируется как в центральной части Сибири, так и в смежных районах. Сложнее обстоит дело с выделением кор выветривания в меловом и палеогеновом периодах. Дело в том, что начиная с конца баррема и до эоценена включительно климатическая обстановка в центральной части Сибири была благоприятной для формирования кор выветривания. Основным регулирующим фактором корообразования в этот период выступает тектонический режим. При относительном тектоническом затишье усиливались процессы климатического выветривания, а вспышки тектонической активности приводили не только к подавлению процессов корообразования, но и к частичному или значительному размыву уже сформированвшегося элювия.

Анализ имеющихся данных позволяет условно выделить в мезо-кайнозое верхнетриасово-нижнеюрскую, нижнемеловую, верхнемеловую и эоценовые продуктивные коры выветривания. В то же время мы допускаем возможность образования маломощных кор выветривания на локальных спокойных в тектоническом отношении участках в датском веке, палеоцене и частично в олигоцене. Однако эти маломощные коры выветривания не играют существенной роли в каолинообразовании и глионакоплении.

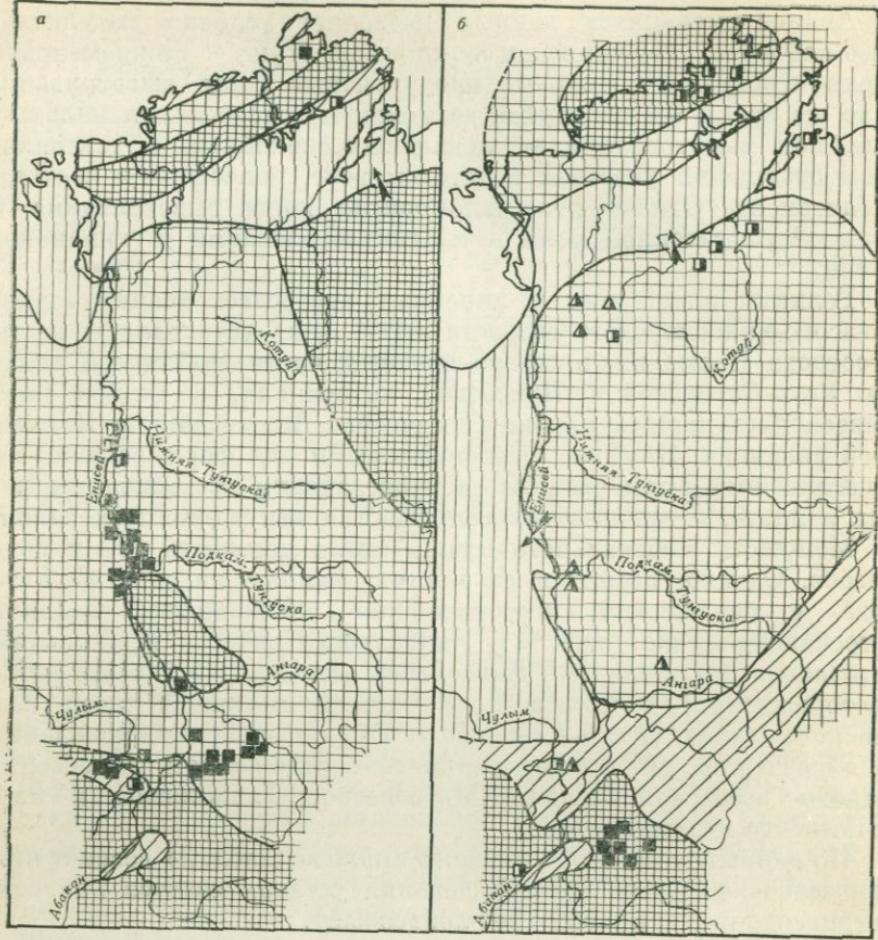
Реликты площадных и линейных кор выветривания верхнетриасово-нижнеюрского возраста (фиг. 2, а) установлены на полуострове Челяскин, в северо-западной части Рыбинской впадины, Усть-Ангарской и Ярцевской котловинах, в южной части Енисейского кряжа, Канско-Тасеевской, Енисейской и Назаровской впадинах. Наиболее благоприятными для формирования кор выветривания были области распространения возвышенных равнин и плато, а также отдельные участки денудационных равнин.

Мощность элювиального плаща могла достигать 100 и более метров. Однако, несмотря на многочисленные находки реликтов орто- и паразлювия, месторождения элювиальных каолинов встречаются редко (табл. 2). Наибольший интерес представляют ортоэлювий по траппам в Енисейской впадине (Сумарочихинское месторождение), ортоэлювий по гранитам в южной части Енисейского кряжа (Алма-Атинское и Ефремовское месторождения) и паразлювий по песчано-глинистым отложениям палеозоя в Канско-Тасеевской впадине (Матвеевское, Тонжинское и Заболоткинское месторождения).

По данным стратиграфического анализа (табл. 3) возраст нижнемезозойской эпохи корообразования устанавливается как верхнетриасово-нижнеюрский (рэт-лейасовый).

С размывом и переотложением продуктов верхнетриасово-нижнеюрской коры выветривания связано формирование мощной каолиновой формации (верхний лейас, доггер и частично мальм). Эта формация широко распространена в Рыбинской, Канско-Тасеевской, Назаровской, Северо-Минусинской впадинах, Чулымо-Енисейском прогибе и Зырянской депрессии; известна она также в Енисейской впадине, Катангской антеклизе и на Таймыре.

С нижнемеловой (конец баррема — апт — нижний альб) эпохой (см. фиг. 2, б) связано формирование мощных кор выветривания, реликты которых сохранились в зоне сочленения Сибирской платформы, Енисейского кряжа и Западно-Сибирской плиты, на Иркиннеевском выступе, в Кузнецком Алатау, Манском белогорье и в ряде других мест. Наибольшее распространение имели каолинитовые и латеритные коры выветривания. При этом, как отмечают В. И. Бгатов и В. П. Казаринов (1970), зоны латеритизации, как правило, тяготели к окраинным частям нижнемеловых бассейнов аккумуляции.

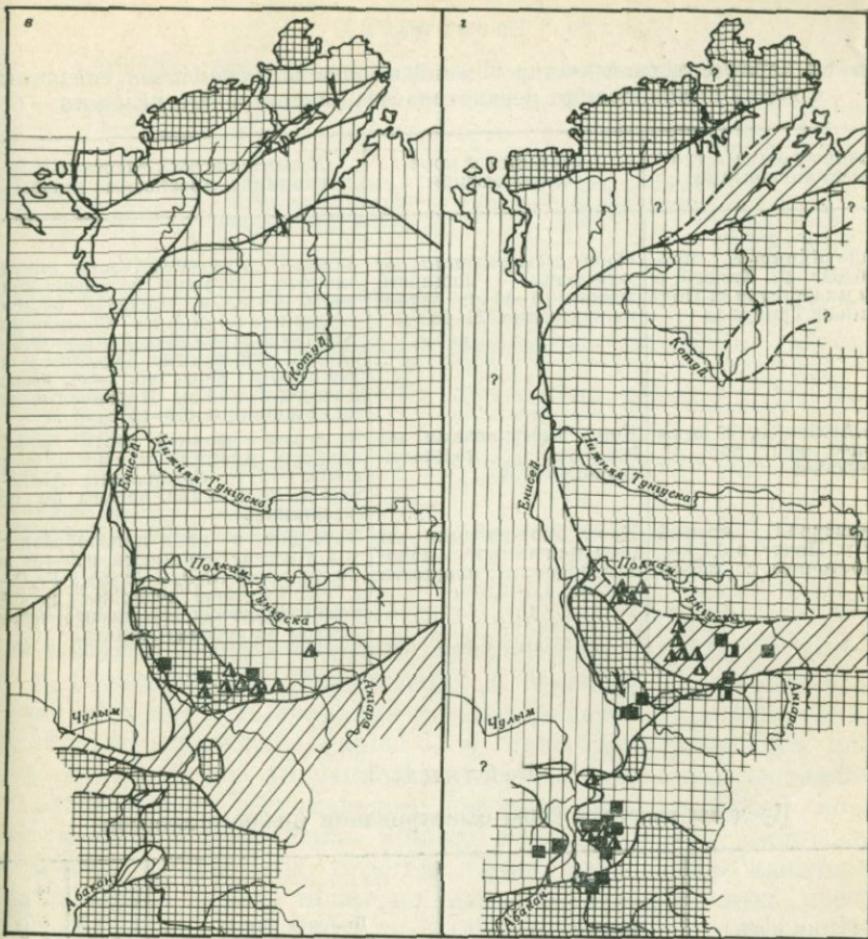


Фиг. 2. Палеогеографические схемы мезо-кайнозойского времени  
 а — триасово-нижнеюрская эпоха; б — нижнемеловая эпоха; в — верхнемеловая эпоха; г — эоценовая эпоха.

Условные обозначения см. фиг. 1

Реликты ортоэлювия (по долеритам трапповой формации) с гётит-каолиновыми горизонтами мощностью 1,2—4,0 м установлены на Глотовском и Сухолебяжинском участках в приустьевой части р. Подкаменной Тунгуски. Каолины содержат  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —15,68—19,70%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —14,42—30,84%. Из-за высокого содержания красящих окислов элювиальные каолины не представляют промышленного интереса для керамической и огнеупорной промышленности. Аналогичные коры выветривания, развитые по траппам, широко распространены в бассейнах рек Иркиннеевой и Чадобца (Ендинский, Сухой, Джендаконский и другие участки).

В большинстве случаев коры выветривания перекрыты бок-



ситоносными отложениями вэрхнемелового — палеогенового возраста.

Многочисленные реликты каолинитового ортоэлювия по гранитам и диоритам кембрия известны на западных склонах Восточного Саяна (участки Талый, Сухой Лог, Тумнинский, Шибиндинский, Жайминский и др.). Мощность площадных кор выветривания составляет от 1,5 до 50,0 м, линейных — до 120 м. Время формирования нижнемеловых кор выветривания устанавливается по возрасту перекрывающих осадков (табл. 4).

Верхнемеловые коры выветривания каолинитового и реже латеритного типов известны во многих районах Сибирской платформы, Западно-Сибирской низменности и частично в Саяно-Алтайской складчатой области (см. фиг. 2, в).

Реликты орто- и параэлювия имеют мощность 5—40 м (площадные) и до 200 м (линейные). Наиболее изучены проявления кор выветривания в пределах Ангаро-Питского синклиниория (Киргитецкий, Богородский и другие участки), на Иркинеев-

Таблица 2

**Краткая характеристика месторождений элювиальных каолинов, связанных с корой выветривания верхнетриасово-нижнеюрского возраста**

Месторождение и его местоположение	Сведения о коре выветривания	Характеристика элювиальных каолинов, прогнозные запасы
Сумарочихинское, правый берег р. Енисей, в 25 км ниже устья р. Подкаменной Тунгуски	Кора выветривания по долеритам; мощность элювия 30–40 м; глубина залегания 25–250 м	Залегают в верхней части элювиального профиля и имеют мощность 8–16,4 м, площадь распространения 3,5×1,5 км. Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ — 26,21–29,39%; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 18,40–22,38%. Отбеленные каолины с содержанием $\text{Fe}_2\text{O}_3$ до 2–3% имеют мощность 6–8 м. Прогнозные запасы каолинов 100–120 млн т
Алма-Атинское, в 15 км севернее жел. дор. ст. Громадская	Кора выветривания по гранитам; мощность элювия 7,3 м	Залегают в верхней части элювиального профиля и имеют мощность 1–2 м. Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ — 24,04%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 2,43. Запасы не определялись
Матвеевское-1, правый берег р. Почет, в 0,1 км юго-восточнее с. Матвеевка	Кора выветривания по песчано-глинистым породам ордовика; мощность элювия 1,5–2,0 м	Залегают в виде линзообразных тел и имеют мощность 0,2–1,0 м. Содержание $\text{Al}_2\text{O}_3$ — 12,85%; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ — 2,77%. Каолины содержат до 45% тонкозернистого кварцевого песка. Запасы не подсчитывались.

Таблица 3

**Пределы возраста коры выветривания нижнего мезозоя**

Участки коры выветривания	Возраст самых молодых каолинизированных пород	Возраст самых древних пород, перекрывающих кору	Время, в течение которого могла формироваться кора	Гипотетический возраст коры
Челюскинский (бассейн рек Широкой и Сланцевой)	Гранитоиды — $D_2$ (?)	Песчано-глинистые отложения — $J_1$	$D_3 - J_1$	$T_3 - J_1$
Сумарочихинский (Енисейская впадина)	Долериты трапповой формации — $T_{1-2}$	Сероцветные гипсы — $J_3$	$T_3 - J_2$	$T_3 - J_1$
Алма-Атинский (юг Енисейского кряжа)	Гранитоиды	Песчано-глинистые отложения камалинской свиты — $J_2$	До $J_2$	$T_3 - J_1$
Кампановский (Рыбинская впадина)	Мергели павловской свиты — $D_2$	Песчано-глинистые отложения Переяславской свиты — $J_1$	$D_3 - J_1$	$T_3 - J_1$
Итатский (Назаровская впадина)	Кварц-полевошпатовые песчаники — $C_1$	Углистые отложения ма-каровской свиты — $J_1$	$C_2 - J_1$	$T_3 - J_1$

Таблица 4]

## Пределы возраста нижнемеловой коры выветривания

Участки коры выветривания	Возраст самых молодых каолинизированных пород	Возраст самых древних пород, перекрывающих кору	Время, в течение которого могла формироваться кора	Гипотетический возраст коры
Глотихинский (Енисейская впадина)	Долериты трапповой формации — Т <sub>1-2</sub>	Пестроцветные глины — Сг <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> — Сг <sub>1</sub>	Сг <sub>1</sub>
Джекдаконский (междуречье Иркиннеевой и Чадобца)	Долериты трапповой формации — Т <sub>1-2</sub>	Пестроцветные бокситоносные глины — Сг <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> — Сг <sub>1</sub>	Сг <sub>1</sub>
Сухой Лог (верховые р. Кан)	Известняки — См <sub>1</sub>	Песчано-глинистые отложения — Сг <sub>2</sub>	Cm <sub>2</sub> — Сг <sub>1</sub>	Сг <sub>1</sub>
Мазульский ( хр. Арга; Кузнецкий Алатау)	Эффузивы кондомской свиты — См <sub>1</sub>	Пестроцветные глины — Сг <sub>2</sub>	Cm <sub>2</sub> — Сг <sub>1</sub>	Сг <sub>1</sub>

ском выступе (Верхотуровский участок), на Чадобецком поднятии и в междуречье Иркиннеевой и Чадобца. Верхнемеловой возраст этих кор выветривания устанавливается по данным литолого-стратиграфического (табл. 5) и палеогеографического анализов. Как правило, сохранились нижние горизонты элювиальных профилей. О региональном развитии верхнемеловой коры выветривания в Енисейском кряже, западной части Сибирской платформы и северных отрогах Саяно-Алтайской складчатой области можно судить также по наличию высокозрелых пород, представленных кварцевыми песками с обильной примесью каолина как в виде цемента, так и в виде отдельных прослоев и линз мощностью до 5—8 м в коррелятивных осадках сымской свиты, широко распространенных в приенисейской части Западно-Сибирской низменности от широты Туруханска до южной окраины Чулымо-Енисейского прогиба. Каолинсодержащие песчано-глинистые породы фиксируются, кроме того, в отложениях катпарской свиты датского возраста, вскрытых скважинами в Усть-Енисейской впадине. Предполагается, что источником их служили верхнемеловые коры выветривания плато Пutoran. На существование каолинового неоэлювия верхнемелового возраста в Чулымо-Енисейском прогибе в бассейнах рек Кии, Кети, Сыма и Дубчеса указывает В. П. Казаринов (1958). Субаэральной переработке здесь, по его данным, подверглись песчано-глинистые отложения симоновской свиты сеноман-туронского возраста.

Промышленных месторождений элювиальных каолинитов, связанных с верхнемеловой эпохой корообразования, в центральной части Сибири не выявлено. Коры выветривания в значи-

Таблица 5

## Пределы возраста продуктивной верхнемеловой коры выветривания

Участки коры выветривания	Возраст самых молодых каолинизированных пород	Возраст самых древних пород, перекрывающих кору	Время, в течение которого могла формироваться кора	Гипотетический возраст
Талый (Мурожинская депрессия)	Метаморфические сланцы пиченгингской и кординской свит — Pt <sub>2</sub>	Пестроцветные глины герфедской свиты — Cr <sub>2</sub> (маастрих — даний)	Cm—Cr <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub>
Кийский (бассейн р. Кия)	Ультраосновные и щелочные породы — D <sub>2</sub> (?)	Песчано-глинистые отложения сымской свиты — C <sub>2</sub> (даний)	D <sub>3</sub> —Cr <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub>
Киргитецкий (бассейн р. Киргитец)	Метаморфические сланцы потоскской свиты — Pt <sub>2</sub>	Песчано-глинистые отложения герфедской свиты — Cr <sub>2</sub>	Cm—Cr <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub>
Бичелейский (междуречье Иркинеевой и Чадобца)	Долериты трапповой формации — T <sub>1-2</sub>	Пестроцветные глины герфедской свиты — Cr <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> —Cr <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub>
Чадобецкий (Чадобецкое поднятие)	Долериты трапповой формации — T <sub>1-2</sub>	Бокситоносные отложения герфедской свиты — Cr <sub>2</sub>	T <sub>3</sub> —Cr <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub>

тельной степени эродированы и послужили источником формирования каолиновой и бокситоносной формаций маастрихт-палеоценового возраста, распространенных в приенисейской части Западно-Сибирской низменности, Енисейском кряже, Чадобецком поднятии и в зоне сочленения Енисейского кряжа и Сибирской платформы. Каолиновая формация представлена отложениями сымской и кэтпарской свит, а бокситоносная формация — отложениями герфедской свиты.

С эоценовой эпохой корообразования (см. фиг. 2, г) связаны многочисленные реликты каолинитового и предположительно латеритного орто- и паразлювия в юго-западной части Сибирской платформы, Енисейском кряже и в ряде районов Саяно-Алтайской складчатой области. Благоприятными для формирования кор выветривания были распространенные южнее р. Подкаменной Тунгуски области развития денудационных равнин, склоны возвышенных равнин и отдельные плато низких гор.

Реликты ортоэлювия по траппам широко распространены на останцах высоких плато в левобережной части р. Подкаменной Тунгуски (участки Широкие Полканы, Светланинский и др.), а также в верховьях рек Верхней Тареи, Кумонды и в междуречье Иркинеевой и Чадобца. Сохранились лишь нижние горизонты коры суммарной мощностью от 1 до 24 м. На Тагарском участке в районе Кодинской антиклинали сохранилась линейная кора выветривания мощностью 80—100 м по туфобрекциям корвунчанской свиты нижнетриасового возраста. В бортах некото-

Таблица 6

## Пределы возраста продуктивной эоценовой коры выветривания

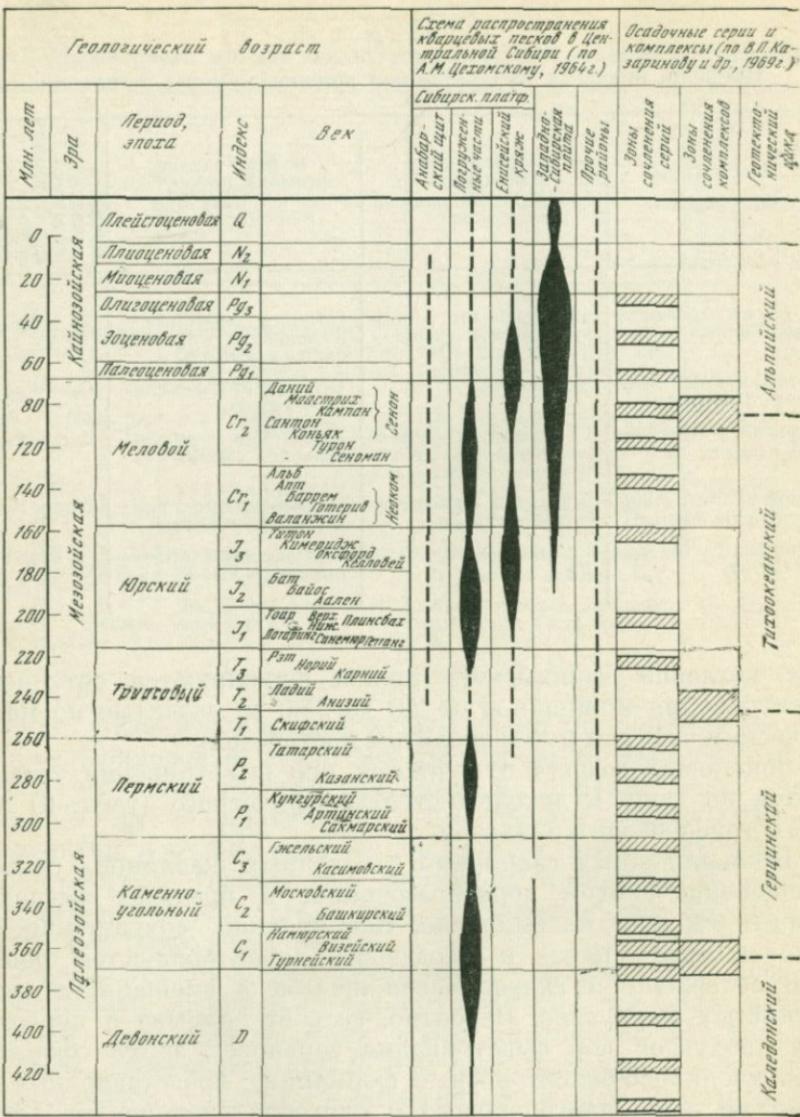
Участки коры выветривания	Возраст самых молодых каолинизированных пород	Возраст самых древних пород, перекрывающих кору	Время, в течение которого могла формироваться кора	Гипотетический возраст коры
Тагарский (междуречье Чадобца и Ангары)	Туфобрекции корундчанской свиты — $T_1$	Песчано-гравийные отложения кирнаевской свиты — $N_1$	$T_2 - Pg_3$	$Pg_2$
Тайчикунский (бассейн р. Тайчикун)	Песчаники — $C_1$	Пестроцветные глины — $Pg_3 - N_1$	$C_2 - Pg_2$	$Pg_2$
Бельский (Енисейский кряж)	Глинистые сланцы и амфиболиты погорюйской свиты — $Pt_2$	Глинистые породы бельской свиты — $Pg_3$	$Cm_1 - Pg_2$	$Pg_2$
Алгаштыкский (Беллыкское Белогорье)	Эффузивы кизирской свиты — $Cm_2 - 3$	Пестроцветные глины — $Pg_3$	$Cm_3 - Pg_2$	$Pg_2$
Шунерский (Западный Саян)	Глинистые породы — $Pg$	Песчано-глинистые породы — $Pg - N_1$	$Pg_2$	$Pg_2$

ных котловин Енисейского кряжа фиксируются останцы кор выветривания мощностью от 2,0 до 25,0 м, развитые по метаморфическим сланцам и амфиболитам протерозоя.

Эоценовый возраст отмеченных кор выветривания устанавливается по данным литолого-стратиграфического (табл. 6) и палеогеографического анализов.

Промышленных скоплений отбеленных каолинов, связанных с эоценовой эпохой корообразования, в пределах исследуемой территории пока не выявлено. Как правило, сохранившиеся горизонты орто-, пара- и неоэлювия характеризуются повышенным содержанием гидроокислов железа и смешанным составом глинистых минералов. Вероятно, за счет размыва и переотложения продуктов кор выветривания эоценовой эпохи сформировались каолиново-бокситоносные формации, представленные отложениями эоцен-олигоценового и олигоцен-миоценового возраста.

Коры выветривания легко подвергались механической денудации при усиении тектонических подвижек. За счет их размыва и переотложения в областях континентальной седиментации, как уже отмечалось выше, накапливались осадки, в составе которых выделяются специфические каолиновые формации. В одних случаях осадочные отложения, включающие каолинитовые глины, близки по времени образования и местоположению с материнскими каолинитовыми корами выветривания. В других случаях намечается разрыв во времени и в пространстве между формированием кор выветривания и образованием осадочных каолиновых формаций за счет их размыва. Это дает нам основание говорить о существовании в истории геологического развития



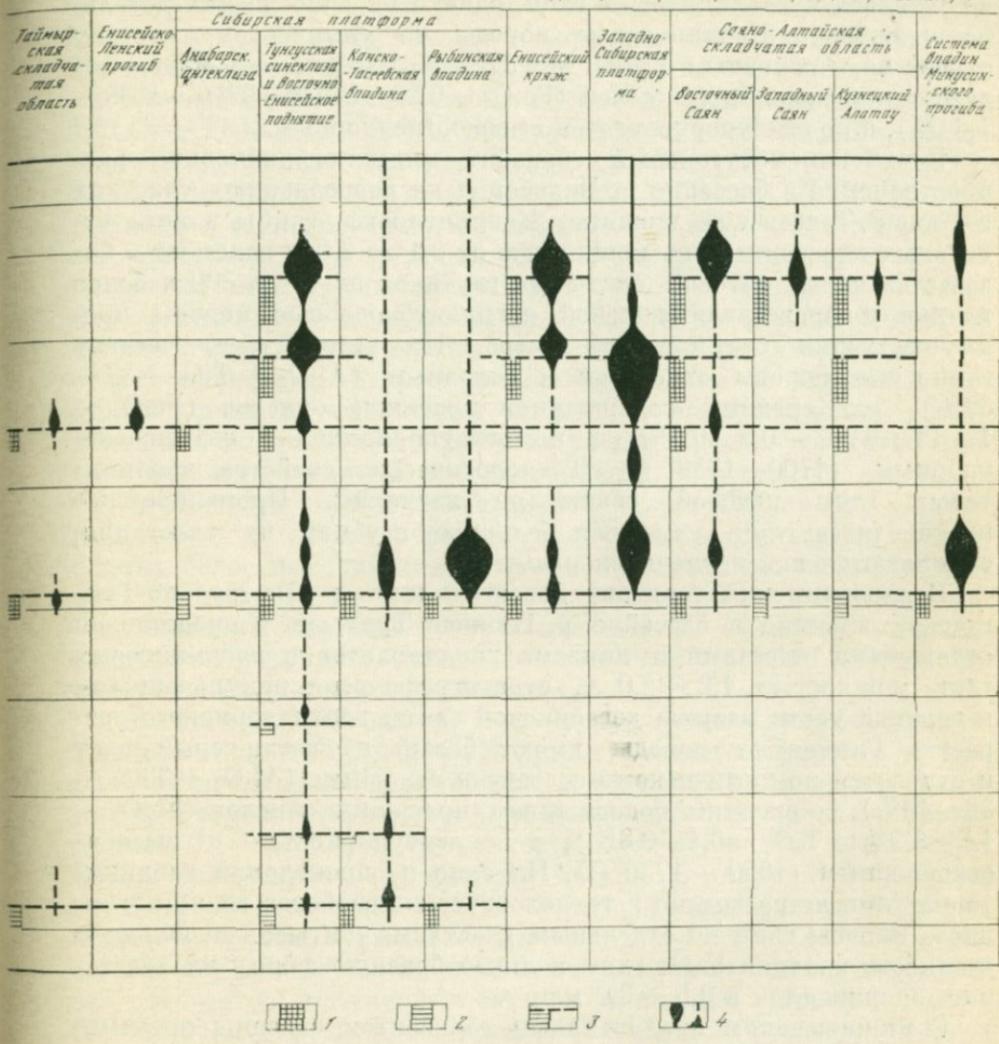
Фиг. 3. Схема эпох образования и накопления каолинитовых глин в центральной части Сибири. Абсолютный возраст по данным комиссии при ОНЗ АН ССР на 1964 г.

1, 2 — эпохи образования каолинов: 1 — установленные, 2 — предполагаемые; 3 — верхний уровень корообразования; 4 — эпохи накопления каолинитовых глин

центральной части Сибири как эпох каолинообразования, так и эпох каолинонакопления.

В геологическом разрезе осадков начиная с нижнего карбона можно выделить семь продуктивных горизонтов — нижнекаменноугольный, верхнекаменноугольный, верхнепермский, нижне-

Схема распространения каолинитовых глин на территории Красноярского края (по регионам)



юрский, среднеюрский, верхнемеловой, верхнеэоценово-миоценовый. Отмеченные горизонты соответствуют выделенным на схеме (фиг. 3) эпохам накопления каолинитовых глин. При этом мезозойско-кайнозойские горизонты имеют наибольшую практическую ценность, ибо с ними связано большинство известных месторождений и проявлений каолинитовых глин.

Нижнекаменноугольный горизонт развит в пределах Канско-Тасеевской впадины и в смежных с ней участках Сибирской платформы. Каолинитовые глины и флинклей в виде лизующегося пласта мощностью от первых сантиметров (Горбиликский участок) до 3 м (Тасеевское, Красноярское месторождения) залягают в нижней части разреза тушамской свиты визе-намюр-

ского возраста. Всего известно семь месторождений и проявлений флинтклеев и каолинитовых глин, однако ни одно из них детально не изучено. Каолинитовые породы по химическому составу относятся к основным ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  — 36—43%), со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,23—2,70%;  $\text{TiO}_2$  — 0,30—1,60%), а по огнеупорности — к высокоогнеупорным.

Верхнекаменноугольный горизонт имеет ограниченное распространение в бассейне р. Чадобец и на разрозненных участках в Канско-Тасеевской впадине. Каолинитовые глины в виде отдельных пластов и линз мощностью от 0,1 до 2,0 м залегают в базальной части катской свиты на глубинах от 10 до 300 и более метров и представляют собой аргиллитоподобные породы преимущественно светло-серого цвета. По химическому составу глинистые породы относятся к основным ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  — 37—39%), со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1—3%;  $\text{TiO}_2$  — 0,3—0,5%), а по огнеупорности — к высокоогнеупорным (1700—1750° С). Технологические свойства каолинитовых глин катской свиты не изучались. Промышленные перспективы глин, учитывая большую глубину их залегания, оцениваются как незначительные.

Верхнепермский горизонт известен лишь в Центрально-Тунгусской впадине в бассейне р. Нижней Тунгуски и представлен отдельными пластами и линзами каолинолитов и каолинитовых глин мощностью 1,2—2,0 м, стратиграфически приуроченными к верхней части разреза дегаинской свиты верхнепермского возраста. Глинистые породы имеют белый и светло-серый цвет и относятся по химическому составу к основным ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  — 36—40%), со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,5—3,5%;  $\text{TiO}_2$  — 0,4—0,8%), а по огнеупорности — к высокоогнеупорным (1650—1750° С). Ни одно из проявлений каолинитовых глин не разведано и технологические свойства их не изучались. Запасы глин по отдельным участкам, учитывая небольшую мощность каолинитовых глин и линзообразную форму их залегания, оцениваются в 0,5—2,0 млн т.

С нижнеюрским продуктивным горизонтом связаны промышленные скопления каолинитовых глин в угленосных отложениях лейаса, выполняющих мезозойские впадины по южному обрамлению Сибирской платформы. В Рыбинской и Канско-Тасеевской впадинах каолинитовые глины в виде пластообразных тел и линз мощностью от 0,5 до 8,5 м залегают в базальном горизонте перекасловской свиты. В Назаровской и Балахтинской впадинах каолинитовые глины мощностью от 2,5 до 10,0 м приурочены к основанию разреза макаровской свиты. Глины разнообразны по химическому составу и дисперсности. В зависимости от содержания красящих окислов и органики глины имеют белый, серый, желтый, до темно-серого цвет. В Рыбинской впадине известно около 30 месторождений каолинитовых глин, из которых пять месторождений разведаны детально. Из них Уярское, Октябрьское

и Соболевское месторождения практически уже отработаны. Месторождения «Серп и Молот», Новоалександровское, эксплуатируются для нужд местной керамической промышленности. Каолинитовые глины Переяславской свиты на примере изученных месторождений по химическому составу относятся к полукислым ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 18-30\%$ ), преимущественно со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2-3\%$ ;  $\text{TiO}_2 = 0,3-0,8\%$ ), а по огнеупорности — к огнеупорным ( $1590-1720^\circ\text{C}$ ). По содержанию тонкодисперсных фракций  $< 1 \text{ мкм}$  ( $30-45\%$ ) глины относятся к дисперсным. Глины преимущественно среднеспекающиеся, с числом пластичности  $10-20$ . Каолиновые глины Переяславской свиты могут найти применение для производства облицовочной плитки, высоковольтного фарфора, а также в качестве формовочных. Запасы каолинитовых глин по отдельным месторождениям не превышают  $2 \text{ млн т}$ ; месторождения расположены в экономически освоенном районе и могут служить сырьевой базой для местной промышленности.

Каолиновые глины Макаровской свиты близки по составу и качеству к глинам Переяславской свиты и отличаются от последних более высоким содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — от  $1$  до  $10\%$ ;  $\text{TiO}_2 = 1,5-2,0\%$ ). Запасы глин по отдельным месторождениям достигают  $100-150 \text{ млн т}$ . (Итатское), однако глины, как правило, залегают на глубине более  $20-30 \text{ м}$ , что влияет на их промышленную оценку.

Широко распространены в отмеченных выше впадинах и каолинитовые глины среднеурского продуктивного горизонта. В Рыбинской впадине они приурочены к базальным горизонтам камалинской свиты и залегают в виде пластиобразных тел и линз мощностью  $0,5-6,7 \text{ м}$ , а также составляют глинистую часть ( $20-60\%$ ) полевошпатово-кварцевых песков суммарной мощностью от  $2$  до  $30 \text{ м}$ . В зависимости от содержания красящих окислов выделяют белые, серые и желтые разновидности. По химическому составу обогащенные каолинитовые глины камалинской свиты<sup>1</sup> относятся преимущественно к основным ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 = 30-35\%$ ), со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2-3\%$ ;  $\text{TiO}_2 = 0,2-0,8\%$ ), а по огнеупорности — к высокогоннеупорным ( $1650-1750^\circ\text{C}$ ). Глины — спекающиеся и не спекающиеся, с числом пластичности от  $7,5$  до  $17-20$ . Выход товарной фракции ( $< 60 \text{ мкм}$ ) из природных каолинитовых глин составляет от  $20$  до  $95\%$  при средних величинах  $60-65\%$ . Исследованиями по обогаимости установлена принципиальная возможность получения наряду с каолинитовым концентратом также высококачественного полевошпатового (выход от  $3$  до  $14,2\%$ ) и кварцевого (выход  $5-45\%$ ) концентратов.

<sup>1</sup> В литературе нередко эти каолинитовые глины называются по традиции каолинами, хотя представляют собой типичные осадочные делювиально-пролювиальные образования.

Каолинитовые глины и продукты их обогащения могут найти применение в производстве различных керамических и огнеупорных изделий.

Запасы каолинитовых глин камалинской свиты по отдельным месторождениям составляют от 4 до 12 млн. т. и могут быть значительно увеличены. Разведанные запасы каолинитовых глин только по Балайской группе месторождений оценены в 50—60 млн т. Месторождения расположены в благоприятных экономических условиях и пригодны для разработки открытым способом.

В юго-восточной части Западно-Сибирской низменности, Назаровской и Балахтинской впадинах каолинитовые глины среднеюрского горизонта приурочены к нижней части разреза итатской свиты. Глины имеют мощность от 0,5 до 20—25 м и, в отличие от камалинских глин, характеризуются лучшей гранулометрической характеристикой. Так, среди каолинитовых глин итатской свиты преобладают коллоидные и алевритистые разности. По химическому составу глины близки к каолинитовым глинам камалинской свиты за исключением повышенного содержания красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 1,2—12,0%;  $\text{TiO}_2$  — 1—2%). Маложелезистые разности имеют ограниченное распространение.

Запасы каолинитовых глин по отдельным месторождениям составляют 1—5 млн т, а в Березовской и Итатской мульдах запасы каолинитовых глин, залегающих в подошве и кровле мощного угольного пласта, могут достигать сотен миллионов тонн.

Каолинитовые глины среднеюрского горизонта известны также в Зырянской депрессии, на Енисейском кряже и в Сумаро-Чихинской котловине.

Верхнемеловой горизонт широко распространен в приенисейской части Западно-Сибирской низменности, где он представлен каолинитовыми глинами, локализующимися в верхней части сымской свиты, а также в междуречье Ангары и Подкаменной Тунгуски, где он представлен каолинитовыми глинами герфедской свиты. Каолинитовые глины сымской свиты залегают в виде отдельных линз и пластообразных залежей мощностью от 0,5— до 5—10 м, а также составляют глинистую часть полевошпатово-кварцевых песков. По условиям залегания они близки к глинам камалинской свиты и отличаются от последних более низким выходом товарной фракции после обогащения (выход 20—40%). По химическому составу глины (после обогащения) относятся в основной массе к полукислым ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  — 22—30%), со средним содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 2,5—3%;  $\text{TiO}_2$  — 0,8—1,5%), а по огнеупорности — к средне- и высокоогнеупорным (1610—1750° С). Отдельные месторождения каолинитовых глин (Кантатское, Шестаковское) детально разведаны, но не эксплуатируются из-за удаленности от транспортных коммуникаций. Каолинитовые глины сымской свиты могут найти применение в производстве керамических изделий, огнеупоров и в качестве формовочных. Маложелезистые разности каолинитовых

глин представляют интерес для производства сантехфаянса и бытового фарфора. Запасы каолинитовых глин по отдельным месторождениям составляют 5—25 млн т и могут быть значительно увеличены за счет разведки близлежащих участков.

Отложения герфедской свиты распространены в Ангаро-Питском синклиниории, Центральном антиклиниории и на Чадобецком поднятии и локализуются в контактово-карстовых депрессиях и тектонических котловинах. Каолинитовые глины залегают в виде линз и неправильной формы тел среди красноцветных бокситоносных отложений. Глины имеют мощность от 5 до 40 м (и более) и по химическому составу относятся к высокоосновным ( $Al_2O_3 + TiO_2 = 41-45\%$ ), преимущественно с высоким содержанием красящих окислов ( $Fe_2O_3 = 2-8\%$ ;  $TiO_2 = 1-4\%$ ), а по огнеупорности — к высокоогнеупорным (1710—1800°С). Маложелезистые разности глин имеют ограниченное распространение, составляя от 1 до 10—25% разреза. Каолинитовые глины представляют интерес для огнеупорной промышленности и в перспективе — в качестве сырья для выработки глинозема. Запасы глин по отдельным месторождениям составляют 15—20 млн т (Верхтуровское, Центральное и др.) и могут быть значительно увеличены за счет разведки новых участков.

Каолинитовые глины верхнемелового горизонта известны также на Сумарочихинском поднятии и по южному борту Хатангской впадины.

Верхнемиоценовый — эоценовый горизонт распространен в междуречье Ангары и Подкаменной Тунгуски, Енисейском кряже и Алтае-Саянской складчатой области. Каолинитовые глины этого горизонта приурочены в большинстве случаев к бокситоносным и красноцветным отложениям, локализующимся в тектонических и карстовых формах рельефа. В южной части Сибирской платформы и Енисейском кряже каолинитовые глины приурочены к бокситоносным отложениям мурожинской свиты, имеющим мощность от 10 до 240 м. Каолинитовые глины по формам залегания и составу идентичны глинам герфедской свиты. Запасы их также значительны, однако высокое содержание красящих окислов снижает ценность глин для керамической промышленности.

В кайнозойских котловинах юга Енисейского кряжа (Бельско-Рыбинская, Кулаковская и др.) широко распространены каолинитовые глины мощностью 10—60 м, приуроченные к верхней части разреза бельской свиты. Глины характеризуются полиминеральным составом и пестрой окраской. По химическому составу они относятся к полукислым и основным ( $Al_2O_3 + TiO_2 = 16-35\%$ ), со средним и высоким содержанием красящих окислов ( $Fe_2O_3 = 1,5-15,6\%$ ;  $TiO_2 = 0,6-2,5\%$ ), а по огнеупорности — к огнеупорным (1610—1650°С). Маложелезистые разности глин имеют ограниченное распространение. Запасы глин по отдельным месторождениям составляют 20—30 млн т и могут быть

значительно увеличены. Глины в перспективе представляют интерес для выработки глинозема.

Широко распространены каолинитовые глины в тектонических и эрозионно-карстовых депрессиях по западному склону Восточного Саяна. Глины в основном представляют собой продукты ближнего переотложения эоценовой коры выветривания и характеризуются повышенным содержанием красящих окислов (5—15%). Маложелезистые разности каолинитовых глин известны на Беллыкском Белогорье, где на отдельных участках (Алтаптыкский-1) запасы их достигают 3—4 млн т. Технологические свойства глин изучены крайне недостаточно, чтобы судить об их промышленной значимости.

Процесс каолинообразования и глиноакопления чрезвычайно сложен по своему характеру и длителен по времени. Устанавливается цикличность в чередовании эпох каолинообразования и глиноакопления (см. рис. 3). Мощным эпохам глиноакопления предшествуют, как правило, и эпохи мощного каолинообразования. В то же время мы не исключаем возможности неоднократного размыва мощных кор выветривания с образованием разновозрастных осадков. Это может быть связано с блоковой тектоникой областей депланаций, обусловившей быстрое захоронение элювиальных профилей на отдельных участках с последующим выводом их на поверхность и денудацией. Так, за счет неоднократного размыва верхнетриасово-нижнеюрской коры выветривания формировались залежи каолинитовых глин базальных горизонтов Переясловской (верхний лейас) и камалийской (доггер) свит в Рыбинской впадине. Аналогичного же возраста каолинитовый параэлювий размывается в наши дни в Канско-Тасеевской впадине в бассейне р. Тобол (участок Степановский).

Коры выветривания в подавляющем большинстве эродированы и не содержат промышленных скоплений белоцветных элювиальных каолинов. Перспективы исследуемого района на них в связи с отмеченным ограничены. В то же время полностью нельзя исключать возможность выявления месторождений элювиальных каолинов, учитывая слабую изученность погребенных структур, особенно в зоне сочленения Енисейского кряжа с Сибирской платформой. Элювиальные каолины могут сохраняться также в тектонических структурах типа грабенов по западным склонам Восточного Саяна под покровом кайнозойских осадков, а также в аналогичных структурах по бортам синеклиз на Сибирской платформе даже под покровом водно-ледниковых отложений.

Осадочные каолинитовые глины приурочиваются к однотипным структурно-фаунистическим зонам (зоны прогибов, конседиментационных впадин, развития карстовых полей) и локализуются, как правило, в базальных горизонтах продуктивных отложений.

Наиболее перспективными на осадочные каолинитовые глины являются нижнеюрский, среднеюрский, верхнемеловой и верхне-

эоценово-миоценовый горизонты. К ним приурочивается и большинство известных месторождений и проявлений каолинитовых глин.

Дальнейшие исследования каолинитовых глин центральной части Сибири в пределах Красноярского края целесообразно продолжать в следующих направлениях.

1. Максимально развивать прогнозные исследования, ограничиваясь крупными бассейнами континентальной аккумуляции и обрамляющими их областями сноса (например, Рыбинской впадиной и обрамляющими ее южной оконечностью Енисейского кряжа и структурами Протеро-Саяна). В пределах локальных территорий выделять перспективные на определенные геолого-технологические типы каолинитовых глин площасти.

2. Поисковые и разведочные работы проводить не на каолинитовые глины вообще (элювиального или осадочного генезиса), а на конкретные геолого-технологические разности глин на выделенных перспективных площадях. Основной задачей поисковых работ на ближайшие годы считать выявление маложелезистых высокопластичных разностей каолинитовых глин в экономически доступных районах и прежде всего в зоне сочленения Южно-Енисейского кряжа с Канско-Тасеевской впадиной.

3. Продолжить исследования на обогатимость от красящих окислов осадочных каолинитовых глин месторождений, расположенных в благоприятных экономических условиях (месторождения Рыбинской впадины, Чулымо-Енисейской впадины и др.).

### Литература

- Бгатов В. И., Казаринов В. П. Проблема латеритных бокситов Сибири.— Геология и геофизика, 1970, № 7.  
Казаринов В. П. Мезозойские и кайнозойские отложения Западной Сибири. М., Гостоптехиздат, 1958.  
Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.

## ОБ ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ КАОЛИНОВОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ НА КОКЧЕТАВСКОЙ ГЛЫБЕ

В. А. Файзуллин

В последние 10 лет на территории Кокчетавской глыбы проводились поисково-разведочные работы в районах распространения каолиновой коры выветривания; результатом их было открытие Алексеевского месторождения первичного каолина. Кроме того, здесь известно свыше 20 других месторождений и проявлений каолина.

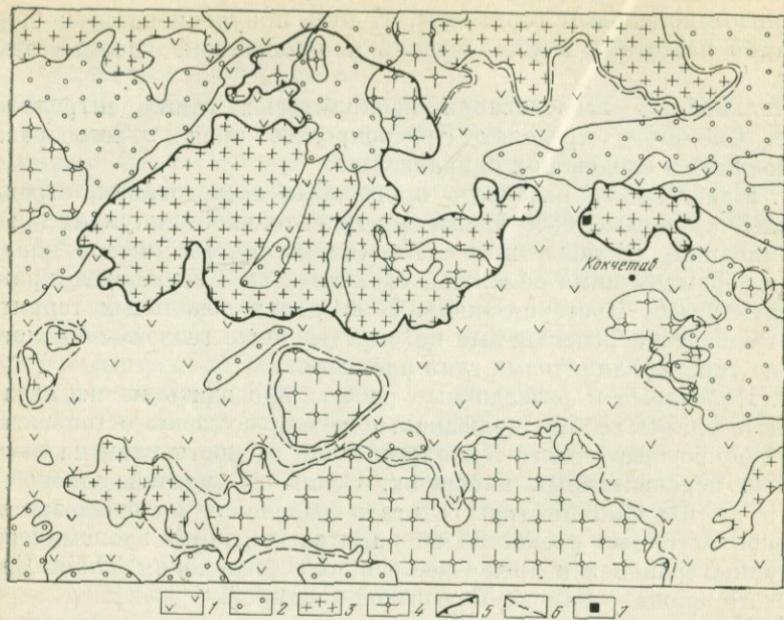


Схема развития каолиновых кор выветривания Кокчетавской глыбы

- 1 — метаморфические породы;
- 2 — осадочные породы;
- 3 — нижнекаледонские гранитоиды;
- 4 — верхнекаледонские гранитоиды;
- 5 — граница широкого распространения каолиновых кор выветривания;
- 6 — граница спорадического распространения кор выветривания;
- 7 — Алексеевское месторождение каолина

Длительный континентальный режим, продолжавшийся с конца палеозоя, создал благоприятные условия для образования мощной коры выветривания, возраст которой можно датировать как триасово-нижнеюрский, так как в западной части Кокчетавской глыбы она перекрывается флористически охарактеризованными угленосными отложениями нижней юры.

Широко распространены первичные каолины, развитые по раннекаледонским интрузивам кислого и среднего состава — гранитам, плагиогранитам, гранодиоритам и диоритам — или по их метасоматически измененным разностям и гибридным породам гранитного состава.

Относительно меньше каолиновые продукты выветривания развиты по гранитам, гранодиоритам и мигматитам позднекаледонских интрузивов. Крайне редко встречаются каолины по метаморфическим породам — гнейсам, гранито-гнейсам, мигматитам докембрия. Наиболее широко каолины развиты в северной и северо-западной частях Кокчетавской глыбы (схема), на площади не менее 400—500 км<sup>2</sup>. Здесь кора выветривания почти полностью

покрывает нижнекаледонские интрузивы. В этой же области находится большинство месторождений и проявлений каолина (Алексеевское, Елтайское, Сухорабовское и др.).

Для центральной, восточной и южной частей глыбы характерно спорадическое залегание выветрелых пород. Обычно они занимают небольшие понижения в рельефе или зоны тектонических нарушений. Широкое распространение продуктов коры выветривания в северной части Кокчетавской глыбы обязано сохранению здесь пологого рельефа, тогда как остальная часть глыбы характеризуется более пересеченным рельефом, иногда с довольно значительными перепадами высот 300—400 м (район Боровского, Аиртавского, Зерендинского гранитных массивов).

Каолиновые коры выветривания в вертикальном разрезе являются зональными образованиями.

В каолиновом профиле выветривания выделяются зоны: дресвы, гидрослюд, щелочного каолина, нормального каолина. В коре выветривания, развитой по гранитоидам, не содержащим калиевые полевые шпаты в значительных количествах (Алексеевское месторождение), зона гидрослюд четко выражена, а подзона щелочного каолина отсутствует.

В корах выветривания, развитых по существенно калишпатовым породам, зона щелочного каолина достигает мощности 30—40 м (Елтайское и Юбилейное месторождения). Поэтому в зависимости от состава материнских пород каолиновые коры выветривания могут включать залежи нормальных или щелочных каолинов. Большая или меньшая площадь развития каолиновых кор выветривания, в значительной мере связана с их сохранностью и минеральным составом материнских пород.

Один из наиболее важных факторов сохранности мощных толщ выветривания — блоковая послекоровая тектоника с небольшой амплитудой сдвига (50—100 м).

Активизация подвижек относится, по-видимому, к юрскому времени, к моменту внедрения основных лав, которые картируются на западном борту Кокчетавской глыбы.

Косвенным признаком вероятного проявления послекоровой тектоники может быть наличие депрессии. Так, например, с Алексеевским и Елтайским месторождениями граничат девонские мульды, заполненные красноцветными отложениями; бортовые части их имеют широкую зону трещиноватости и систему разрывных нарушений, как правило, не залеченных. В послекоровой период по ранее заложенным направлениям активизировались блоковые подвижки, что и привело к сохранению от размыва мощной толщи коры выветривания (50—80 м).

В опущенных блоках сохраняется полный профиль коры выветривания, что является основным условием высокого качества каолинов.

Таким образом, широкое развитие в пределах Кокчетавской глыбы залежей первичного каолина промышленной мощности и

высокого качества позволяет оценить этот регион как весьма перспективный в отношении открытия новых крупных месторождений.

## ОСОБЕННОСТИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАОЛИНОВ

А. И. Наумов

Наибольшее распространение в Северном Казахстане каолины имеют в пределах Кокчетавской глыбы, где зарегистрировано более 30 проявлений. Детально разведано только одно весьма крупное по запасам и уникальное по качеству сырья Алексеевское месторождение каолина, расположенное между поселками Васильковка и Бирлестиқ, в 27 км северо-западнее г. Кокчетава. Запасы Алексеевского месторождения каолинов составляют 15% от запасов первичного каолина в СССР.

По количеству разведенных запасов по промышленным категориям Алексеевское месторождение стоит на втором месте в СССР после Просяновского, а по содержанию высоких сортов — на первом.

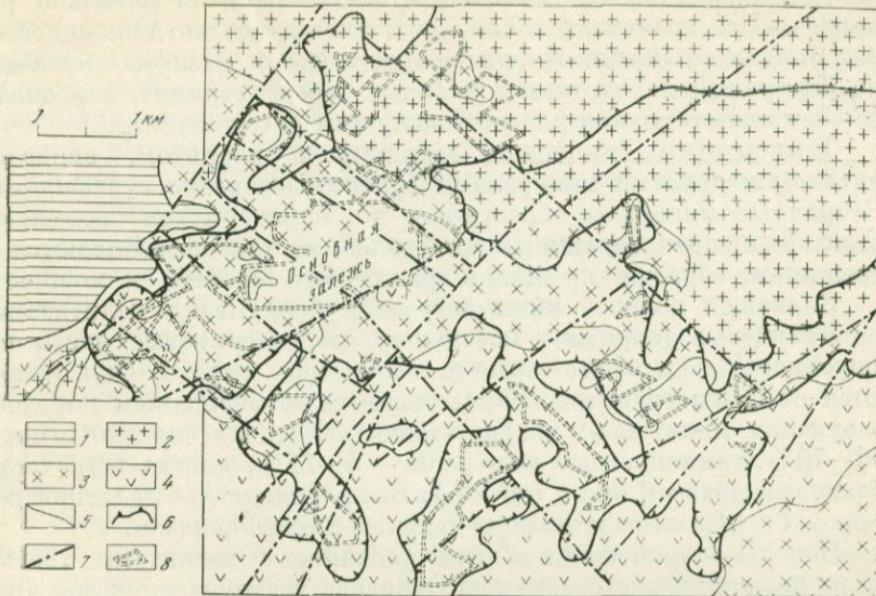
Район Алексеевского месторождения сложен верхнеордовикским (крыккудукским) интрузивным комплексом пород, красноцветными девонскими песчаниками и аргиллитами, породами древней коры выветривания, средне-верхнеолигоценовыми и четвертичными отложениями.

В тектоническом отношении описываемая площадь занимает промежуточное положение между Кокчетавским антиклиниорием с юга и Шатским — с севера.

### Материнские породы каолинов

Алексеевское месторождение приурочено к толще выветривания, развитой на сильно дислоцированных интрузивных породах в основном крыккудукского комплекса (плагиограниты, калишпатизированные плагиограниты, кварцевые диориты), и частично — к выветрелым диоритам.

Фундамент основной каолиновой залежи и территория, прилегающая к ней с востока и севера, сложены гранитами, плагиогранитами и кварцевыми диоритами второй фазы крыккудукского комплекса (карта). Преобладающей петрографической разновидностью среди пород этой фазы являются плагиограниты и их фациальные разновидности — калишпатизированные плагиограниты и кварцевые диориты.



Схематическая геологическая карта Алексеевского месторождения каолина (Кокчетавская область)

- 1 — девонские конгломераты, аркозовые песчаники, аргиллиты;
- 2 — граниты среднезернистые, калишпатизированные плагиограниты;
- 3 — плагиограниты, гранодиориты, лейкократовые среднезернистые кварцевые диориты;
- 4 — диориты меланократовые и лейкократовые;
- 5 — геологические границы;
- 6 — граница верхней зоны каолинизированных пород;
- 7 — линии разрывных нарушений;
- 8 — промышленные залежи каолина

Плагиограниты макроскопически представлены светло-серыми, зеленовато-светло-серыми, беловато-серыми, розовато-серыми (и с другими оттенками) крепкими породами с массивной текстурой; их состав: андезин и андезин-олигоклаз — 55—65 %, кварц — 20—35 %, калиевый полевой шпат — до 5 %, темноцветные минералы 5—10 % (последние почти всегда представлены биотитом, редко встречается вместе с ним обыкновенная роговая обманка). Темноцветные минералы в различной степени, но повсеместно замещаются хлоритом (пеннином). Причем к хлоритизации более склонен биотит; во многих случаях совместно со свежими зернами роговой обманки встречаются полные псевдоморфозы пеннина по биотиту.

Крупные зерна плагиоклаза имеют зональное строение и полисинтетическое двойникование; периферические участки зерен сложены альбитом, центральные — андезином. Среди акцессориев наиболее часто встречаются апатит, магнетит, ильменит, циркон, сфен, иногда ортит и молибденит.

Постмагматические изменения плагиогранитов довольно разнообразны и проявлены в сильной степени, так что неизмененные разновидности редки. По плагиоклазу часто развиты (особенно по центральным участкам зональных зерен) серицит, карбонаты; за счет деанортитизации плагиоклаза развивается альбит.

Темноцветные минералы замещаются хлоритом, эпидотом, рутилом и другими минералами (преимущественно сульфидами). Вторичные минералы образуются не только путем замещения отдельных зерен первичных минералов, но также развиваются по трещинам, образуя прожилки различного состава и мощности.

Калиевый полевой шпат загрязнен продуктами пелитизации.

Кварцевые диориты — массивные, среднезернистые, часто порфировидные зеленовато-серые и темно-серые породы. Они отличаются от плагиогранитов количественным соотношением породообразующих минералов: кварц — менее 20 %, олигоклаз-андезин — 55—70 %, темноцветные минералы — 5—25 %, иногда встречается калиевый полевой шпат (до 5 %). Порфировидные выделения размером 7—12 мм представлены кварцем и плагиоклазом.

Породы второй фазы вблизи контакта с гранитами третьей фазы крыккудукского комплекса и вдоль тектонических зон дробления подвергались калишпатизации, которая носит как площадной, так и линейный характер.

В результате калишпатизации пород второй фазы образовалась фация калишпатизированных плагиогранитов. Эти породы распространены к северу, северо-востоку и востоку от основной залежи и перемежаются с нормальными плагиогранитами второй фазы.

Калишпатизация в них выражена двумя типами: 1) мелкокристаллическая — представлена сетью различно ориентированных в пространстве прожилков, сложенных калиевым полевым шпатом и эпидотом; 2) порфиробластовая — среди основной плагиогранитовой массы наблюдаются крупные порфировидные включения калиевого полевого шпата.

В результате замещения части плагиоклазов калиевым полевым шпатом образуются породы, которые выделены на месторождении под названием калишпатизированных плагиогранитов и гранитов.

Калишпатизированные плагиограниты представляют собой серовато-розовые, розовато-серые и розовато-зеленовато-серые массивные крепкие породы, трещиноватые вблизи поверхности. Структура среднезернистая, разнозернистая; под микроскопом — гипидиоморфнозернистая, бластогранитовая и порфиробластогранитовая.

Минеральный состав: калиевый полевой шпат (по оптическим свойствам близкий к микроклину, нерешетчатый) — микроперит — 5—20%; плагиоклаз (альбит-андезин) — 35—50%; кварц — 25—35%; темноцветные минералы (биотит и обыкновенная роговая обманка) — до 10%.

Вторичные минералы: альбит, эпидот, серицит, хлорит, кальцит, рудный минерал. Они развиваются по отдельным зернам породообразующих минералов и вдоль трещин. Вторичные изменения калишпатизированных плагиогранитов (хлоритизация, эпидотизация и т. п.) почти всегда более интенсивны, чем в обычных плагиогранитах и кварцевых диоритах.

Аксессорные минералы: циркон, апатит, магнетит, редко — сфен, рутил и пирит.

Диориты и кварцодержащие диориты первой фазы крыккудукского комплекса представляют собой серые, темно-серые, зеленовато-серые массивные крепкие породы.

Структура мелкозернистая, иногда среднезернистая. Основные породообразующие минералы (плагиоклаз и роговая обманка) часто образуют порфировидные выделения.

Главные породообразующие минералы диоритов: плагиоклаз (андезин, лабрадор) — 40—50%, роговая обманка — 35—40%, биотит — до 10%, рудный минерал — 7—15%, кварц — до 10%.

Кварцевые меладиориты по внешним признакам и по характеру вторичных изменений сходны с описанными выше разностями диоритов первой фазы. Их структура часто порфировидная мелко-среднезернистая и мелкозернистая.

Минеральный состав: плагиоклаз (андезин-лабрадор) — 40—50%, обыкновенная роговая обманка — 30—40%, кварц — 10—15%, рудный минерал — 2—10%.

Гранитоиды третьей фазы крыккудукского комплекса представлены лейкократовыми микрогранитами, гранит-аплитами, аляскитами, мелкозернистыми лейкократовыми плагиогранитами и неравномернозернистыми порфировидными гранитами.

Эти породы гипсометрически занимают наиболее высокое положение на уровне современного эрозионного среза, чаще других встречаются в обнажениях, а породы коры выветривания по ним в большинстве случаев представлены дресвой.

### Кора выветривания

Максимальные мощности элювия приурочены к понижениям в рельефе фундамента, сложенного верхнеордовикскими, сильно трещиноватыми интрузивными породами второй фазы крыккудукского комплекса (плагиограниты, калишпатизированные плагиограниты и реже кварцевые диориты).

На месторождении кора выветривания максимальной мощности в основном сохранилась в пределах площади с размерами  $4,5 \times 1,5$  км, вытянутой в северо-восточном направлении (азимут  $60^\circ$ ) — основная залежь. Мощность здесь изменяется в основном от 30 до 80 м, тогда как на других площадях она редко превышает 15 м.

В пространстве элювиальные образования основной залежи имеют форму мульды со слабовсхолмленным дном, длинная ось

которой также вытянута в северо-восточном направлении, углы наклона на крыльях составляют 10—15°.

Абсолютные отметки подошвы коры выветривания здесь составляют 170—175 м, тогда как обычно они не опускаются ниже 230 м.

Кроме того, образования коры выветривания значительной мощности отмечаются на контактах пород, в зонах тектонических нарушений в пределах других площадей, на интрузивных образованиях среднего состава и на верхнепротерозойских сланцах. Маломощный элювий характерен для гранитов и диоритов.

Детальное изучение особенностей профиля древней коры выветривания проводилось на основной залежи по характерным для месторождения петрографическим разностям материнских пород. На основании этих исследований на месторождении в коре выветривания по гранитоидам выделены следующие три зоны: 1) нижняя зона дресвы, представленная сильно трещиноватыми материнскими породами; 2) промежуточная зона, зона частичной каолинизации, в которой развиты и дресва, и участки каолинизированной породы; 3) верхняя зона пестроокрашенных и белых каолинов. Верхние зоны не имеют сплошного распространения и часто размыты. Промежуточная зона имеет более широкое площадное распространение на опиcкованной площади. Переход пород одной зоны в другую постепенный.

Зона дресвы на изучаемой площади вскрыта редкой сетью скважин, которые проходились для изучения гидрогеологических условий и геологического строения месторождения. Наибольшие мощности вскрыты скважинами, пройденными на основной залежи (до 20—30 м). Образования этой зоны представлены в основном

#### Химический состав пород коры выветривания Алексеевского месторождения (вес. %)

Материнская порода	Содержание в %			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO
Зона каолинов				
Кварцевый диорит — плагиогранит	70,9—73,8	16,7—18,9	0,05—0,27	0,20—1,04
Диорит	63,2—63,4	23,4—24,5	0,31—0,53	0,20—0,34
Промежуточная зона				
Глина коры выветривания				
Плагиогранит	47—65	19,6—32,6	2,0—4,3	—
Дресва с глиной				
Плагиогранит	65,70	17,8—19,7	2,8—3,8	—
Кварцевый диорит	67,6—73	13,5—17,5	0,6—1,26	1,9—2,2

сильно трещиноватыми гранитами, плагиогранитами, частично кварцевыми диоритами, диоритами, диоритовыми порфиритами и пр. По трещицам интенсивно развиты гидроокислы железа, марганца, хлорита, карбоната и т. д.

Промежуточная зона на месторождении получила широкое распространение и представлена дресвяно-глинистым материалом. В нижней части разреза, как правило, залегает дресва с глиной (до 30%), а выше — глина коры выветривания. Образования промежуточной зоны вскрыты почти всеми скважинами, пройденными на основной залежи, и отсутствуют только в местах наибольшего развития каолинов.

Максимальные мощности промежуточной зоны приурочены к крупнозернистым породам второй фазы крыккудукского комплекса и составляют в центральной части основной залежи 25,6 м.

Дресвяно-глинистые образования также приурочены к понижениям в рельефе материнских пород, повторяя их форму. На других площадях, где отсутствуют каолиновые залежи, образования этой зоны залегают в виде горизонтального пласта мощностью 10—15, реже 20—25 м, имея слабо всхолмленную подошву.

В коре выветривания, залегающей на диоритах и гранитах, основу песчаной фракции составляют частицы от 0,056 до 0,08 мм. Химический состав образований этой зоны, развитых по кварцевым диоритам и плагиогранитам, приведен в таблице.

Дресвяно-глинистые образования имеют, как правило, хорошо выраженную структуру материнских пород. Состав пород: кварц — 25—30%; полевой шпат — 20—25%; глинисто-гидрослюдистый материал — 55—60%; хлоритизированный биотит 5—10%. Глинистые минералы промежуточной зоны представлены: каолинит — 30—50%; гидрослюды — 15—30%; монтмориллонит — 7—20%.

#### Содержание в %

TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Зона каолинов						
0,35—0,46	Следы—0,26	Следы—0,38	До 0,10	0,10—0,31	0,8—2,0	5,3—6,5
0,74—0,76	0,10—0,16	0,29—0,38	До 0,02	До 0,15	0,8—2,0	8,1—8,9
Промежуточная зона						
Глина коры выветривания						
0,28—0,97	0,42—1,40	Следы—1,14	До 0,03	0,29—3,5	2,02—3,4	5,6—11,8
Дресва с глиной						
0,14—0,65	1,6—2,7	0,7—1,3	До 0,03	1,7—2,9	1,0—1,9	2,3—2,7
0,32—0,46	0,06—0,65	0,67—1,44	До 0,02	0,43—3,60	0,8—1,45	2,7—7,0

Верхняя каолиновая зона представлена белыми каолинами с зернами кварца, иногда с кремовым, розовым, желтым и другими оттенками. Изредка в них встречаются участки, окрашенные окислами железа в буроватый и бурый цвет. Эти участки в породе имеют форму желтых, кремовых и бурых гнездышек, пятен, полос, включений неправильной формы, прослоев, линз и налетов, размеры которых — от долей миллиметра до нескольких метров.

Ожелезнение в основном приурочено к нижней части разреза, к разломам и к участкам развития меланократовых разностей плахиогранитов. Многообразие факторов обусловило неравномерное распределение ожелезненных разностей каолинов, которые имеют пятнистую окраску.

С образованиями этой зоны связаны промышленные залежи первичных каолинов. Каолиновая зона на изучаемой площади имеет много меньшее площадное распространение по сравнению с породами промежуточной зоны. Каолин сохранился от размыва только в пониженных частях рельефа материнских пород и образует на месторождении 18 различных по величине и мощности самостоятельных залежей.

Максимальные мощности пород каолиновой зоны, образующие основную залежь, приурочены к крупнозернистым породам второй фазы крыккудукского интрузивного комплекса, разбитых густой системой перпендикулярно пересекающихся дизъюнктивных нарушений северо-восточного и северо-западного направлений. Мощность каолинов в зоне изменяется от 1,1 до 65,3 м.

Химический состав каолинов этой зоны, развитых по различным породам, приведен в таблице. Из приведенных данных видно, что в природном виде каолины, развитые по диоритовым разностям пород, по сравнению с каолинами, образовавшимися по плахиогранитам, отличаются более низким содержанием кремнезема и повышенным — глинозема. Это объясняется большей основностью диоритов по сравнению с плахиогранитами. Гранулярный состав пород каолиновой зоны также зависит от состава материнских пород. По кварцевым диоритам и плахиогранитам развиты более крупнозернистые разности, в песчаной основе которых преобладают фракции 1—5 мм. Глинистая и песчаная фракции содержатся в них примерно в равных количествах.

### Качественная характеристика каолинов

Каолины Алексеевского месторождения образовались по двум разностям пород — по гранитоидам и диоритовым породам. С гранитоидными разностями пород связано образование каолинов наибольшей мощности, тогда как на диоритовых породах образуются каолины значительно меньшей мощности. На гранитоидных породах получили максимальное распространение высококачественные каолины, тогда как на породах среднего состава содержание высококачественных каолинов снижается.

В преобладающей массе каолинов основной залежи, образовавшихся по плагиогранитам, калишпатизированным плагиогранитам и кварцевым диоритам, имеются каолины, также образовавшиеся по диоритовым разностям. Такие разности каолинов встречаются спорадически в виде ксенолитов.

Детально разведенная площадь основной залежи составляет 124,3 га. Продуктивная толща залегает в виде покрова, в плане контур кондиционных каолинов неправильной формы, с неровными краями. Кровля их в разрезе имеет ровную поверхность, подошла полезной толщи неровная, но в разрезе полезная толща пластиообразной формы, выклинивающаяся к периферии залежи. Мощность кондиционных каолинов на детально разведенном участке в целом по залежи колеблется от 19,5 до 65,3 м, наибольшие мощности наблюдаются в северо-восточной части залежи, а наименьшие — в юго-западной. Другие залежи имеют преимущественно линзовидную форму.

Одним из основных требований, предъявляемых к месторождению, является выход глинистой составляющей (фракция — 56 мкм). Минимальный выход для нее установлен — 40 %.

По этому показателю все каолиновые залежи на Алексеевском месторождении удовлетворяют требованиям кондитий, а содержание глинистой составляющей в каолинах, образовавшихся по плагиогранитам и их фациальным разновидностям, изменяется в пределах 5 и реже 10—15 % и составляет обычно 48—60 %.

Для обогащенного каолина основными лимитирующими показателями являются красящие окислы железа и титана. По содержанию окиси титана каолины всех залежей являются выдержаным сырьем, а  $TiO_2$  находится в пределах, значительно ниже допустимых (0,8 %), составляя обычно 0,4—0,6 %. Содержание окиси железа в обогащенных каолинах непостоянное и изменяется в широких пределах (0,2—2,0 %).

Данные термического, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического, люминесцентно-микроскопического анализов образцов глин указывают, что основу обогащенного каолина составляет каолинит с примесью гидрослюд (5—20 %, а в отдельных случаях до 40 %). В качестве примеси иногда присутствует тонкодисперсный кварц (3—5, реже 10—20 %) и изредка бёмыт. В нижней части каолиновой зоны в отдельных случаях присутствует в незначительных количествах (до 10 %) монтмориллонит.

Выход обогащенного каолина из каолина-сырца, по данным лабораторных испытаний, в среднем составляет 55 %; в отдельных пробах или слоях мощностью 1—2, реже 5—10, а иногда до 25 м содержание его увеличивается до 97,8 %, по отдельным же небольшим пробам — уменьшается до 33 %. Каолины с содержанием глинистой фракции 48—60 % развиты по гранитоидным разностям пород (плагиогранитам, калишпатизированным плагиогранитам и кварцевым диоритам), они имеют сплошное площадное распространение в пределах разведанных залежей и занимают основ-

ную массу. Каолины с повышенным выходом глинистой фракции образовались по диоритовым разностям пород.

В целом по месторождению химический состав обогащенного каолина характеризуется высокими показателями. В 87% опробованной мощности полезного ископаемого содержится свыше 39% суммы глинозема и окиси титана. Проведенные химические анализы (скв. 1135, 1315, 1047 и 555) показали присутствие в них свободного глинозема в пределах от 1,45 до 6,14%, составляя в среднем 2—4%. Исследования объединенных проб в УФ АН СССР отмечают незначительное количество бёмита.

Содержание окиси титана, как правило, не превышает 0,8%, составляя в среднем 0,5—0,55%. Содержание окиси железа изменяется от 0,2—0,3 до 1,5, реже до 2% и является основным лимитирующим показателем при отнесении той или иной разновидности обогащенного каолина к выделенным группам сырья. Однако в целом на месторождении преобладают (75%) каолины с низким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 0,8%), в том числе 48% с содержанием его до 0,5%.

Минералого-структурные исследования показывают, что ожелезнение в каолинах встречается в трех видах: 1)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  входит в кристаллическую решетку гидрослюд, образовавшихся по биотиту (потенциальная ожелезненность каолинов); 2) гидрослюды как сорбенты удерживают гидрослюдь железа; 3) гидроокислы железа находятся на каолинах в виде налетов.

Эти исследования подтверждаются химическими анализами, в результате которых установлена прямая зависимость содержаний гидроокислов железа от гидрослюд. Содержания щелочей ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) в среднем составляет 2% и они связаны с гидрослюдами, между которыми установлена также прямая зависимость.

Содержание  $\text{MgO}$  изменяется от следов до 0,2%, составляя в среднем 0,03% и только по двум пробам — 0,41 и 0,52%. Содержание  $\text{CaO}$  в основном колеблется от 0,1 до 0,3%, изредка превышая 0,8% за контуром подсчета запасов.

В обогащенном каолине фракций  $<0,001 \text{ мм}$  в среднем содержится 45%; фракций  $0,005—0,001 \text{ мм}$  — 35%; фракций  $0,02—0,05 \text{ мм}$  — 13,3—15%. Остальные 10—15% приходятся на фракции  $> 0,02 \text{ мм}$ . Частицы  $> 5 \text{ мкм}$  — 14,5—29,1%,  $< 5 \text{ мкм}$  — 70,9—86,3%.

Более 90% каолинов удовлетворяют требованиям высшего и первого сортов для бумажной промышленности, а 68% — первого и второго сортов для тонкокерамической промышленности.

Таким образом, Алексеевское месторождение — первое крупное уникальное по качеству месторождение каолина на востоке нашей страны — сможет обеспечить потребности предприятий бумажной, керамической, фарфоровой и других отраслей промышленности в районах Урала, Сибири и Казахстана.

# МУГОДЖАРЫ — НОВАЯ СЫРЬЕВАЯ БАЗА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ КАОЛИНОВ

А. И. Евсеев, В. А. Зотов, В. А. Лобанчук, В. Н. Хребтенко

Проявления первичных каолинов в Мугоджах известны с 30-х годов, однако изучение их было начато только в 1969 г. В прошедший короткий период выявлено несколько месторождений и зарегистрировано более 300 проявлений первичных каолинов, приуроченных в основном к триас-юрской коре выветривания, развитой на поверхности палеозойских пород и докембрийских гнейсов. Наиболее изученными среди них являются месторождения Союзное и Кошенсайское, расположенные в северной части Мугоджар (фиг. 1).

Месторождение Союзное приурочено к площадной коре выветривания северной части Тикбутакского массива микроклиновых, аляскитовых гранитов и гранитоидов, вытянутого в меридиональном направлении и имеющего общую площадь около  $250 \text{ км}^2$ .

Мощность каолинового профиля колеблется от 1 до 60 м. В вертикальном разрезе наблюдается обычная зональность сверху вниз: собственно каолины, зона гидрослюд и зона дресвы.

Каолиновая толща на большей части площади распространения перекрыта суглинисто-глинистым чехлом верхнеплиоцен-четвертичного возраста и лишь на небольших участках каолины выходят на дневную поверхность. Мощность покрывающих пород колеблется от десятков сантиметров до 30 м.

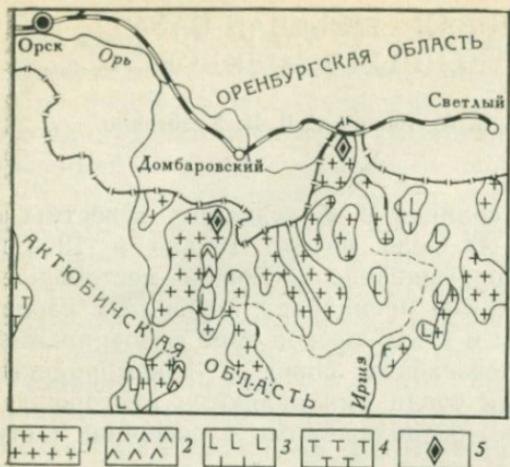
Месторождение Союзное к 1973 г. опрошковано на площади до  $35 \text{ км}^2$ , оно вытянуто субмеридионально к югу от станции Соузная на 10 км, при средней ширине 3,5 км. На флангах каолиновые залежи пока остаются неоконтуренными (фиг. 2).

В северной части опрошкованной площади удалось выделить два блока первичных каолинов, соответствующих требованиям промышленных кондиций для тонкой керамики. Однако для месторождения характерно наличие сырья с повышенной титанистостью, особенно во втором блоке.

Результаты предварительных исследований указывают на возможность использования обогащенных каолинов месторождения Соузного в бумажной, кабельной, резиновой, парфюмерной, шампунной и абразивной промышленности.

Учитывая имеющиеся данные, перспективные запасы каолина-сырца на всей опрошкованной площади месторождения Соузного ( $35 \text{ км}^2$ ) оцениваются в 500—600 млн т. В настоящее время поисково-разведочные работы на месторождении продолжаются.

Кошенсайское месторождение каолинов расположено в 18—20 км к югу от ст. Домбаровская, ж. д. ветки Орск — Рудный клад.

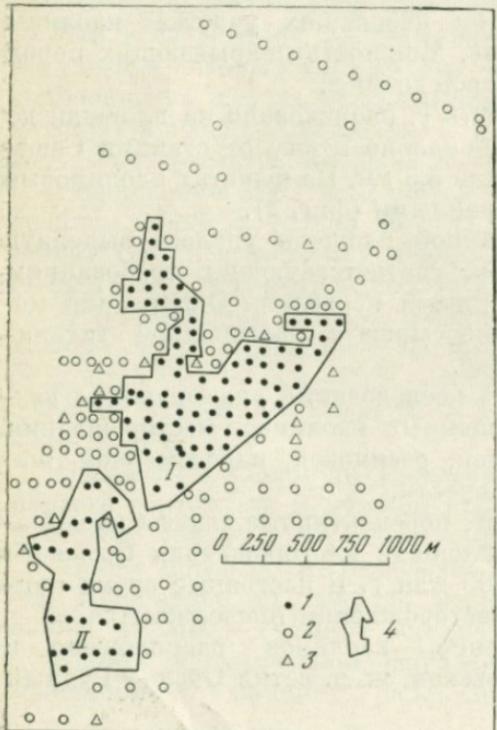


Фиг. 1. Схема распространения интрузивных пород Северных Мугоджар с корой выветривания каолинового состава

- 1 — гранитоиды;
- 2 — диориты и кварцевые диориты;
- 3 — габбро;
- 4 — гипербазиты;
- 5 — месторождения

Месторождение приурочено к коре выветривания Кошенсайского гранитного массива, занимающего обширную площадь на севере Актюбинской области.

Описанная по сети  $400 \times 800$  и частично  $200 \times 400$  м площадь развития каолинов составляет около  $15 \text{ км}^2$ . По данным поисковых маршрутов и одиночных скважин, каолины продолжаются к югу еще на 6—7 км при ширине полосы до 3 км. Из 828



Фиг. 2. План расположения выработок и контуры кондиционных каолинов для тонкой керамики

- 1 — скважины, вскрывшие кондиционные для тонкой керамики каолины;
- 2 — скважины, вскрывшие каолины;
- 3 — скважины, не вскрывшие каолины;
- 4 — контур предварительно разведенных промышленных каолинов;
- I и II — номера подсчетных блоков каолинов для тонкой керамики

проанализированных проб каолина этого месторождения в 218 (26,3%) содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1\%$ , в 164 пробах (19,1%) — до 1,5% и 446 проб (54,6%) содержат  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1,5\%$ . В 354 пробах (40,3%) содержание  $\text{TiO}_2$  не превышает 0,5%. Выход отмученного каолина (фракция 0,056 мм) колеблется от 29,52 до 96,08% и в среднем составляет 56,7%. Песчаного остатка в большинстве проб содержится менее 45%. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обогащенном каолине в среднем по 828 пробам составляет 27,81%, причем около половины проб содержит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  35% и более. Содержание  $\text{CaO}$  почти во всем испытанным пробам  $< 0,8\%$ .

При температуре обжига 1250° С около третьей части испытанных проб спеклись до водопоглощения черепка в пределах 2%.

При обжиге (1350° С) спеклись все пробы, в большинстве своем до водопоглощения черепка  $< 2\%$ .

Огнеупорность всех испытанных проб обогащенного каолина отвечает требованиям ГОСТ по высшему сорту (175° С и выше).

Приведенные данные указывают, что каолины Кошенсайского месторождения могут представлять интерес для керамической и огнеупорной промышленности.

Необходимо отметить, что приведенные результаты анализов характеризуют каолины северной части месторождения. К югу качество каолинов улучшается, что подтверждается данными по отдельным пробам. На опиcкованной части запасы каолинов по категории С<sub>2</sub> оцениваются в 150 млн т, при средней мощности их 16,5 м и вскрыше 3,5 м. Кроме того, к югу от опиcкованной площади запасы каолинов по прогнозным категориям оцениваются в 300—500 млн т.

Кошенсайское месторождение имеет благопрятные географо-экономические, горнотехнические и гидрогеологические условия эксплуатации.

Все приведенные данные позволяют считать Мугоджары весьма перспективным регионом для поисков высококачественных каолинов.

## КАОЛИНЫ ОРЕНБУРГСКОГО УРАЛА

А. П. Степанов, Л. Ф. Герасименко

На территории Оренбургской области известны два генетических типа каолинов: каолины остаточные, связанные с корой выветривания кислых пород, и каолины переотложенные, приуроченные к континентальным терригенным осадкам мезо-кайнозоя. Между этими двумя типами существует тесная генетическая связь, однако каждому типу присущи свои характерные закономерности образования, размещения и сохранности месторождений.

Изучением каолинитовых кор выветривания и каолиновых глин Оренбургского Урала в разное время занимались А. А. Петренко (1932), В. П. Петров (1948), В. А. Гуцаки (1963), В. В. Гудошников (Гуцаки, Гудошников, 1969).

Остаточные каолины широко развиты на востоке области в пределах Магнитогорского мегасинклиория, Восточно-Уральского и Зауральского поднятий, где известно около 50 месторождений и проявлений первичных каолинов.

Большинство разведанных месторождений и проявлений расположаются в Восточно-Уральском поднятии, где широко развиты кислые интрузивные и эфузивные породы (граниты, гранодиориты, плагиограниты, гранито-гнейсы, липариты). Тела гранитов, как правило, занимают центральную часть антиклинальных структур второго и третьего порядков.

В зависимости от структурного положения гранитных массивов и их возраста в Орском Зауралье выделяются несколько гранитных формаций. Более древние из них (позднедокембрийско-кембрийская и средне-верхнедевонская формации) локализуются в пределах Магнитогорского прогиба, более молодые гранитные интрузии (верхнетурнейско-нижневизейская и верхнепалеозойская формации) расположены в пределах Восточно-Уральского поднятия.

Характерной особенностью верхнепалеозойской формации, в отличие от других, является преобладание микроклиновых гранитов и широкое развитие калиевого метасоматоза.

Наиболее низкие содержания окислов железа и титана (соответственно 2,0 и 0,2%) при повышенном содержании щелочей ( $K_2O$  — 4,5%;  $Na_2O$  — 3,5%) характерны для верхнепалеозойских гранитов Восточно-Уральского поднятия. Гранитоиды Магнитогорского прогиба и большинство массивов Зауральского поднятия имеют гораздо более высокие содержания красящих окислов и содержат заметно меньше окиси калия по сравнению с окисью натрия.

В настоящее время в Орском Зауралье имеются несколько разведанных месторождений первичных каолинов: Теренсайское, Киембаевское, Домбаровское и Архангельское.

Теренсайское месторождение расположено в пределах Восточно-Уральского поднятия, к поясу микроклиновых гранитов которого, по мнению Б. Ф. Горбачева, приурочены все месторождения наиболее качественных каолинов Урала. Месторождение сложено несколькими залежами каолинов белого и серовато-белого цветов, которые образовались за счет выветривания микроклиновых и двуслюдянных гранитов и гранито-гнейсов Жулмансайского массива, являющегося сателлитом крупной Адамовской гранитной интрузии.

Теренсайские каолины в обогащенном виде характеризуются следующим химическим составом (в среднем):  $Al_2O_3$  — 32% (обычно 29—35%);  $Fe_2O_3$  — 1,55% (около 25% проб имеют содер-

жение окиси железа <1%);  $TiO_2$ —0,35%;  $K_2O$ —3,7%;  $Na_2O$ —0,4%. Повышенное содержание окиси калия объясняется наличием в продуктивной толще серицита и гидромусковита (18,2—27,4%). Для каолина-сырца характерно наличие микроклина в количестве от 3,5 до 5,3%, а в песчаной фракции сумма окислов щелочей ( $K_2O+Na_2O$ ) обычно превышает 5—6% при явном (4—10 раз) преобладании калия над натрием.

Каолин Теренсайского месторождения относится к грубодисперсному сырью, выход полезного компонента после мокрого обогащения составляет 50%. По данным предварительной разведки запасы месторождения оцениваются в 8—9 млн т. Из них менее 20% запасов отвечают требованиям промышленности к каолинам для тонкой керамики. В связи с ограниченными запасами и небольшим количеством каолинов высоких сортов Теренсайское месторождение по заключению Госплана РСФСР не представляет в настоящее время промышленного интереса.

Килембаевское месторождение приурочено к Акжарскому (II) массиву гранодиоритов и располагается, как и Теренсайское, на площади Восточно-Уральского поднятия. Химический состав обогащенных белых и желто-белых каолинов следующий:  $Al_2O_3$ —27—30,6%;  $Fe_2O_3$ —1,5—4,0%;  $TiO_2$ —0,6—0,7%; белизна—80—86%. Черепок после обжига, как правило, имеет серые тона и мушку. Авторские запасы каолинов Килембаевского месторождения 6,7 млн т.

Домбаровское и Архангельское месторождения связаны с корой выветривания Домбаровского массива гранитоидов, расположенного в пределах Магнитогорского прогиба. Для гранитов, гранитогнейсов, аplitовидных гранитов, гранодиоритов и кварцевых диоритов этой структуры характерно повышенное содержание магнетита и титаномагнетита, что отрицательно сказывается на химическом составе и белизне каолинов. В необогащенном виде они содержат от 1,38 до 2,86% окиси железа, в обогащенном—в среднем 2,3%. Запасы каолинов Домбаровского и Архангельского месторождений составляют соответственно 24 и 21 млн т. Месторождения полностью не оконтурены и суммарные их запасы, видимо, могут быть увеличены до 80—100 млн т. В естественном виде каолины этих месторождений пригодны для производства полукислых огнеупорных изделий с цветным черепком, а обогащенные каолины—для шамотных изделий.

Таким образом, вследствие невысокого качества сырья разведанные месторождения каолинов не могут быть рекомендованы к эксплуатации в настоящее время.

Вместе с тем геологические предпосылки для выявления месторождений качественных каолинов на восточном склоне Оренбургского Урала имеются.

Коры выветривания здесь, как указывалось ранее, широко развиты; известны многочисленные проявления каолина, часть из которых приурочена к массивам лейкократовых гранитов, наибо-

лее благоприятных для формирования высококачественного каолинового сырья.

Прогнозная оценка Оренбургского Урала, выполненная с учетом всех факторов, обусловливающих формирование, локализацию и сохранность месторождений каолинов, позволила выделить несколько перспективных площадей. Это площади Верхне- и Средне-Ушкатинского, Кошенсайского, Джарбутакского, Котансинского и других гранитных массивов. К настоящему времени поисками охвачены лишь массивы по р. Ушката, тяготеющие к ж. д. ст. Профинтерн.

Кошенсайский массив сложен гравным образом, средне- и крупнозернистыми гранитами с явно выраженной порфировой структурой. Кора выветривания по этим гранитам имеет площадное развитие и, по данным отдельных скважин, достигает 60 м. Хорошо развита, по имеющимся данным, каолинитовая зона профиля выветривания, мощность которой около 18 м. Химический состав каолинов по результатам анализа 9 проб из двух скважин:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 16,7—33,5%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,44—1,27 (обычно менее 0,8%);  $\text{TiO}_2$  — 0,01—0,2%.

На гранитных массивах, располагающихся в среднем и верхнем течении р. Ушката, на границе с Актюбинской областью, площадная кора выветривания сочетается с линейной. Мощность коры изменяется в пределах от нескольких до 40 м и наибольших значений достигает на контактах различных разновидностей гранитов или последних с вмещающими породами.

Специализированные поисковые работы, выполненные на этих массивах, привели к следующим результатам.

В северной части Верхне-Ушкатинского массива, сложенного двуслюдянymi и биотитовыми гранитами, а также плагиогранитами, обнаружены разобщенные залежи каолинов, площадь выхода каждого из которых не превышает  $1000 \times 300$ ,  $1000 \times 400$  м при средней мощности около 20 м. Зона каолинитов имеет мощность 0,5—20,7 м и в среднем равна 8—10 м. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по большинству проб составляет 0,8—1,2%;  $\text{TiO}_2$  — 0,18—1,16%, обычно 0,3—0,5%; белизна — 81—83%. Запасы отдельных залежей, выявленных к настоящему времени, ограничены и не превышают по предварительным подсчетам 5—6 млн т.

Среди пород, слагающих Средне-Ушкатинский массив, выделяются гнейсо-граниты, средне- и мелкозернистые биотитовые, лейкократовые мусковитовые граниты. Почти повсеместно на этих породах развита кора выветривания; преобладает кора линейная, образовавшаяся чаще всего по мелкозернистым лейкократовым гранитам, залегающим на контакте между биотитовыми гранитами и гнейсо-гранитами и представляющим собой вытянутые в субмеридиональном направлении дайкообразные тела. Кроме того, отмечается приуроченность светлых каолинов к контактам гранитов разного состава и структуры или же гранитов и кварц-серийт-хлоритовых сланцев. Мощность каолинов колеблется от 8 до 28 м.

Качество их по макроскопическому описанию аналогично качеству сырья Верхне-Ушкатинского массива.

Совершенно не изучен состав коры в пределах Котансинского гранитного массива, на котором вблизи одноименного поселка, к югу и юго-востоку от последнего известны выходы белых каолинов. На всех упомянутых выше массивах разведочные работы необходимо продолжить.

Заслуживает внимания также Джарбутакский гранитный массив, где в отдельных точках скважинами шнекового бурения вскрыты каолины мощностью до 30—40 м. Массив располагается в благоприятной структуре — Восточно-Уральском поднятии; сложен он преимущественно лейкократовыми гранитами.

В последнее время появились определенные предпосылки для обнаружения месторождений полевошпатового сырья.

При геологической съемке в 1972 г. на Акжарском гранитном массиве В. Л. Черкасов на площади около 0,5 км<sup>2</sup> обнаружил высыпки дезинтегрированных гранитов с многочисленными обломками крупных (от 5 до 30 мм) кристаллов калиевого полевого шпата.

Мощность зоны дезинтеграции составляет, по данным поисковых шурфов, 3—6 м. Кроме того, дезинтегрированные граниты вскрывались ранее также несколькими шнековыми скважинами в центральной части массива, что позволяет считать перспективной значительную площадь в 12 км<sup>2</sup>, занимаемых массивом, сложенным лейкократовыми порфировидными гранитами.

Из нескольких шурfov были отобраны пробы, из которых путем отмыки выделены кристаллы полевых шпатов. Выход концентрата последних составляет более 20%. Калиевый полевой шпат (ортоклаз) содержит, наряду с другими минералами, микропойкилитовые вrostки роговой обманки и биотита. Химический анализ концентрата по шести пробам показал содержание CaO + MgO — 1,05%; K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O — 13,4%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeO + TiO<sub>2</sub> — 1,11%, в том числе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,59%. По содержанию красящих окислов концентрат не удовлетворяет требованиям промышленности на полевошпатовое сырье, несмотря на высокое содержание щелочей. Предполагается провести оценку Акжарского массива на высококалиевое полевошпатовое сырье, изучив более удаленные от контакта с вмещающими породами участки.

Месторождения осадочных каолинов в пределах Оренбургской области связаны с терригенными континентальными кварцево-каолинитовыми осадками среднеурского и верхнеолигоцен-нижнемиоценового времени. Накопление среднеурских осадков происходило в пределах Орской депрессии, расположенной в южной части Магнитогорского прогиба, которая в среднеурское время унаследованно прогибалась, и в Прикаспийской впадине, северная часть которой находится в Оренбургской области.

Осадки верхнеолигоцен-нижнемиоценового возраста в пределах Орского Урала развиты в Орской и Аккермановской депрессиях,

в Орском Зауралье — в Жете-Кольской и Теренсайской эрозионно-тектонических депрессиях.

Промышленные месторождения огнеупорных и тугоплавких глин на территории Оренбургской области связаны с отложениями верхнего олигоцена — нижнего миоцена. К ним относится собственно Кумакское месторождение глин, которое эксплуатируется Орско-Халиловским металлургическим комбинатом. Глины используются как огнеупорный материал.

Глины Биш-Обинского участка, прилегающего непосредственно к Кумакскому месторождению, аналогичны по качеству кумакским глинам и пригодны для использования в огнеупорной и керамической отраслях промышленности — для изготовления полови и облицовочной плитки, кислотоупорного и облицовочного кирпича. Запасы глин Кумакского месторождения и Биш-Обинского участка по сумме категорий А, В и С<sub>1</sub> составляют соответственно 30 и 17 млн т.

Глины типа кумакских широко развиты и залегают близко к поверхности в районе совхоза Красный чабан (в среднем течении р. Мендыбай). Мощность их здесь равна примерно 10 м.

Юрские осадки в пределах Орского Урала и в Прикаспийской впадине по ряду причин — низкого и весьма невыдержанного качества и мощности — не могут считаться перспективными.

### Литература

- Гуцаки В. А. Кора выветривания Орского Зауралья. В сб. «Кора выветривания», вып. 5. М., Изд-во АН СССР, 1963.  
Гуцаки В. А., Гудошников В. В. История формирования и минералогический состав кор выветривания Орского Урала и Зауралья. В сб. «Коры выветривания Урала». Саратов, 1969.  
Петренко А. А. Геология северо-восточной части Орского района (восточный склон Южного Урала). — Труды ГГРУ НКТП СССР, 1932, вып. 250.  
Петров В. П. Геолого-минералогические исследования уральских белых глин и некоторые выводы по минералогии и генезису глин вообще. — Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1948, вып. 95.

### УКРАИНСКАЯ КАОЛИНОВАЯ ПРОВИНЦИЯ

К. Г. Дубяга, В. Ю. Кондрачук, Э. В. Мельничук, И. Н. Ремизов,  
Ю. А. Русько, В. И. Сивоконь, Л. С. Сонкин

На территории Украинского щита геологосъемочными и поисково-разведочными работами зарегистрировано более 1000 месторождений и проявлений каолина различного масштаба (Гинзбург, 1912; Клюшников и др., 1945).

Подавляющее большинство ученых месторождений и выявленных балансовых и геологических запасов каолинов на территории Украинской каолиновой провинции приходится на долю первичных каолинов (карта). При этом основные запасы содержатся в нескольких крупнейших месторождениях (Глуховецком, Просяновском, Белая Белка и др.)

### Первичные каолины как составная часть коры выветривания

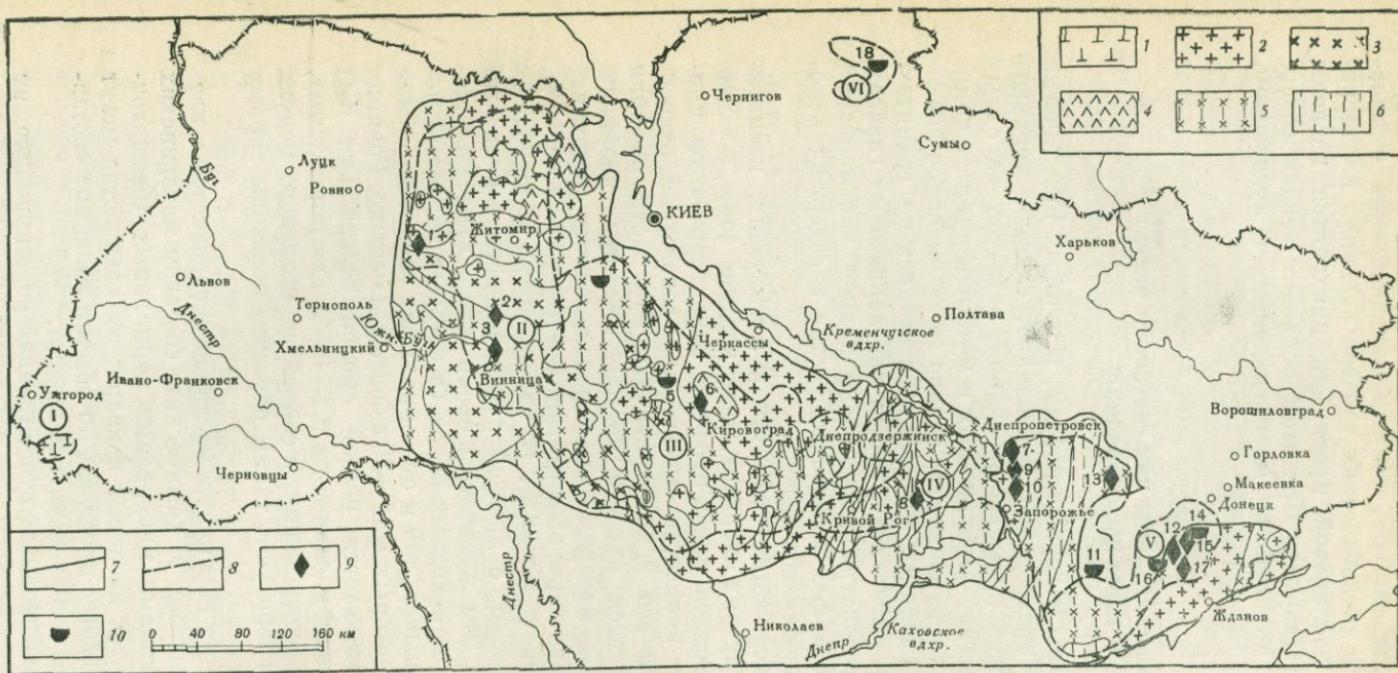
Первичные каолины — горные породы, в которых практически все алюмосиликаты превращены в каолинит, слагают верхнюю зону среднемезозойской коры выветривания, развитой на самых разнообразных по составу изверженных и метаморфических комплексах докембрийского фундамента; однако промышленное значение имеют лишь те каолины, которые образовались на гранитах, аplitах, пегматитах, мигматитах, биотит-плагиоклазовых гнейсах. Верхняя часть коры выветривания в зоне полной каолинизации таких пород имеет кварц-каолинитовый состав и содержит некоторое количество гидроокислов железа.

На микроклинсодержащих гранитах и мигматитах, пегматитах, и в некоторых случаях сиенитах, низы верхней зоны, а также верхняя часть переходной зоны профиля характеризуются присутствием заметных количеств микроклина вследствие относительной устойчивости его к выветриванию. Эта часть профиля выветривания выделяется нами в подзону щелочных каолинов.

Содержание  $K_2O$  в материнских породах обычно составляет 3—4%, в нижней части коры выветривания в дресве — до 6—7%, а в щелочных каолинах — 4—6%. В то же время в щелочных каолинах по сравнению с дресвой резко возрастает калиевый модуль ( $K_2O : Na_2O$ ). Эти параметры очень четко отличают щелочные каолины как от исходных пород (в которых калиевый модуль в 10—15 раз меньше), так и от нормальных каолинов, общая средняя щелочность которых в 15—20 и более раз меньше. Граница последних обычно отбивается резкой сменой содержания  $K_2O$  с 1,5—2% для щелочных каолинов на 0,3—0,5% для нормальных. Резкие изменения в содержании щелочей и калиевого модуля в породах коры характеризуют, таким образом, переходы горных пород в новые образования.

Вещественный состав первичных каолинов определяется в первую очередь минеральным и химическим составом материнских пород. Породообразующими минералами нормальных (бесщелочных) каолинов являются каолинит и кварц; их количества могут колебаться в значительных пределах, но обычно каолинит составляет 55—60%, а кварц — 40—45% веса породы.

В составе щелочных каолинов существенная роль принадлежит микроклину и микроклин-перитту (от первых до 50—60%, обычно



Карта главнейших месторождений первичных и вторичных каолинов Украины

- 1 — липаритовые туфы;
- 2 — граниты екатериновские, житомирские, днепровские, преимущественно микроклин-плагиоклазового состава;
- 3 — граниты чудново-бердичевские, кременчугские;
- 4 — габбро, лабradorиты, габбро-монцониты;
- 5 — мигматиты и гнейсы, в основном биотит-плагиоклазового состава;

- 6 — метабазиты и породы же-лезорудных формаций;
- 7 — граница Украинского кри-сталического щита;
- 8 — границы каолиновых суб-провинций (I — Закарпат-ская; II — Северо-Запад-ная; III — Центральная; IV — Приднепровская; V — Приазовская; VI — Глуховская);

- 9 — месторождения первич-ных каолинов;
  - 10 — месторождения вторич-ных каолинов.
- Главнейшие месторождения (цифры на карте):
- 1 — Дубровское;
  - 2 — Глуховецкое;
  - 3 — Мурбовское;
  - 4 — Писчиковское;
  - 5 — Новоселицкое;
  - 6 — Каменское;

- 7 — Синельниковское;
- 8 — Гуляй-Польское;
- 9 — Акимовское;
- 10 — Ново-Гайловское;
- 11 — Положское;
- 12 — Мануйльское;
- 13 — Просяновское;
- 14 — Владимирское;
- 15 — Белая Балка;
- 16 — Затишанское;
- 17 — Екатериновские;
- 18 — Глуховское

20—35%), а также слюдам (гидробиотит, гидромусковит); содержание последних весьма постепенно возрастает книзу (от 1—3 до 5—8% и даже 15—20% — для гнейсов).

Однако роль каолинита здесь несколько уменьшается: до 30—40%, против 55—60% в нормальных каолинах. В каолинах, образовавшихся по габбро, лабрадоритам и гнейсам, состоящих из основных плагиоклазов, амфиболов и широксенов, содержание каолинита возрастает до 90%. Нередко в таких каолинах устанавливается примесь галлуазита, монтмориллонита и гидрагиллита; в то же время они отличаются относительно высокими концентрациями титана и железа. Комплекс акцессорных минералов в первичных каолинах определяется составом материнских пород. Так, для каолинов Северо-Западной и Приднепровской субпровинций характерны монацит, циркон, ильменит, для Приазовской — циркон, пирохлор, рутил.

На вещественном составе первичных каолинов иногда существенно сказываются эпигенетические процессы, которые протекали в уже сформировавшейся каолиновой толще; здесь могут образоваться кальцит, сидерит, гипс, лимонит, в некоторых случаях — пирит и, возможно, опал.

Детальное изучение каолина Просяновского, Глуховецкого, Турбовского, Дубровского, Майдан-Вильского, Бело-Балковского и других месторождений показало, что каолинит заметно варьирует по своим структурным и морфологическим особенностям. Структурные особенности каолинита состоят прежде всего в степени упорядоченности или совершенства его кристаллической структуры. В общем в коре выветривания кислых пород неупорядоченный каолинит довольно редок, но наблюдаются заметные колебания степени совершенства структуры минерала, что имеет место даже в пределах одного месторождения и одного профиля выветривания. Так, в пределах Глуховецкого месторождения наиболее упорядоченной структурой характеризуется каолинит из каолина по пегматоидному граниту и биотит-плагиоклазовому гнейсу и наименьшей — по порфировидному граниту. При этом каолинит из верхней зоны обладает более совершенной структурой. Если каолинит Глуховецкого и Просяновского месторождений имеет в целом высокую степень упорядоченности, то каолинит из Майдан-Вильского месторождения обладает явно неупорядоченной структурой. Определено, что каолинит с несовершенной структурой имеет гораздо большее распространение в каолинах, образованных по основным кристаллическим породам, а также во вторичных каолинах.

Таким образом, представляется, что степень упорядоченности каолинита является важной для суждения о природе каолина (Русько, 1965).

Морфологические различия каолинита заключены в разной степени окристаллизованности индивидуальных кристаллитов, их облике, статистическом распределении частиц по форме и т. д.

Количественная оценка морфологии частиц каолинита была осуществлена с помощью выведенного геометрического критерия — показателя формы, на основании измерения главных параметров кристаллов представительных образцов на электронно-микроскопических снимках. Оказалось, что среднее значение показателя формы частиц каолинита  $< 1 \text{ мкм}$  различно для каолинов, образовавшихся по разным породам. Так, например, у глуховецкого каолина оно составляет для каолинита по биотит-плагиоклазовому гнейсу — 12—14,9; по чудново-бердичевскому граниту — 13,5—20; по пегматоидному граниту 13,6—20,4; по порфировидному граниту — 28,1—44,4.

Выявлена определенная зависимость между формой частиц и структурно-механическими свойствами каолиновых паст, такими как эластичность, пластичность, развитие деформаций и др. (Русько, Комская, 1966).

### Вторичные каолины и их распространение

Вторичные или переотложенные каолины, избавившиеся в процессе водного переноса от значительной части или, реже, всех зерен устойчивых к выветриванию неглинистых минералов, являются одним из важнейших компонентов континентальных осадочных толщ. Они образуют пространственно протяженные и линзовидные пластовые залежи, приуроченные к склонам щита, а также к тектоническим депрессиям или понижениям древнего послераннемезозойского погребенного рельефа, в которых они ассоциируют с буроугольными отложениями или образуют самостоятельные скопления. Мощность их колеблется от долей метра до 15—18 м, длина залежей — от десятков метров до первых десятков километров.

На Украинском щите и его склонах месторождения вторичных каолинов приурочены к меловой, палеогеновой и четвертичной системам (таблица).

Как видно из приведенных данных, главные эпохи переотложения каолинового материала — миоцен и, в меньшей мере, — эоцен. Это, видимо, было обусловлено интенсивным поднятием территории щита и ее осушением в первой половине миоцена, сопровождавшимся также денудацией относительно тонкого покрова палеогеновых отложений и последующим мощным размывом обнажившейся коры выветривания.

Важнейшими районами накопления вторичных каолинов являются: 1) центральная часть Украинского кристаллического щита с месторождениями алт-альбского возраста в Черкасской области и бучакского в Киевской; 2) левобережная часть щита с каолинами в бучакской свите; 3) северная окраина Приазовского массива в Запорожской и Донецкой областях с залежами в полтавской серии.

## Распределение каолиновых месторождений по возрасту

Система	Отдел	Число месторождений	Ученные запасы (округленно)	
			млн т	%
Четвертичная	Плейстоцен	6	3 102	0,6
	Плиоцен	1	570	0,1
Неогеновая	Миоцен	20	207 825	37,6
	Олигоцен	—	—	—
Палеогеновая	Эоцен	5	245 200	43,8
	Палеоцен	—	—	—
Меловая	верхний	—	—	—
	нижний	3	100 188	17,9
Всего		35	556 885	100,0

Вторичные каолины сложены почти нацело каолинитом и лишь изредка в их состав входит небольшая примесь галлуазита; иногда в них наблюдается значительный избыток глинозема за счет присадки гидрагиллита.

### Месторождения Украинской каолиновой провинции

Украинскую каолиновую провинцию представляется возможным разделить на четыре субпровинции — Северо-Западную, Центральную, Приднепровскую и Приазовскую.

1. Северо-Западная (Волынь-Подольская) субпровинция расположена в пределах центральной, наиболее возвышенной части Волынь-Подольской морфоструктурной области и ее северо-западного, северо- и юго-восточного склонов, в основном на территории Новоград-Волынского и Винницкого блоков Украинского щита (Житомирская, Винницкая и, частично, Хмельницкая области). Ее особенностью является преимущественное залегание коры выветривания непосредственно под неогеновыми или четвертичными отложениями; вторичные каолины на территории субпровинции распространены несравненно слабее, чем на других.

Наиболее крупными районами каолиновой добычи в этой субпровинции являются Турбовско-Глуховецкий и Дубровско-Хмелевский.

Турбовско-Глуховецкий — старейший в СССР район каолиновой добычи, занимающий площадь свыше 1000 км<sup>2</sup>, — находится в центральной части Винницкого блока. На его территории расположено свыше 10 крупных и средних месторождений первичного каолина с суммарными геологическими запасами свыше 1,5 млрд т,

из которых — Глуховецкое разрабатывается с 1901 г., Турбовское — с 1912 г., а Велико-Гадоминецкое, Чубинское и Гуриńskое — открыты в конце 60-х годов.

Контролируют расположение этих месторождений Глуховецкий и Синявский внутриблоковые разломы, выраженные в породах фундамента зонами интенсивной трещиноватости и катаракла, повышенной электропроводимостью и пористостью пород (Кондратчук, Сонкин, 1971). Так, в частности, пористость на участках месторождений в 5—10 раз выше, чем за их пределами. Все каолиновые месторождения района локализуются на определенных участках этих разломов и их сопряжений, в своеобразных «карманах» пород нарушенной плотности. Материнскими для каолинов породами являются гибридные образования подольского чарнокитового комплекса: чудново-бердичевские плагиограниты и мигматиты, а также, отчасти, различные гнейсы, калиевые порфировидные граниты и пегматиты. Для всех этих пород характерно непостоянство петрографического состава и повышенное содержание некоторых акцессорных минералов (монацита, циркона и др.). Вскрыша на большинстве месторождений сложена кайнозойскими, в основном — сарматскими и антропогеновыми отложениями мощностью 15—30 м.

Располагаясь в тектонически осложненных участках, каолиновые залежи района имеют чашеобразную, реже — близкую к пластовой, форму, характеризуются довольно резкими перепадами мощностей (от 4 до 70 м), сложной конфигурацией кровли и по-дошвы. На общем фоне залежей выделяются литологические разновидности каолина, сформированные на различных породах субстрата. Наиболее сильные колебания состава характерны для каолина, образованного по мигматитам, более выдержаный состав у каолина, возникшего по гранитам. В нижних частях залежей, развитых на породах, содержащих калиевый полевой шпат, местами фиксируются небольшие линзы щелочных каолинов (0,5—6,0 м), довольно часто в каолинитовой и нижних зонах коры отмечаются небольшие (до 3—4 м) тела пеликанитов.

Глуховецкое и Турбовское месторождения разрабатываются в настоящее время. Здесь добывается суммарно около 1 млн. т каолина-сырца в год; 90% этой продукции используется для нужд бумажной, 10% — керамической, шамотной и других отраслей промышленности, в том числе — кожевенно-галантерейной, единственным в СССР сырьем для которой является турбовский каолин, отличающийся высокой дисперсностью. Обогащенный каолин этих месторождений характеризуется несколько повышенным содержанием красящих окислов ( $TiO_2$  — 0,7—1,1%;  $Fe_2O_3$  — 0,5—0,9%), высокой белизной (85—90%) и большим выходом каолинового концентрата (50—70%).

Турбовско-Глуховецкий каолиноносный район является одним из наиболее перспективных на Украине для проведения поисково-

разведочных работ, что позволит сильно расширить минерально-сыревую базу действующих предприятий.

Дубровско-Хмелевский район площадью около 1500 км<sup>2</sup> тяготеет к западной части Новоград-Волынского блока. В районе развиты в основном щелочные каолины, перекрытые маломощной (до 10 м) толщей антропогеновых осадков. Каолины образованы за счет микроклинсодержащих гранитов и мигматитов кировоград-житомирского комплекса. Верхняя зона коры выветривания (нормальные каолины) на большей части территории отсутствует; в среднечетвертичное время она была размыта водами тающего ледника. Залежи каолинов связаны главным образом с площадной корой выветривания и имеют форму субгоризонтально залегающих, быстро выклинивающихся линз и пластов мощностью до 12 м. Для каолинов района характерно низкое содержание окиси титана (до 0,5%) и значительный выход кварц-полевошпатового концентрата (60 и более процентов). В Дубровско-Хмелевском районе установлено около 20 мелких каолиновых месторождений, девять из которых учтены государственным балансом: Дубровское — 10 млн. т, Хмелевское (Майдан-Вильское) — 3,3 млн. т и более мелкие — Купинское, Буртынское и ряд других.

Наиболее перспективным из них является Дубровское месторождение щелочных каолинов, сырье которого используется в изоляторной и фарфоровой промышленности. В Майдан-Вильской группе месторождений добываются нормальные каолины.

2. Центральная каолиновая субпровинция, расположенная в пределах главным образом северной части одноименной морфоструктурной области, на территории Черкасской, Кировоградской и, частично, Киевской областей, характеризуется достаточно широким распространением как первичных, так и залегающих в меловых и палеогеновых депрессиях вторичных каолинов. Первичные каолины, составляющие верхнюю зону коры выветривания, перекрыты обычно неогеновыми и четвертичными, реже палеогеновыми и нижнемеловыми отложениями; мощность залежей колеблется от первых метров до 15—20 м, однако достаточно крупные месторождения на данной территории пока не установлены.

Наибольшего внимания здесь заслуживают месторождения вторичных каолинов. Представляет интерес, в частности, обнаруженная за последние годы крупная Звенигородская депрессия, прослеженная в рельфе поверхности коры выветривания более чем на 100 км. К ней приурочен целый ряд месторождений вторичных каолинов нижнемелового возраста; только в районе г. Звенигородска на площади 20×30 км открыто пять крупных месторождений, на базе которых строится шамотно-обжиговый комбинат. Установленные запасы позволяют рассматривать эти месторождения в качестве весьма надежной минерально-сыревой базы огнеупорной промышленности на многие десятки лет.

Особое положение занимает Новоселицкое месторождение, которое является уникальным по качеству сырья: 70% запасов от-

носится к первому и особому сортам, в которых содержание свободного глинозема колеблется от десятых долей до 15—20%; содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на прокаленную массу достигает 72,8%, составляя в среднем 47,4%; содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,44—1,81%;  $\text{SiO}_2$  — 25,2—50%. Накопление каолинов этого, как и других месторождений группы, проходило в одном из древних озер системы Звенигородской депрессии за счет размыва первичных каолинов окружающих площадей, где, в частности, довольно широко развиты амфиболовые гнейсы. Основным минералом является каолинит, в качестве примеси присутствует гибсит. На Звенигородском месторождении под толщей каолинов обнаружена линза бокситовидных пород, содержащих до 20% свободного глинозема.

На основной части территории — в Кировоградской и Черкасской областях — широко распространены вторичные каолины, а в пределах Днепровского бороугольного района каолиновые глины; каолины и глины обычно подстилают угленосные отложения бучакского возраста (средний эоцен). Мощность вторичных каолинов в среднем 5 м, участками достигает 10—15 м, глубина залегания 20—40 м. Отдельные месторождения связаны с отложениями другого возраста (полтавской свиты неогена, нижнемеловыми и др.).

В рассматриваемой части щита широко развиты кировоградские порфировидные и другие калий-полевошпатовые разновидности гранитов, на которых нередко встречаются участки со средней и нижней зонами коры выветривания. Обе они, в особенности — средняя, во многих случаях могущая быть отнесенной к «щелочным» каолинам, и, частично, к зоне дезинтеграции, и представляют интерес как полевошпатовое сырье. Щелочные каолины залегают в ряде мест на кировоградских порфировидных гранитах (Рожнатовка и др.) и на чернокварцевых микроклиновых гранитах (Вершино-Каменка и др.).

Южная часть Центральной морфоструктурной области в отношении каолинов описана слабо, хотя здесь выявлено до сотни их проявлений.

3. Приднепровская субпровинция расположена в пределах Днепропетровской и Запорожской областей на территории к востоку от линии Кривой Рог — Кременчуг и к северо-западу от Коньско-Ялынской впадины.

Здесь выделяются два крупных района развития первичных каолинов: Просяновский площадью 750 км<sup>2</sup>, с геологическими запасами до 14 млрд т и Синельниковский площадью 1300 км<sup>2</sup>, с геологическими запасами до 30 млрд т. В обоих районах развита кора линейно-площадного и площадного типов. Кроме этих изученных разведочными работами районов, имеется ряд перспективных площадей к северо-западу от г. Никополя, к востоку и северо-западу от г. Пятихатки и к востоку от г. Кривого Рога, где первичные каолины развиты на бугско-днепровском, буковинском, ингулецком, кировоградском и других гранитных комплексах, занимающих площади от 100 до 1500 км<sup>2</sup>. На этих площадях установлено

несколько месторождений и проявлений первичного каолина с запасами от нескольких до 500 млн т, но вещественный состав их почти не изучен. Перспективной площадью является также Мокро-Московский гранитный массив, расположенный севернее Запорожья. Имеются основания предполагать здесь, как и на других прогнозных площадях в пределах развития микроклинсодержащих гранитов, наличие щелочных каолинов. Для каолиновых месторождений Приднепровской субпровинции характерны чрезвычайная пестрота исходных пород и значительная (15—50 м) мощность покрывающих пород, сложенных четвертичными и неогеновыми (сарматскими), а в депрессиях — палеогеновыми, отложениями.

Просяновская группа месторождений первичных каолинов имеет основное промышленное значение. Общие уже утвержденные здесь балансовые запасы — более 60 млн т, а выявленные перспективные запасы — 400 млн т. Залежи первичных каолинов развиты на петрографически сложном комплексе интрузивных и метаморфических пород, среди которых доминирующую роль играют мигматиты днепровско-токовского комплекса, затем биотит-плагиоклазовые гнейсы, пегматоидные и другие граниты, в меньшей мере — пегматиты, ампилиты, амфиболиты и др. Мощность первичных каолинов также подвержена значительным колебаниям в зависимости от степени размыта коры выветривания, состава материнских пород и развития в последних тектонической разуплотненности. Наиболее полно (50—60 м) кора выветривания выражена на участках, подвергшихся разломным дислокациям до начала процесса корообразования, а также удаленных от речных долин.

На участках, где в составе вскрыши участвуют красно-бурые глины и суглинки, верхняя часть каолиновой толщи примерно на 40—50% площади насыщена карбонатом кальция или гидроокислами железа, образуя горизонт инфильтрационных изменений. Характерной чертой отдельных залежей (Мало-Михайловка, Вершина, Западная Диброва) является развитие в нижних горизонтах полезной толщи щелочных каолинов мощностью 8—12 (до 27 м), содержащих 15—40% слабовыветрелого микроклина (подзола щелочных каолинов), за счет которого можно разведать и ввести в эксплуатацию крупные месторождения полевошпатового высококалиевого сырья (Сивоконь, 1969).

Качество каолинов Просяновского района высокое: среди каолинов СССР им нет равных по минимальному содержанию красящих окислов ( $Fe_2O_3$  — 0,2—0,5%;  $TiO_2$  — 0,1—0,4%), лимитирующих применение этого вида сырья в керамике. Недавно разведана Западно-Дибровская залежь с общими запасами 140 млн т, наиболее качественная часть которой развита на пегматоидных границах и пегматитах, содержит более 50% высшего и первого сорта сырья для керамики; содержание высоких сортов для бумажной промышленности достигает 70—80 и более процентов, некондиционные каолины составляют не более 3—5% общих запасов.

Просяновский каолиновый район в настоящее время является

основным поставщиком обогащенного каолина для керамики и бумаги, обеспечивая 38—40% союзной добычи.

Синельниковский каолиновый район по составу материнских пород также неоднороден. Здесь развиты преимущественно плагиограниты и гранодиориты, лишь в южной части — граниты днепровского, а к северо-востоку от Синельниково — житомирского типа. В связи с этим каолины района, хотя и отличаются высокой белизной, но, как правило, непригодны для керамики из-за высокого содержания  $TiO_2$ . Характерными аксессорными минералами являются титаноильменит, рутил и циркон. Наиболее перспективными является участок к северу от г. Славгорода, где вскрыты малотитанистые каолины на днепровских гранитах в приемлемых горнотехнических условиях.

На территории субпровинции развиты также вторичные каолины, тяготеющие главным образом к палеогеновым депрессиям, выполненным буруугольными отложениями эоцен и другими. В северо-восточной части территории описаны три месторождения: Акимовское (120 млн т), Раздоровское и Вишневецкое. Мощности залежей — в среднем 5—8 м (до 25 м), глубина залегания — 20—30 м (от 5 до 50 м), качество обычно невысокое: содержание  $Fe_2O_3$  — 1,0—3,5% (0,5—0,8);  $TiO_2$  — 0,5—2%. По данным геологической съемки, можно ожидать открытия крупных залежей на северном склоне Конско-Ялынской впадины, отделяющей основную часть щита от Приазовского массива.

4. Приазовская субпровинция расположена главным образом в северной части одноименной морфоструктурной области (на востоке Запорожской и юге Донецкой областей) и охватывает территорию Приазовского кристаллического массива и Конско-Ялынской впадины.

Особенностью субпровинции является высокое положение поверхности кристаллического массива, испытывавшего перманентное поднятие на протяжении кайнозоя, вследствие чего кора выветривания сохранилась на нем главным образом в присклоновой его части, обращенной в сторону впадины. От эрозии уцелели преимущественно глубокие части залежей первичных каолинов, приуроченные к зонам крупных разломов и, следовательно, к коре выветривания линейно-площадного типа. Две из таких зон связывают ряд месторождений (Мануиловка, Екатериновка, Белая Балка, Андреевка и др.).

Первичные каолины развиты на гранитах екатериновского типа, а также на разнообразных гнейсах, мигматитах, нефелиновых сиенитах. Каолины удовлетворительного качества развиты на мигматитах и гранитах. Запасы отдельных месторождений обычно не превышают 30 млн т. В верхнем горизонте инфильтрационных изменений часто существенную роль играют гипс, кальцит и сидерит; среди аксессориев отмечены ксенотит, широхлор, циркон, рутил, ильменит. Вскрыша обычно невелика, сложена четвертичными отложениями. Качество каолинов уступает просяновским ввиду

большой их ожелезненности, а местами и большей титанистости (особенно каолины на гнейсах). Поскольку каолиновая зона в районе частично или полностью размыта, на поверхность на значительных площадях выведены продукты переходной зоны, представленные в ряде случаев щелочными каолинами, мощность которых достигает местами 20 м.

Вторичные каолины субпровинции приурочены к песчаной толще полтавской свиты неогена и сосредоточены по периферии Конкско-Ялынской впадины и Ореховской депрессии. Наиболее изучено Положское месторождение, представляющее крупную пластовую залежь каолинов и огнеупорных глин общей мощностью 4—8 м, залегающую в полтавских песках и прослеженную на расстояние до 30 км вдоль долины р. Конки. Глубина залегания каолинов — от 15—20 до 50—70 м. Залежь подстилается теми же песками, ниже которых следуют олигоценовые глины. Вторичные каолины обычно содержат 30—35%  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  и 0,8—2,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Общие утвержденные запасы каолинов и глин по месторождению превышают 55 млн т, кроме того, имеются перспективные запасы — более 100 млн т. Аналогичным по возрасту и составу является Владимирское месторождение вторичных каолинов с общими запасами около 100 млн т (в том числе 37 млн т — утвержденных), а также Затишанское месторождение вторичных каолинов и огнеупорных глин с запасами более 140 млн т. Положское и Владимирское месторождения в настоящее время являются основными поставщиками каолинов для огнеупорной промышленности. На площади субпровинции к настоящему времени выявлено 10 прогнозных площадей (Ново-Андреевская, Южно-Волновахская, Трудовская и др.) с размерами от нескольких до 300 км<sup>2</sup> и запасами каолина от 50 млн до 2 млрд т каждая.

5. Глуховский район распространения вторичных каолинов расположен на северо-востоке Сумской области, на дальнем юго-западном склоне Воронежского кристаллического массива. Он состоит из ряда мелких залежей (Полошковское, Землянское и Кушкинское с общими запасами не более 300 тыс. т) вторичных каолинов, приуроченных к пескам полтавской серии и образовавшихся в небольших пресноводных водоемах в результате многократного переотложения глинистого вещества. Наиболее важным свойством каолина является его исключительная дисперсность (фракция <5 мкм содержится в этих глинах в количестве 72—98%). Глуховский каолин пока незаменим как составная часть катализатора при производстве синтетического каучука.

### Особенности состава каолина

Глинистая составляющая каолина, завершающего каолиновый или гидрослюдисто-каолиновый профиль коры выветривания кислых кристаллических пород, несмотря на кажущийся простым ми-

неральный состав, обладает рядом особенностей, определяющих в конечном счете технологические свойства и сортность каолинового сырья. Строго контролируют достоинства последнего, в частности, ассоциирующие с глинистыми минералами окислы железа и титана, однако минералогически этот вопрос еще недостаточно изучен. Количество  $Fe_2O_3$  постепенно убывает от дресвы и зоны гидрослюд к нормальному каолину, но в этих породах у контакта со вскрышными породами, как правило, содержание железа несколько увеличивается за счет инфильтрации. Окись титана в процессе выветривания выносится меньше, а ее относительное накопление в промежуточной зоне коры объясняется выносом других подвижных элементов.

Сложным является вопрос о минеральных формах титана, ассоциирующих с глинистой частью каолина. Если его присутствие в алевритовой фракции каолина связано с наблюдаемым под микроскопом рутилом (сагенитом) и лейкоксеноподобными образованиями, то идентификация минеральных форм титана в тонкодисперсной части каолина при содержании  $TiO_2$  порядка 1—3% и ниже далеко не столь определена. Так, при рентгенографическом исследовании каолина, образованного по гранодиориту, из района Тульчина, содержащего 3,23%  $TiO_2$ , не были обнаружены рефлексы, характерные для титановых минералов, что может быть объяснено или сложностью рентгенограммы минеральной смеси с наложением рефлексов или отсутствием титановых минералов и, следовательно, изоморфным вхождением титана в кристаллическую решетку каолинита. После разрушения последней прокаливанием при 600°С на рентгенограммах были обнаружены отражения, характерные для антаза.

На технологические свойства каолинового сырья, несмотря на незначительные содержания, могут также влиять три- или диоктадрическая гидрослюда и особенно монтмориллонит, присутствующие иногда в каолине, образованном по обогащенным темноцветными минералами породам.

Направления дальнейших поисков и исследований каолиновых месторождений Украинской провинции заключается в следующем:

- 1) уточнение поисковых признаков, внедрение их в практику поисковых и геологосъемочных работ;
- 2) составление крупномасштабных прогнозных карт на каолин и поиски новых крупных месторождений высококачественного сырья, прежде всего — в определившихся каолиноносных районах;
- 3) разработка генетической классификации месторождений первичных и вторичных каолинов;
- 4) минералогическое изучение и уточнение каолинового профиля коры выветривания, включая распространение структурных и морфологических разновидностей каолинита и других глинистых минералов в зависимости от зон выветривания, состава материнских пород, возраста и т. д.

## Литература

- Гинзбург И. И. Каолин и его генезис.— Изв. С.-Пб. политехн. ин-та, 1912, т. 17, вып. 1 и 2; т. 18, вып. 1.
- Клошиков М. Н., Лучицкий В. И., Погапенко С. В. Глины и каолины УССР, ч. 1. Киев, 1945.
- Кондратчук В. Ю., Сонкин Л. С. Кора выветривания Глуховецкого района каолиновых месторождений и структурный контроль ее развития. В сб. «Коры выветривания на территории УССР», т. 2. Киев, 1971.
- Русько Ю. А. Кристалличность каолинита украинских месторождений. В кн. «Морфология, свойства и генезис минералов», Киев, 1965.
- Русько Ю. А., Комская М. С. Зависимость структурно-механических свойств паст каолинов от морфологии каолинита. В кн. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., «Наука», 1966.
- Сивоконь В. И. Изучение и оценка месторождений первичных каолинов. М., «Недра», 1969.

## ДУБРОВСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ КАОЛИНОВ

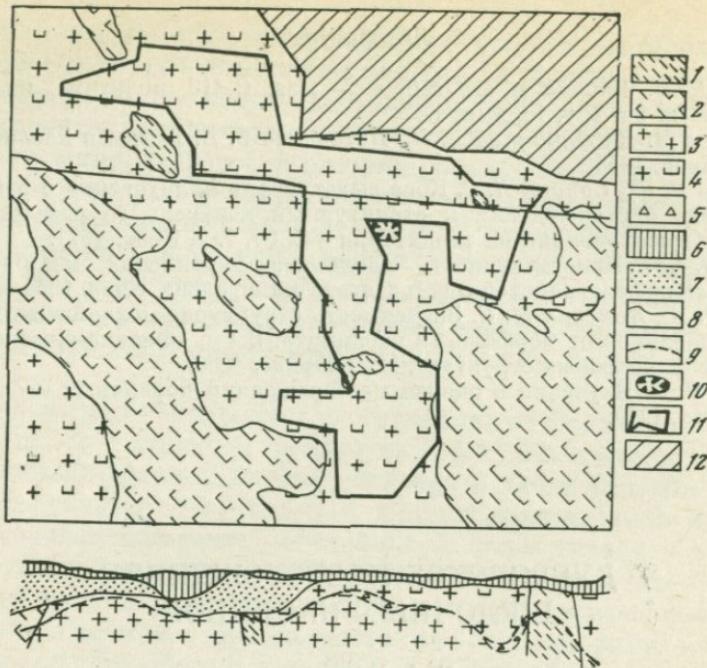
Г. А. Иванченко

Район Дубровского месторождения представляет собой эродированную пологую антиклинальную складку биотит-плагиоклазовых гнейсов, в ядре которой выходят границы кировоградско-житомирского комплекса, выветрелые близ поверхности.

Материнскими породами щелочных каолинов являются мелко-среднезернистые двуслюдянные граниты, генетически связанные с ними аplit-пегматоидные граниты и пегматиты. Минеральный состав двуслюдянных гранитов: микроклин — 40 %, плагиоклаз — 20 %, кварц — 20—30 %, биотит и мусковит — 5—10 %. АPLIT-ПЕГМАТОИДНЫЕ ГРАНИТЫ ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ РЕЗКОЙ И НЕЗАКОНОМЕРНОЙ СМЕНОЙ ЗЕРНИСТОСТИ В ПРЕДЕЛАХ ОДНОЙ СКВАЖИНЫ. СОСТАВ ПОРОД: МИКРОКЛИН — 50 %, ПЛАГИОКЛАЗ — 20—25 %, МУСКОВИТ, БИОТИТ — 3—7 %.

Минеральный состав пегматитов аналогичен составу аPLIT-ПЕГМАТИТОВЫХ ГРАНИТОВ И ОТЛИЧАЕТСЯ ОТ ПОСЛЕДНИХ НАЛИЧИЕМ ПИСЬМЕННЫХ ПЕГМАТОИДНЫХ СТРУКТУР И БОЛЬШЕЙ ВЕЛИЧИНОЙ ОТДЕЛЬНЫХ МОНОМИНЕРАЛЬНЫХ ВЫДЕЛЕНИЙ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ.

Кора выветривания Дубровского месторождения (карта) развита на всех кристаллических породах, имеет площадный характер и сильно эродирована. Мощность коры изменяется от десятых долей метра до 20—25 м, достигая местами 42 м. На разведанной площади кора выветривания повсеместно перекрыта осадочными породами нижнего сармата и антропогена. Глубина залегания кровли коры выветривания колеблется от 1 до 25 м. В юго-восточной части изученной территории наблюдается размыт каолинизированных пород и общее погружение их кровли.



Схематическая карта Дубровского месторождения щелочных каолинов

- |                       |                          |
|-----------------------|--------------------------|
| 1 — гнейсы;           | 8 — контакты пород;      |
| 2 — первичные каолины | 9 — границы зон коры     |
| по гнейсам;           | выветривания;            |
| 3 — граниты;          | 10 — карьер;             |
| 4 — щелочные каолины  | 11 — контур подсчета за- |
| по гранитам;          | пасов щелочных као-      |
| 5 — дресва кристалли- | линов;                   |
| ческих пород;         | 12 — территория села     |
| 6 — суглинки;         | Дубровка                 |
| 7 — пески;            |                          |

Особенностью строения пород коры выветривания является сохранение в них структурно-текстурных особенностей исходных пород, что указывает на незначительное изменение объема последних при выветривании.

В породах коры выветривания сохраняется пространственное распределение и форма реликтовых минералов, направление сланцеватости в гнейсах, что позволяет диагностировать исходные метаморфические породы.

Кора выветривания имеет зональное строение. Границы между зонами нечеткие и проведены до некоторой степени условно. Между ними наблюдаются постепенные переходы, выражющиеся в изменении минерального и химического состава, физических свойств и внешнего облика породы.

В зоне дезинтеграции ослабление связей между минералами происходит за счет развития глинистых продуктов прежде всего по трещинам спайности и в межгранулярном пространстве. Пластиоклаз в этой зоне частично замещается каолинитом, биотит и мусковит гидратируются, микроклин почти не изменен.

Хорошая сохранность и обилие микроклина в зоне дезинтеграции гранитов наряду с устойчивым в гипергенных условиях кварцем придает породам зоны характерный облик дресвы.

В составе дресвы преобладают псефитовые и псаммитовые фракции (92 %), количество глинистой фракции незначительно (6 %). Средний химический анализ дресвы приведен в табл. 1, из которой видно, что породы этой зоны характеризуются низким калиевым модулем и высоким содержанием красящих окислов.

Таблица 1

**Химический состав гранитов, пород коры выветривания и концентратов Дубровского месторождения (вес. %)**

Породы и концентраты	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	П.п.п
Аплит-пегматоидные граниты	71,95	0,09	15,92	1,00	0,75	0,46	3,78	4,63	1,2
Дресва гранита	70,0	0,05	14,57	0,56	0,56	0,31	1,15	6,00	6,00
Щелочные каолины	72,96	0,05	17,21	0,77	0,52	0,25	0,90	3,75	3,54
Нормальные каолины	64,22	0,51	23,95	0,67	0,32	0,17	0,16	0,83	8,96
Полевошпатовый концентрат	64,37	0,03	19,89	0,11	0,49	0,11	2,08	12,44	0,49
Кварцевый концентрат	97,59	0,01	0,87	0,07	0,17	0,01	0,06	0,18	0,16
Каолиновый концентрат	51,28	0,40	32,74	1,74	0,30	0,57	0,52	2,17	10,71

Следующая зона щелочных каолинов вверх по разрезу сменяет дресву или же непосредственно граниты. Породы, ее слагающие, существенно глинистого состава, плагиоклаз каолинизирован, слюда гидратизирована. Несмотря на интенсивную каолинизацию микроклина, реликты его присутствуют в больших количествах, что ведет к высокому содержанию калия в этой зоне.

В пределах Дубровского месторождения щелочные каолины образуют покровную пластообразную залежь неправильной формы. Мощность щелочных каолинов изменяется от 1,2 до 35 м, в среднем 8,4 м. Такое широкое развитие щелочных каолинов является характерной особенностью Дубровского месторождения.

Макроскопически щелочные каолины представляют собой слабо пластичные существенно глинистые породы белого, серовато-белого и кремового цвета, содержащие угловатые зерна кварца, частично каолинизированные зерна калиевого полевого шпата и чешуйки светлой слюды. В каолине, развитом по пегматиту, иногда встречаются обломки кварца размером до 10—15 см, но обычно размеры обломков не превышают 0,5—1,0 см. В каолине по мелкозернистому граниту кварц мелкозернистый (1—3 мм) и рав-

номерно распределен в общей массе. Содержание микроклина и слюд постепенно увеличивается с глубиной, причем каолины приобретают светло-серую и серую окраску, становятся дресвянистыми, рассыпчатыми и постепенно переходят к дресву. Содержание глинистой фракции в верхней части толщи составляет около 50—55%, в то время как в нижних горизонтах нередко опускается до 15—20%. Химический состав щелочных каолинов приведен в табл. 1.

Глинистая часть щелочных каолинов состоит преимущественно из каолинита, но гидрослюда присутствует в заметных количествах (табл. 2). Результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований глинистой части свидетельствуют о низкой степени упорядоченности каолинита Дубровского месторождения, на что указывал ранее Ю. А. Русько (1965).

Таблица 2

Минеральный состав обогащенных каолинов (вес. %)

Минералы	Месторождения		
	Дубровское	Просяновское	Кыштымское
Каолинит	78,5	91,0	87,5
Кварц	5,5	2,0	2,7
Гидрослюды	12,2	2,7	5,8
Гидроокислы железа	1,2	0,9	0,8
Карбонаты	2,4	2,4	2,6
Примеси	0,2	0,6	0,6
Сумма	100,0	100,0	100,0

Индекс, по Хинкли, для дубровского каолинита колеблется от 0,8 до 1,1.

Песчаная часть щелочных каолинов сложена кварцем (59%), полевым шпатом (31%), гидрослюдами, мусковитом и биотитом (10%). Кварц присутствует в виде неправильных зерен, окрашен в серые тона. Полевые шпаты представлены альбитом и микроклином. Первый в виде отдельных мелких зерен присутствует только в нижней части разреза. Микроклин в значительной степени разрушен.

Каолинитовая зона в разрезе коры выветривания района практически отсутствует, так как она размыта. Сохранились отдельные небольшие реликтовые линзы нормальных каолинов мощностью 1—2 м. В профиле коры выветривания нормальные каолины четко выделяются по отсутствию микроклина, что фиксируется минерологическими и химическими анализами.

Барановский фарфоровый завод из шихты, состоящей на 60—70% из каолина-сырца, 30—40% обогащенного каолина и 3% бентонита, получал качественные изделия бытового фарфора, т. е. использовал каолин-сырец как фарфоровый камень.

Институт Уралмеханобр разработал гидроциклонную и флотационную схему разделения щелочных каолинов на полевошпатовый, каолиновый и кварцевый концентраты (Магидович, Сивоконь, 1970) и выполнял разделения крупнообъемных проб (0,5—1,0 т) щелочных каолинов на концентраты.

Получен был следующий средний выход концентратов: полевошпатового — 14,6%, кварцевого — 29,6%, каолинового — 28,5%.

Полевошпатовые концентраты характеризуются низким содержанием окрашивающих (0,14%) и щелочноземельных (0,6%) окислов при высокой (14,52%) сумме щелочей и большом (6%) калиевом модуле. Они полностью отвечают требованиям ГОСТ 7030—67 на полевой шпат.

Кварцевые концентраты характеризуются невысоким (0,08%) содержанием окрашивающих окислов при низкой величине CaO (0,17%), этот материал соответствует требованиям второго сорта ГОСТ 7031—54 на кварцевый песок для тонкой керамики.

Каолиновый концентрат характеризуется высоким содержанием красящих окислов (см. табл. 1). По ГОСТ 4193—63 каолин относится к третьему сорту (66% каолинового концентрата) и только 26% к первому и второму. Попытка обезжелезить дубровский каолиновый концентрат газообразным хлористым водородом не дала положительных результатов.

Отличительной особенностью глинистой составляющей дубровских каолинов является высокая механическая прочность на изгиб в сухом состоянии; этот показатель колеблется у них от 28,5 до 182,3 кг/см<sup>2</sup>, в среднем составляли 67,1 кг/см<sup>2</sup>.

Высокая механическая прочность дубровских каолиновых концентратов, вероятно, объясняется низкой упорядоченностью каолинита и значительным содержанием гидрослюд.

На базе Дубровского месторождения, где подсчитаны запасы (порядка 20 млн т.) щелочных каолинов, в настоящее время проектируется обогатительная фабрика.

### Литература

- Магидович В. И., Сивоконь В. И. Геологическое положение и методика изучения месторождений щелочных каолинов.—Разведка и охрана недр, 1970, № 8.
- Русько Ю. А. Кристалличность каолинита украинских месторождений. В сб. «Морфология, свойства и генезис минералов». Киев, 1965.

# ПЕРСПЕКТИВЫ ПОИСКОВ КАОЛИНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ БАЛТИЙСКОГО ЩИТА

А. П. Афанасьев, А. С. Лихачев

До недавнего времени считалось, что Кольский полуостров и Карелия вследствие сильного ледникового размыва совершенно не перспективны на каолин. Эта идея имеет сторонников и сейчас, а иногда проводится даже в специальных работах, посвященных закономерностям размещения каолиновых месторождений в СССР (Цехомский, 1968). Изучение доледниковой коры выветривания Кольского полуострова, опыт освоения каолиновых месторождений в Финляндии и, наконец, первые результаты геологопоисковых работ на каолин доказали ошибочность этого представления.

Уже первые результаты изучения коры выветривания показали, что среди подморенных продуктов выветривания встречаются первичные каолины. В частности, каолиновая кора выветривания альбит-хлоритовых сланцев была обнаружена в нескольких точках вдоль южных предгорий Хибин. Это позволило А. В. Сидоренко (1958) еще в начале 50-х годов поставить вопрос о целесообразности поисков месторождений каолина на Кольском полуострове. При этом были намечены конкретные участки. Позднее, в процессе детального изучения коры выветривания, первичные каолины были обнаружены еще в ряде пунктов полуострова. В 1967 г. геологами Ловозерской ГРП при картировочном бурении были вскрыты каолинизированные гнейсы на северном контакте Ловозерского щелочного массива (Лихачев, Афанасьев, 1969). Последующими геологопоисковыми работами здесь выявлены значительные запасы первичного каолина (Ревдинское месторождение).

Перспективность поисков каолиновых месторождений на Кольском полуострове отмечалась также В. П. Петровым (1968).

Таким образом, идея о целесообразности поисков месторождений каолина на Кольском полуострове в настоящее время получила не только признание, но и практическое подтверждение. Непрерывно растущий в Мурманской области объем промышленного и гражданского строительства, ограниченные запасы и весьма низкое качество используемых сейчас гидрослюдистых четвертичных глин требуют быстрейшей реализации этой идеи. Одной из важнейших предпосылок для успешных поисков каолиновых месторождений должны явиться закономерности формирования и размыва доледниковой коры выветривания, с которой они генетически связаны.

В процессе детального изучения доледниковых продуктов выветривания выяснилось, что на Кольском полуострове имеется кора выветривания двух типов — каолинового и гидрослюдистого.

Строение профиля выветривания и, особенно, характер залегания этих образований позволяют сделать заключение о их разном возрасте и различных условиях образования (Афанасьев, 1968, 1972). Возраст каолиновой коры выветривания мы вслед за В. П. Петровым (1967) принимаем мезозойским. Основанием для этого является отсутствие продуктов каолинового выветривания в палеозойских отложениях, местами сохранившихся на Кольском полуострове.

Характерно, что все известные проявления и месторождения первичного каолина на Кольском полуострове и в Финляндии представляют собой линейную кору выветривания. Отчетливо выступает приуроченность всех каолиновых продуктов выветривания к тектонически ослабленным зонам, контактам, разломам. На Кольском полуострове каолиновая кора выветривания наиболее широко развита вдоль южного контакта Хибинского массива, в зоне дробления сланцев серии Имандра-Варзуга (Сидоренко, 1958; Афанасьев, 1963) и по северному контакту Ловозерского массива, где отчетливо контролируется окружающими массив тектоническими разломами. Каолиновые месторождения Финляндии расположены в зоне контакта протерозойских сланцев с гнейсами архея и протягиваются в виде субмеридиональной полосы от оз. Янисярви до оз. Пиэлисиярви-Оулуярви, т. е. по линии сочленения протерозойских и архейских структур.

Повсюду каолиновые месторождения имеют вид отдельных карманов, следующих вдоль тектонических линий.

Рассматривая линейные коры выветривания как глубоко опущенные карманы площадной коры (Петров, 1967), следует допустить, что последняя на Балтийском щите имела значительно более широкое распространение. Время размыта мезозойского пепелена и фиксировавшей его каолиновой коры выветривания достоверно неизвестно, но можно предположить, что оно совпало с палеоген-неогеновым поднятием Балтийского щита и Русской равнины (Мещеряков, 1965).

Гидрослюдистая кора выветривания имеет более молодой возраст и представлена глинисто-дресвянистыми продуктами выветривания. Максимальная ее мощность не превышает 20–25 м. Основанием для выделения ее в самостоятельный тип элювия является характер залегания, исключающий возможность отнесения глинисто-дресвянистых продуктов выветривания к корням размытой мезозойской каолиновой коры. Гидрослюдистая кора выветривания часто имеетплощадное распространение, плащеобразно залегая на пологих возвышенностях. В депрессиях она отсутствует. Если бы глинисто-дресвянистые продукты выветривания представляли собой корни каолиновой коры, то залегали бы они не на возвышенностях, а в депрессиях, так как рельеф кристаллического фундамента сформирован в основных своих чертах в доледниковое время. Гидрослюдистая кора выветривания сформировалась в предчетвертичное время после завершения палеоген-неогенового этапа поднятия щита. Учитывая ее состав и отличие от четвертич-

ных продуктов выветривания, можно полагать, что она имеет миоценовый возраст.

Наличие на Кольском полуострове коры выветривания двух типов предопределяет дифференцированный подход к поискам полезных ископаемых в доледниковых продуктах выветривания. В частности, на каолин перспективны только линейные коры выветривания и задача поисков месторождений этого полезного ископаемого сводится, следовательно, к выявлению мезозойских линейных зон выветривания, распределение которых определяется, с одной стороны, дизъюнктивной тектоникой, с другой — характером выветривающихся пород. Наиболее глубокие карманы каолиновой коры выветривания возникают в зонах разломов среди гнейсов, слюдяных и хлоритовых сланцев, особенно при крутом их залегании. При прочих равных условиях линейные каолиновые коры выветривания лучше сохраняются там, где мезозойский пенеплен наименее деформирован, т. е. поиски каолина должны проводиться в равнинных частях щита. Площади горных массивов, сформированных в неотектонический этап развития, на каолин не перспективны.

На Кольском полуострове на каолин перспективны разломы, обрамляющие Хибинский и Ловозерский горные массивы. В северных предгорьях Ловозерских тундр поисковые работы проводятся и дали положительные результаты. Что касается предгорий Хибин, то им пока не уделяется должного внимания, хотя здесь известен целый ряд проявлений каолина. Густая сеть тектонических зон, пестрый состав сланцев серии Имандра-Варзуга, наличие среди них маложелезистых разностей создают благоприятную предпосылку для нахождения чистого каолина.

Район Хибинских и Ловозерских тундр не единственный, где целесообразны поиски каолина. Не менее перспективна на каолин вся полоса распространения пород серии Имандра-Варзуга. Здесь широко развиты сланцы: хлоритовые, альбит-хлоритовые, слюдистые и другие, которые, как известно, наиболее легко выветриваются. Зоны контактов пород этой серии, разломы внутри ее, заслуживают самого пристального внимания. Глинистые линейные зоны выветривания среди пород серии Имандра-Варзуга наблюдались нами неоднократно и в восточной части этой зоны, в районе рек Варзуги и Стрельны.

Линейные каолиновые зоны выветривания известны в сланцах кейвской серии.

В юго-западной части Мурманской области и северной Карелии на каолин перспективны контакты и зоны дробления в протерозойских слюдистых сланцах, филлитах и кварцитах. Как уже отмечалось, в Финляндии на этих породах известен целый ряд каолиновых месторождений, наиболее крупное из которых расположено в местечке Пуоланка. В процессе его разработки было обнаружено, что запасы месторождения значительно выше, чем предполагалось ранее. На месторождении построена фабрика по об

жигу каолина. Обожженный каолин используется в фарфорово-фаянсовой промышленности, а также при производстве огнеупорных кирпичей. Производство обожженного каолина предполагается довести до 5—10 тыс. т в год (Лайтакари, 1953).

### Литература

- Афанасьев А. П. Минералогия древней коры выветривания на протерозойских хлоритовых сланцах к югу от Хибинского массива. В сб. «Кора выветривания», вып. 6. М., Изд-во АН СССР, 1963.
- Афанасьев А. П. Итоги и перспективы изучения доледниковой коры выветривания на Кольском полуострове. В сб. «Геологическое строение, развитие и рудоносность Кольского полуострова». Апатиты, 1968.
- Афанасьев А. П. Типы кор выветривания Балтийского щита, их вероятный возраст и направление поисков в них полезных ископаемых. В сб. «Вопросы литологии фанерозоя Кольского полуострова». Л., «Наука», 1972.
- Лайтакари А. Полезные ископаемые и горная промышленность. В сб. «Финляндия». М., ИЛ, 1953.
- Лихачев А. С., Афанасьев А. П. Новая находка доледниковых каолиновых глин на Кольском полуострове.— Советская геология, 1969, № 9.
- Мещеряков Ю. А. Структурная геоморфология равнинных стран. М., «Наука», 1965.
- Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Наука», 1967.
- Петров В. П. Каолиновые месторождения СССР. В сб. «Каолиновые месторождения и их генезис. Доклады советских геологов к XXIII сессии МГК». М., «Наука», 1968.
- Сидоренко А. В. Доледниковая кора выветривания Кольского полуострова. М., Изд-во АН СССР, 1958.
- Цехомский А. М. Особенности распространения каолиновых месторождений СССР. В сб. «Каолиновые месторождения и их генезис». Доклады советских геологов к XXIII сессии МГК. М., «Наука», 1968.

Часть II  
МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ КАОЛИНА

---

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ И МУСКОВИТА  
В КАОЛИНОВЫХ КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ

С. С. Чекин, В. И. Финько, И. Д. Самотоин

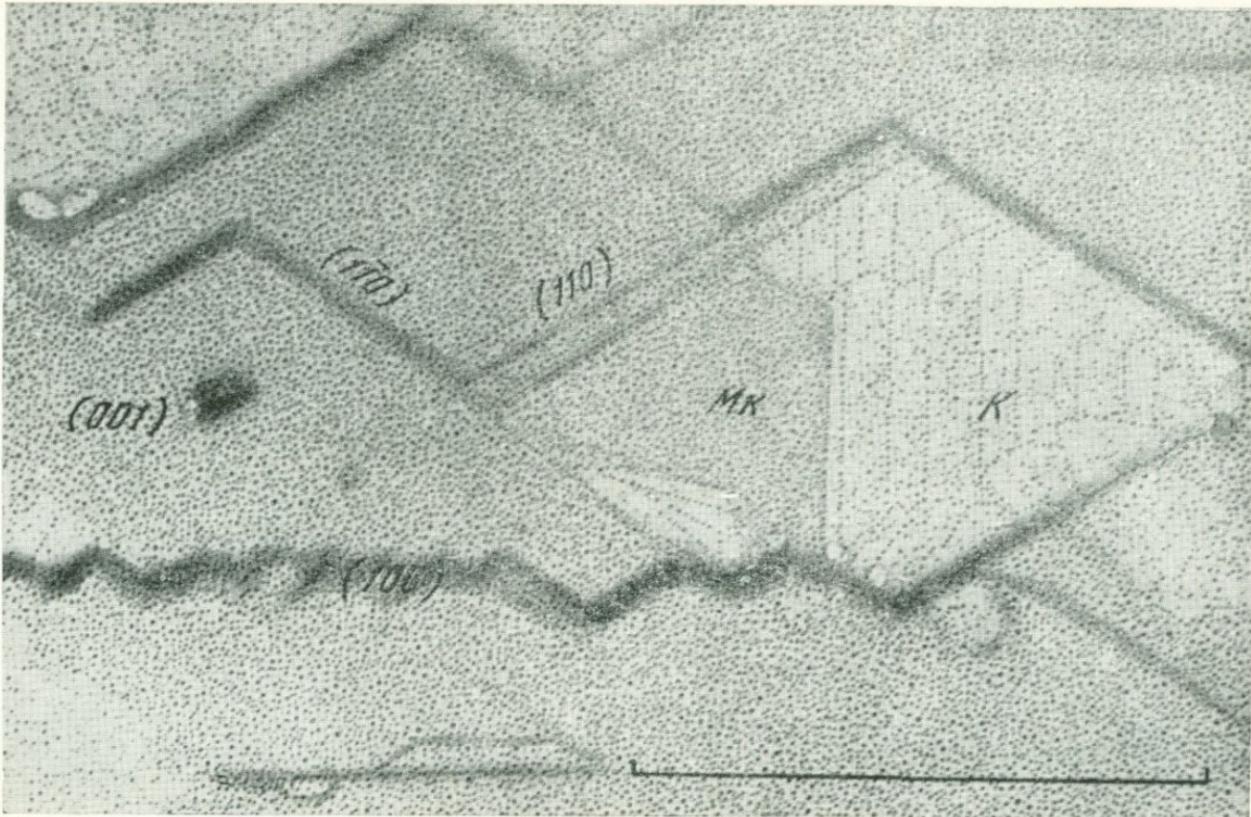
Промышленные месторождения первичного каолина почти всюду образовались путем выветривания пород гранитного ряда. Однако по своим технологическим свойствам каолины разных месторождений могут довольно резко различаться. Это обусловлено как изменчивостью морфологии и других свойств самих каолинитовых кристаллитов, так и наличием почти неизменной примеси других новообразованных минералов — галлуазита и монтмориллонита.

Эти минералы-примеси обычно рассматриваются либо как промежуточные образования, возникающие при каолинизации полевых шпатов, либо как образования, генетически не связанные с процессом каолинизации. Кроме того, существует представление (особенно усиленно развиваемое французскими исследователями) о том, что при выветривании полевых шпатов в качестве промежуточного минерала образуется бёmit (или псевдобёmit).

Что касается выветривания мусковита или серицита, то в многочисленных работах обычно в качестве промежуточных минералов выделяют гидромусковит или гидросерицит, хотя структура и состав таких образований остаются неопределенными.

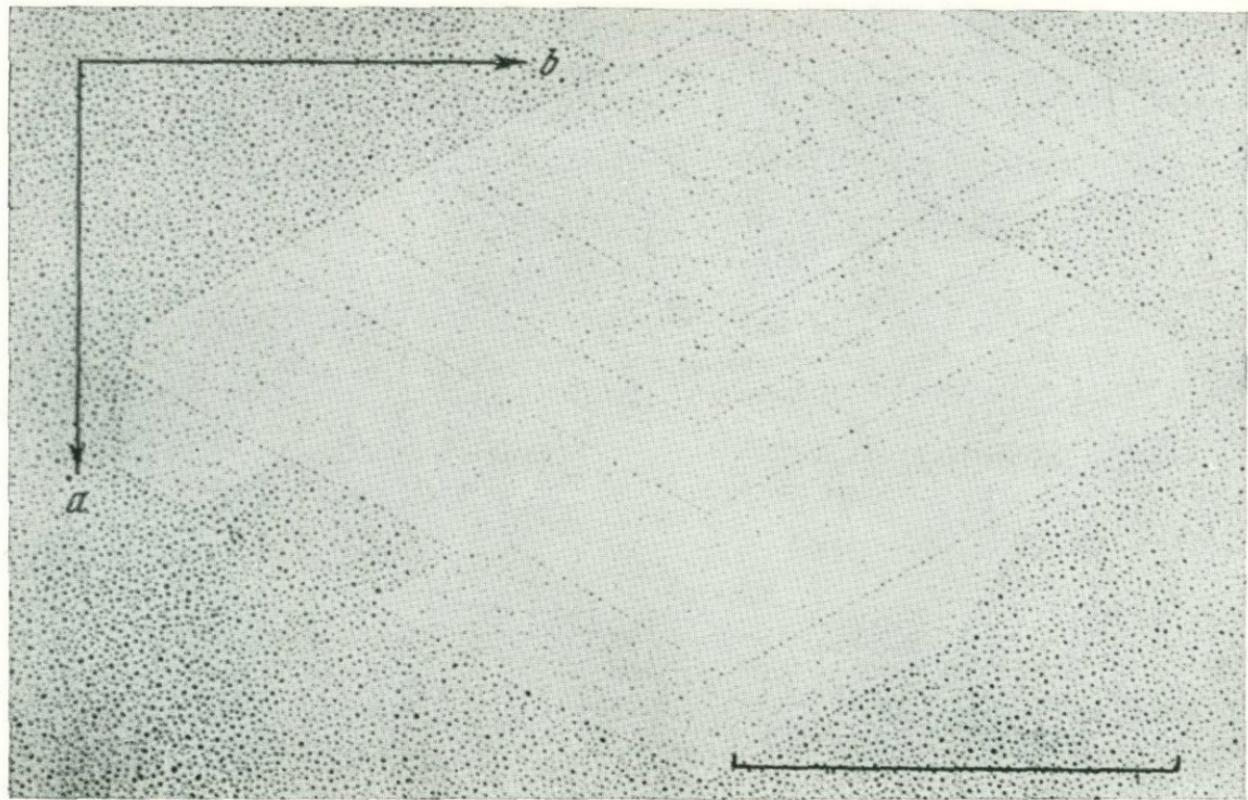
Различия в представлениях о характере преобразования этих главных алюмосиликатных минералов в корах выветривания обусловлены в основном тем, что заключения о возможных промежуточных продуктах выветривания делаются на основе общих кристаллохимических соображений и сопоставления составов и структур исходных минералов и конечных продуктов выветривания. Кроме того, известные методические трудности изучения таких тонкодисперсных образований, как продукты выветривания, резко ограничивают возможности их минералогического исследования.

В более ранних работах авторов настоящей статьи (Финько и др., 1972; Чекин и др., 1972) было показано, что с помощью

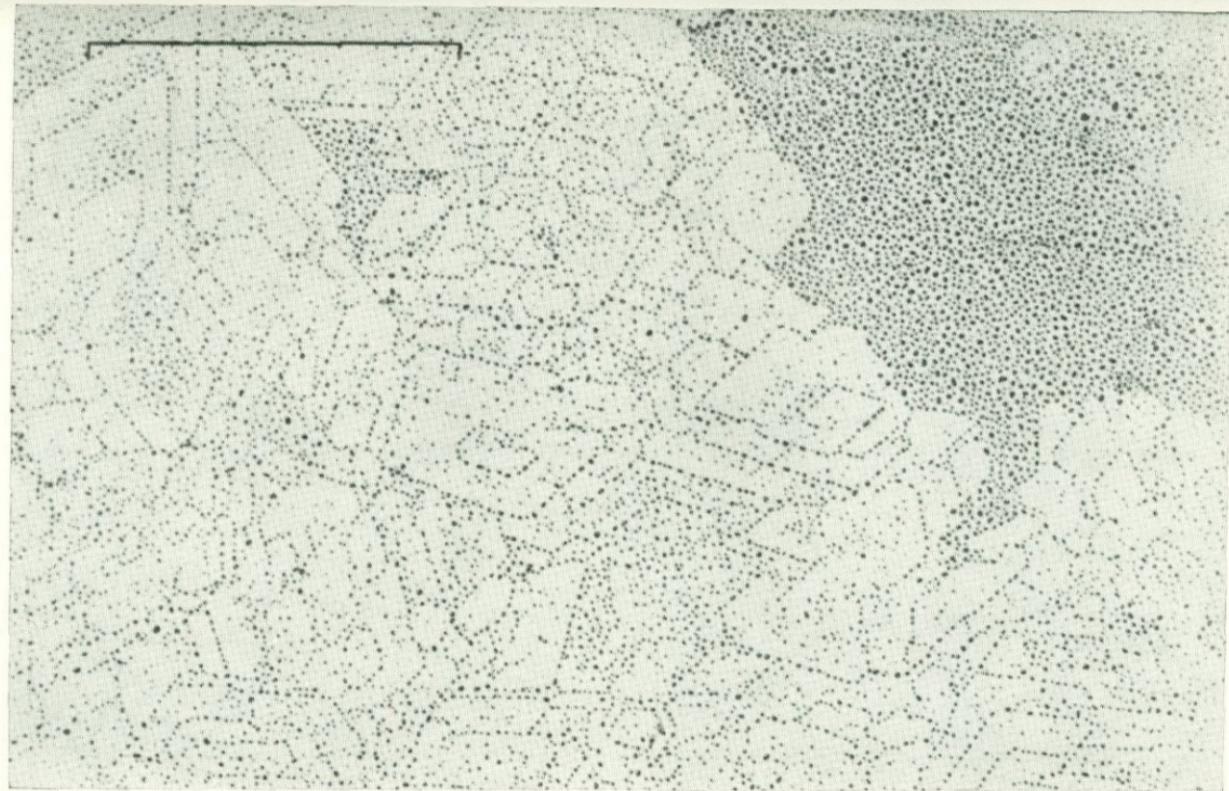


Фиг. 1. Электронномикроскопический снимок поверхности скола микроклина по (001)

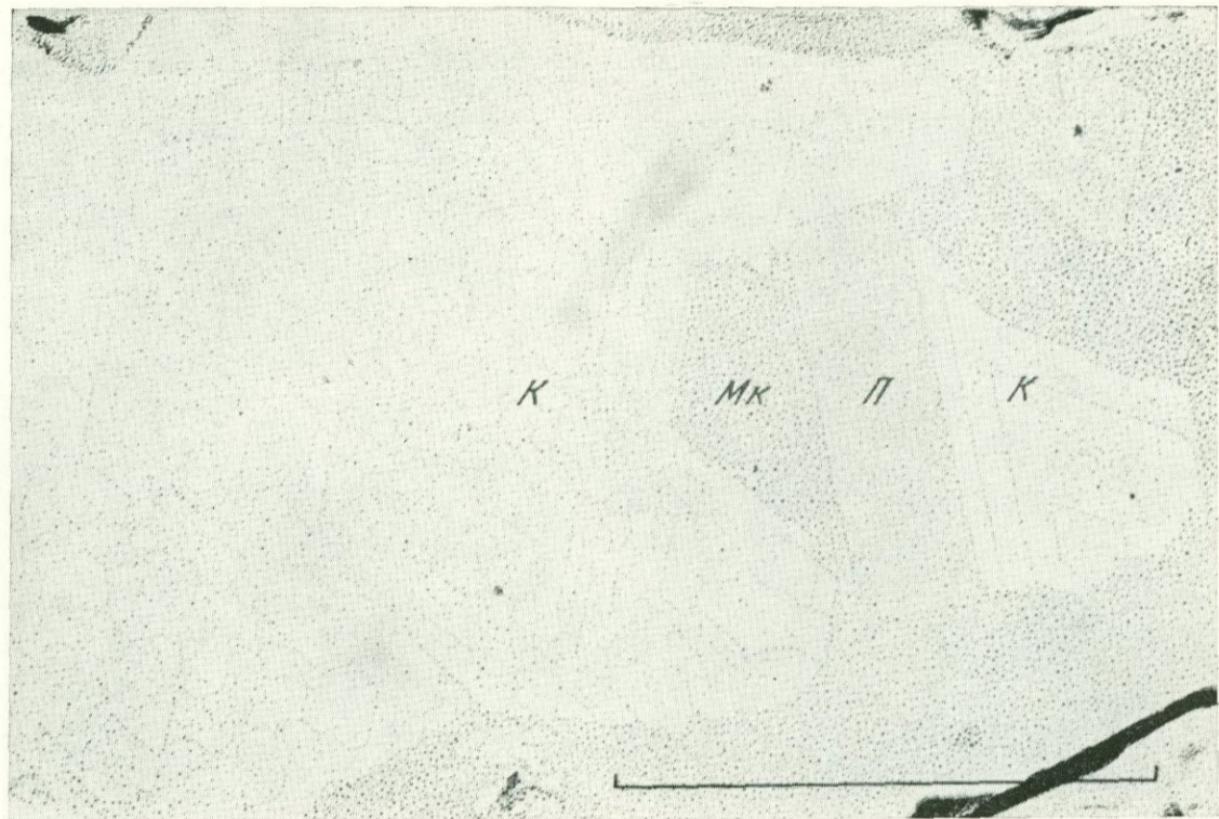
Ступени на поверхности соответствуют плоскостям спайности (110) и отдельности (100). Участки, густо покрытые декорирующими частицами (Мк), принадлежат микроклину, а светлые (К) — каолиниту. Здесь и далее для масштаба показан 1 мкм



Фиг. 2. Ориентировка кристаллографических осей в ромбовидном микрокристалле каолинита  
(Финько и др., 1972)



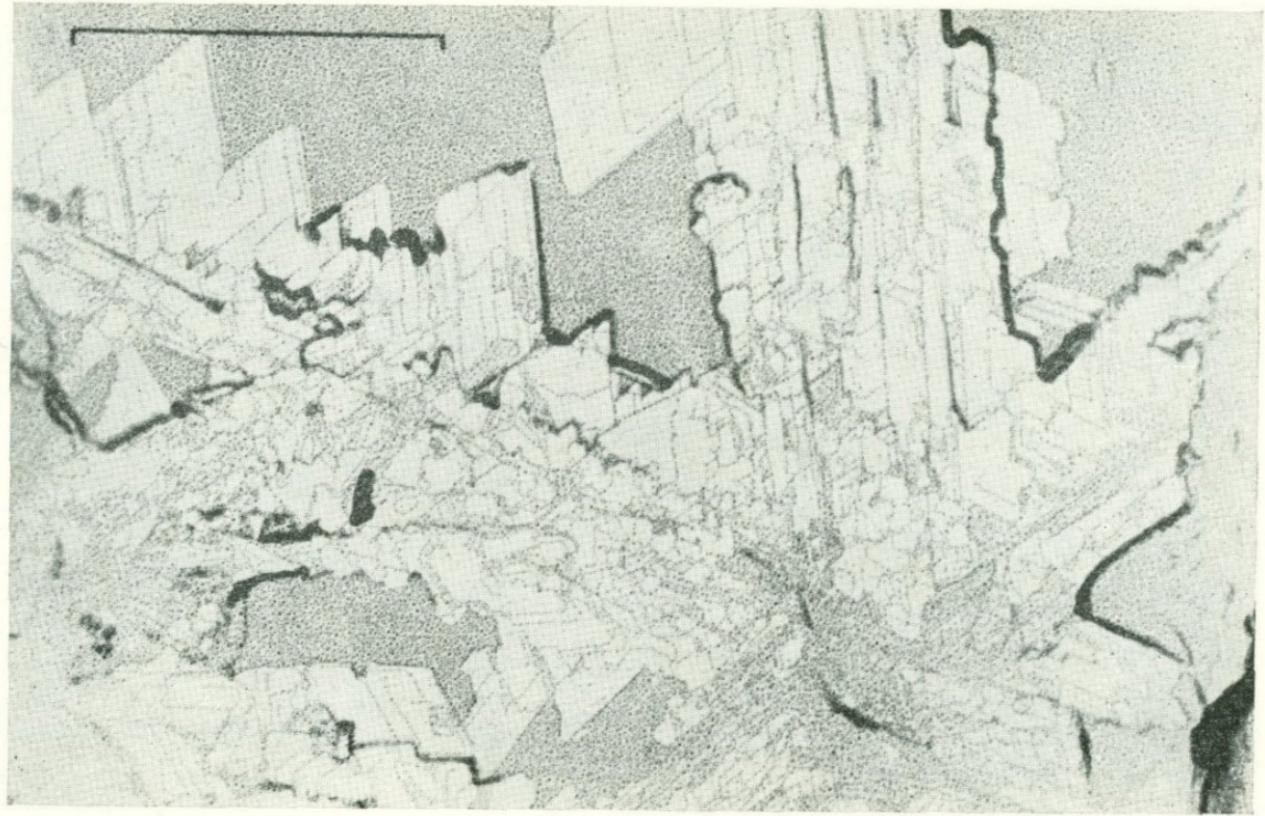
Фиг. 3. Сростки ромбовидных микрокристаллов каолинита, оси которых развернуты на угол  $60^{\circ}$



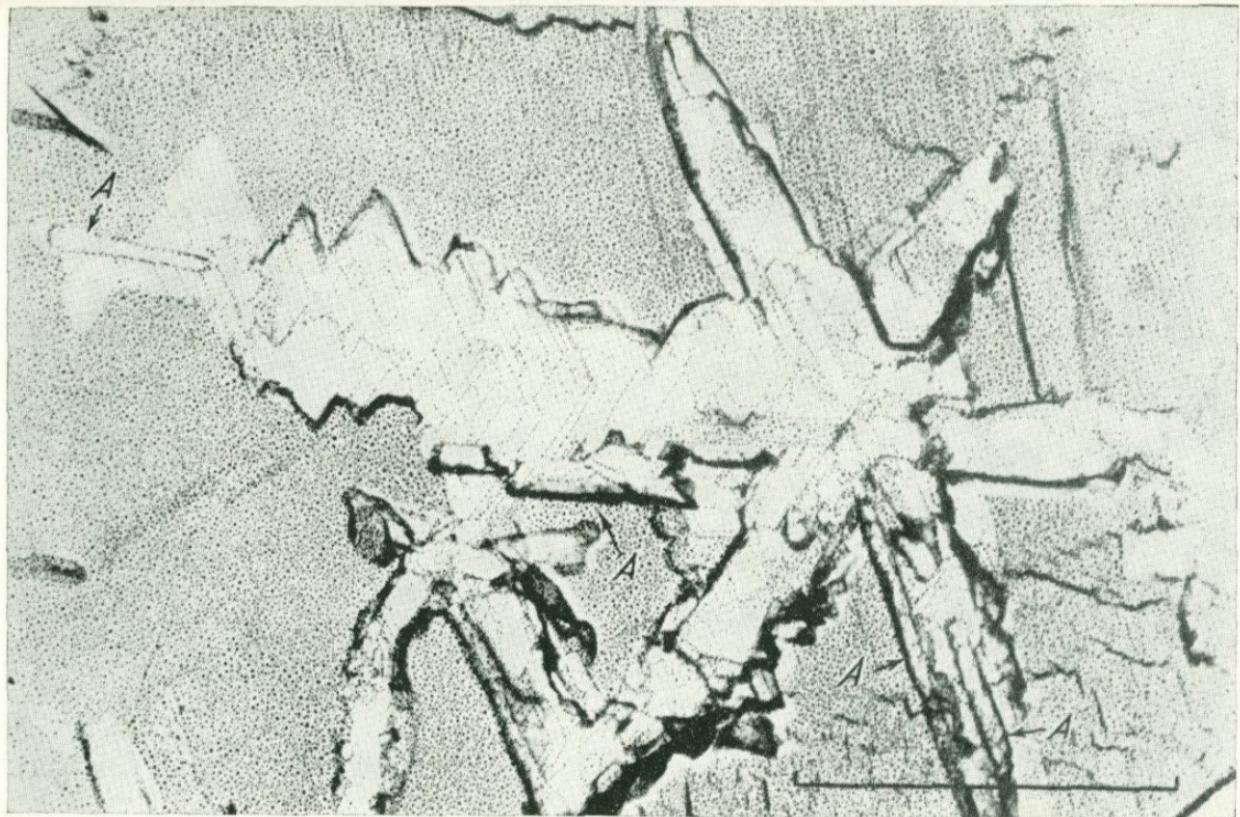
Фиг. 4. Сросток микрокристаллов каолинита с одинаковой ориентировкой  
К — каолинит, II — переходный слой, Mk — микроклин



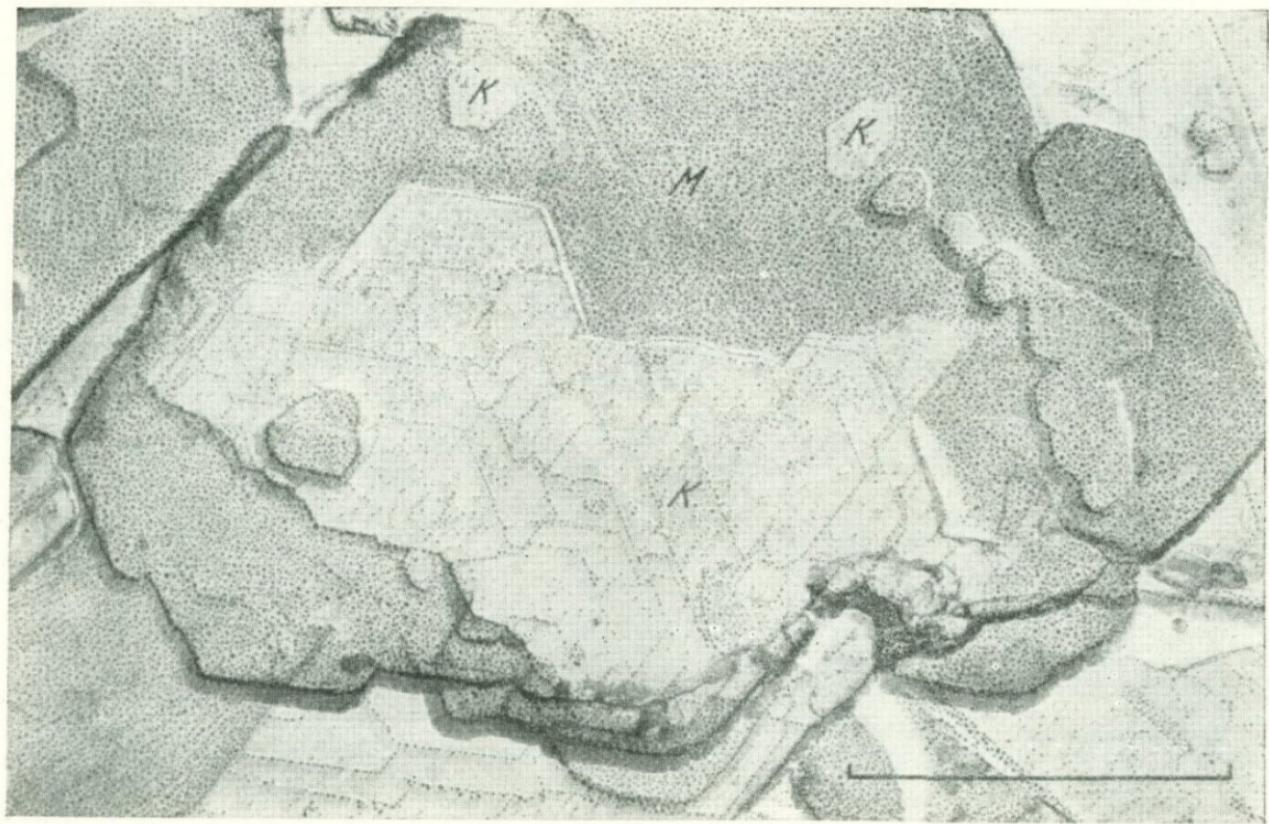
Фиг. 5. Звездчатые сростки пластинчатого галлуазита ( $\Gamma$ ) на поверхности (001) перититовых вростков олигоклаза (Ол) в микроклине



Фиг. 6. Фрагмент центральной части звездчатого сростка пластинчатого галуазита



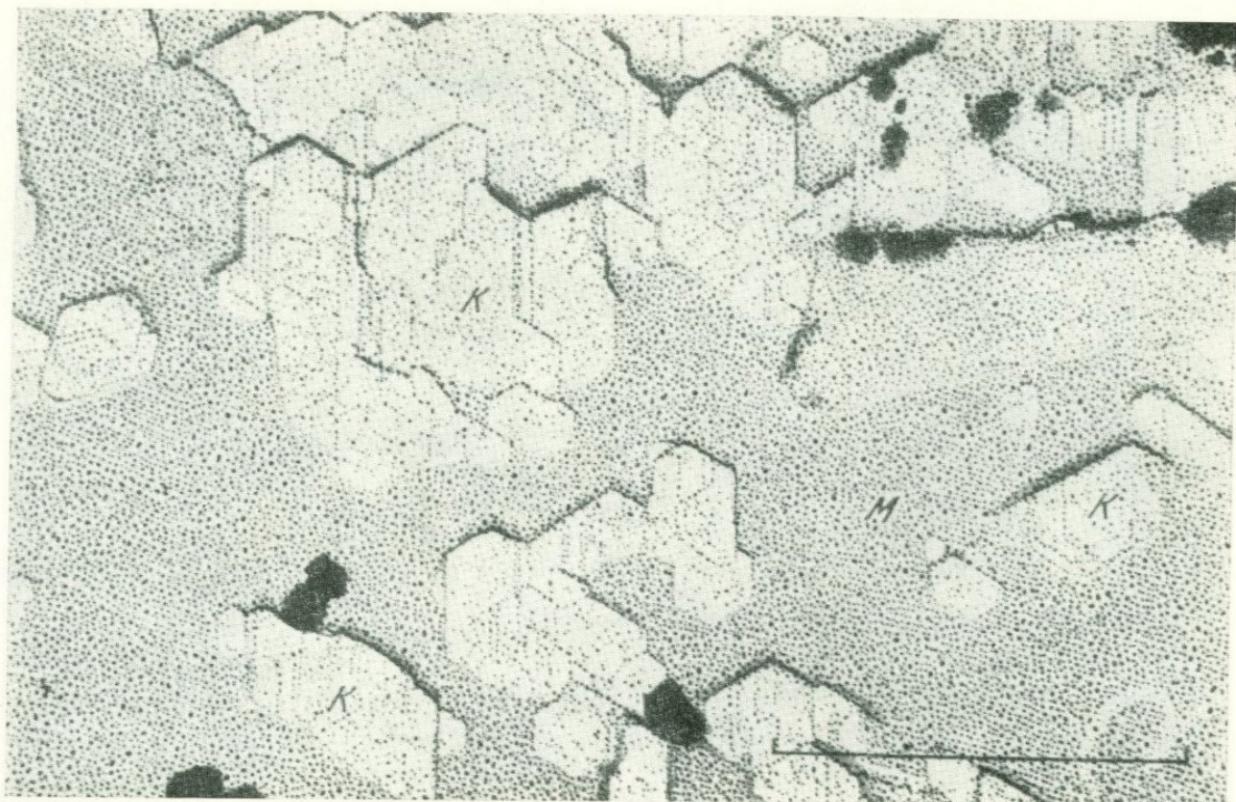
Фиг. 7. Звездчатый сросток галуазита с частично закрученными краями отдельных лучей (А)



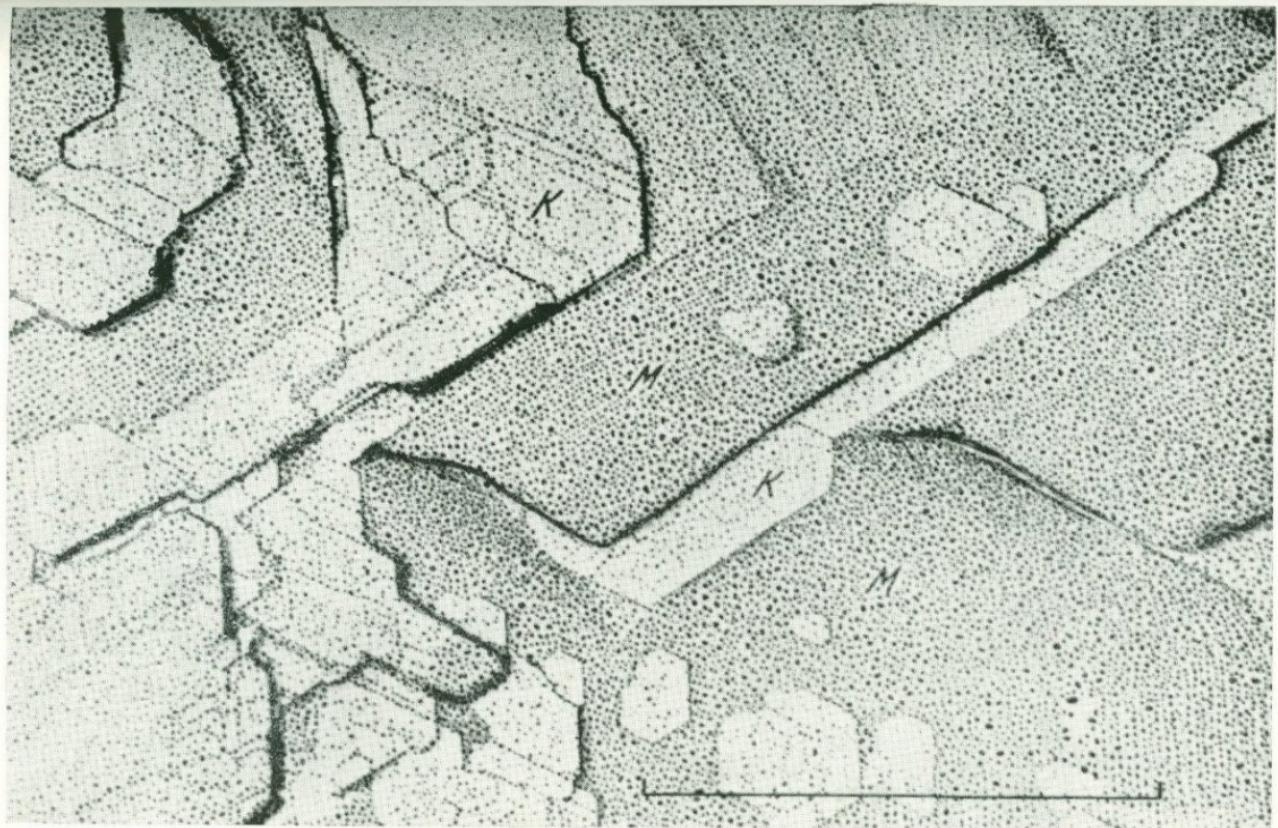
Фиг. 8. Микрокристалл мусковита (М), частично замещенный каолинитом (К)



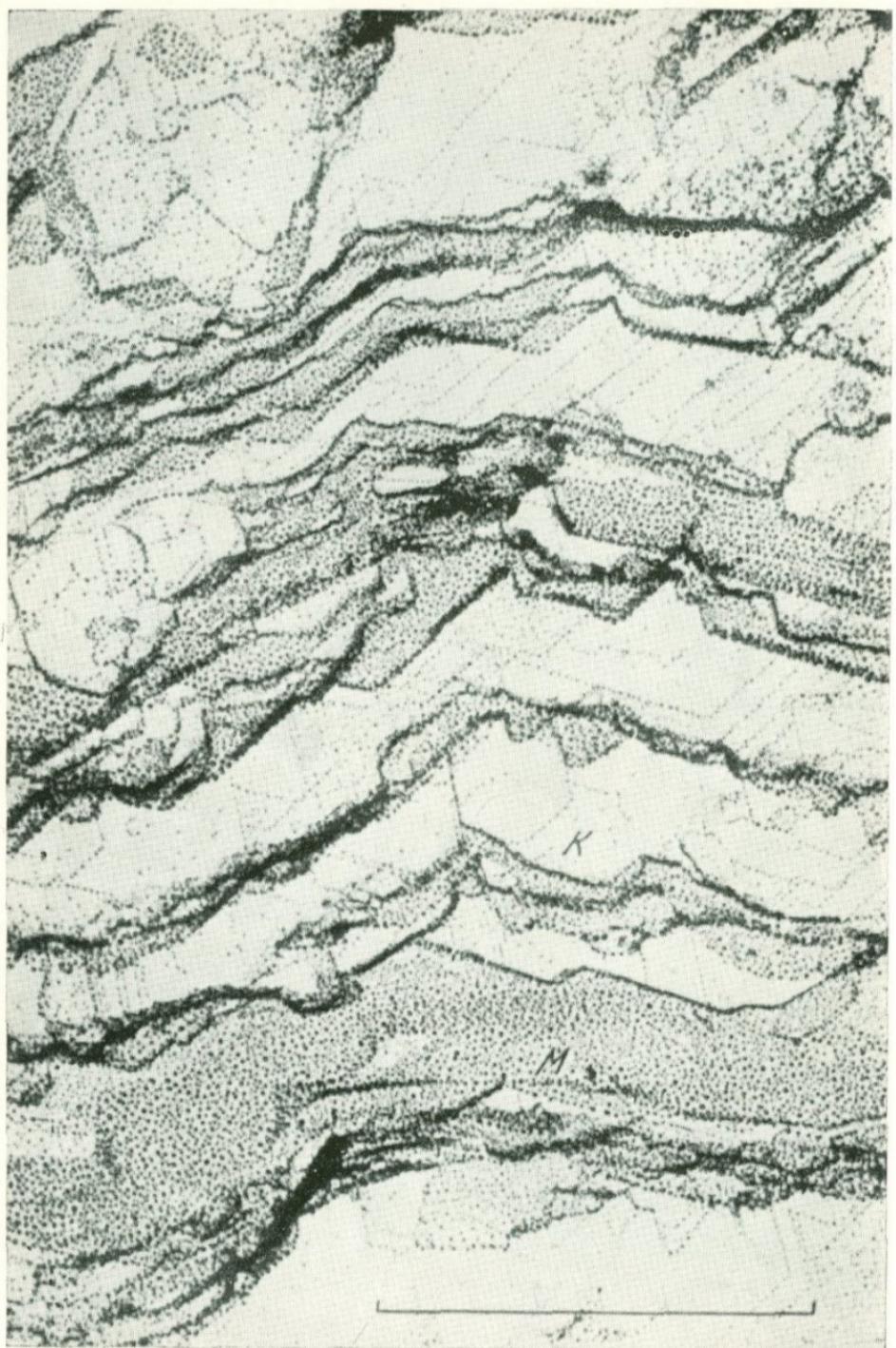
Фиг. 9. Микрокристалл мусковита (М), почти полностью замещенный каолинитом (К)



Фиг. 10. Снимок поверхности скола по (001) выветрелого мусковита. Видна закономерная ориентировка микрокристаллов каолинита (К)



Фиг. 11. Микрокристаллы каолинита (К), расположенные на разных плоскостях мусковита (М)



Фиг. 12. Переслаивание мусковитовых (М) и каолинитовых (К) пакетов в выветрелом мусковите

электронно-микроскопического метода вакуумного декорирования в сочетании с микродифракцией удается проследить процесс образования полевых шпатов в каолините, начиная от стадии образования единичных элементарных каолинитовых слоев. Проведенные с помощью указанных методов исследования выветрелых полевых шпатов и мусковита позволили детализировать некоторые общие представления о формировании каолиновых минералов.

Объектами изучения служили материнские минералы гранитов (микроклин, олигоклаз), гнейсов и сланцев (мусковит), неизмененные и выветрелые в различной степени. Образцы отбирались по профилю выветривания от неизмененных пород до полностью выветрелых на каолиновых месторождениях (Просяновское и Волновахское на Украине; Алексеевское в Северном Казахстане; о. Пинос на Кубе) и проявлениях (о. Ольхон, Байкал; Тургайская область), а также на Чалганском месторождении каолинсодержащих кварц-полевошпатовых песков (Амурская область).

Ниже рассмотрены некоторые особенности преобразования изученных алюмосиликатных минералов и начальные стадии образования каолинита и галлуазита, выявленные в основном с помощью электронно-микроскопических методов вакуумного декорирования золотом и микродифракции.

### Выветривание микроклина

Исследование начальных продуктов выветривания микроклина показало (Финько и др., 1972), что он замещается каолинитом непосредственно, без образования каких-либо промежуточных минералов.

На фигурах 1—4 приведены электронно-микроскопические снимки поверхностей скола слабо выветрелых микроклинов, на которых видны как отдельные каолинитовые микрокристаллы, так и их агрегаты. На начальных стадиях роста микрокристаллы каолинита имеют необычную ромбовидную форму (см. фиг. 2), причем границы таких ромбовидных слоев соответствуют направлениям [110] и [1 $\bar{1}$ 0]. Это указывает на то, что скорость роста в направлении [010] выше по сравнению с другими направлениями. При дальнейшем росте отдельные слои (и микрокристаллы) приобретают обычный псевдогексагональный облик (см. фиг. 3 и 4).

Отдельные микрокристаллы, зарождающиеся тут и там на микроклине по мере разрастания могут объединяться в поликристаллические агрегаты (см. фиг. 3 и 4). На фиг. 3 видно, что каолинитовые кристаллиты ромбовидной формы ориентированы в нескольких направлениях. Изучение многочисленных снимков показало, что на плоскости (001) микроклина кристаллы каолинита ориентированы таким образом, что ось *b* совпадает с одним из главных кристаллографических направлений полевого шпата — [100], [010], [110], [1 $\bar{1}$ 0], [310] или [3 $\bar{1}$ 0]. Поэтому, с учетом триклининой

структуре каолинита, было выделено 12 возможных ориентировок кристаллитов на плоскости (001) микроклина. Закономерная ориентировка новообразованных микрокристаллов по отношению к главным кристаллографическим направлениям микроклина явно свидетельствует об эпитаксическом нарастании каолинита на микроклин и об отсутствии каких-либо других промежуточных или стадийных минералов.

Было установлено также, что между микроклином и каолинитом имеется промежуточный слой, отличающийся по характеру декорирования, но повторяющий очертания фронтальных слоев растущего микрокристалла каолинита (см. фиг. 4). Природа этого промежуточного слоя неясна, хотя на основании теории эпитаксиального роста можно предполагать, что он имеет структуру, промежуточную между структурами микроклина («подложка») и каолинита («нарастающий минерал»).

### Выветривание плагиоклазов

Плагиоклазы — значительно менее устойчивые минералы в коре выветривания по сравнению с микроклином и изменяются раньше него. Несколько особняком стоит альбит, который по степени устойчивости к выветриванию ближе к микроклину, чем к олигоклазу (Loughnan, 1969).

Олигоклаз представляет собой почти неизменную примесь в материнских гранитах каолинов либо в качестве самостоятельного минерала, либо наиболее часто в виде перититовых вростков в микроклине. Давно уже отмечалось многими авторами, что перититовые вростки олигоклаза первыми подвергаются изменению в коре выветривания гранитов. Однако минеральный состав этих продуктов оставался не определенным. Исследования серии образцов микроклин-перитита из каолиновых профилей выветривания показали (Чекин и др., 1972), что олигоклаз селективно замещается галлуазитом еще до того, как по микроклиновой фазе начинает образовываться каолинит. Галлуазит первоначально образуется в виде пластинчатых сростков, закономерно ориентированных аналогично каолиниту по отношению к главным кристаллографическим направлениям плагиоклаза (фиг. 5, 6). От пластинчатых сростков отходят лучи, которые по мере разрастания начинают закручиваться с краев (фиг. 7) с образованием типичных для галлуазита трубчатых кристаллов.

Закономерная ориентировка пластинчатых агрегатов по отношению к главным кристаллографическим направлениям материнского минерала свидетельствует о непосредственном замещении олигоклаза галлуазитом. В отдельном пластинчатом луче галлуазитовые слои ромбовидной формы черепицеобразно перекрывают один другой и ориентированы таким образом, что ось  $b$  галлуазита составляет с осью луча угол 90°, или 60°, или 30°. Эти особенности строения

пластинчатых лучей определяют строение и характер удлинения образующихся впоследствии трубчатых кристаллитов. В полностью выветрелом олигоклазе обычно видны трубчатые кристаллиты галлуазита, радиально расходящиеся от пластинчатых агрегатов.

Можно полагать, что в обычных каолинах также присутствует пластиначная разновидность галлуазита, которая в суспензиях, обычно изучаемых под электронным микроскопом, морфологически почти не отличается от каолинитовых частиц.

Плагиоклазы более основного состава, чем олигоклаз, не типичны для гранитов — обычных материнских пород каолинов. Однако изредка все же встречаются залежи каолина, иногда промышленные, образовавшиеся по породам среднего и основного состава (диориты, апортоциты), главный пордообразующий минерал которых представлен андезином или лабрадором.

На Алексеевском месторождении в Северном Казахстане мощные залежи каолина образовались за счет выветривания плагиогранитов, в основе которых преобладает зональный андезин-олигоклаз.

Предварительные данные показывают, что в этих случаях в нижних горизонтах коры выветривания широкое развитие получают монтмориллонитовые продукты изменения плагиоклазов, которые в верхних горизонтах сменяются каолиновыми минералами.

Лабрадор, главный пордообразующий минерал амфиболитов, в древней коре выветривания на о. Ольхон первоначально замещался монтмориллонитом (Чекин, 1973).

Таким образом, при выветривании средних плагиоклазов (андезин, лабрадор) в качестве промежуточных продуктов может образовываться монтмориллонит, который, в свою очередь, будет замещаться каолиновыми минералами в более верхних горизонтах. Детали этого сложного преобразования плагиоклазов еще неясны и требуют дальнейшего изучения. Однако сопоставление результатов изучения начальных продуктов выветривания различных плагиоклазов показывает, что их состав, несомненно, влияет на характер новообразований.

## Выветривание мусковита

Как мусковит, так и его тонкозернистая разновидность серицит — наиболее устойчивые к выветриванию главные алюмосиликатные минералы гранитов. Вследствие этого в каолинах, даже в самых верхних зонах выветривания, почти неизменно присутствует примесь светлых слюдистых минералов. Обычно такие образования называются «гидромусковитом», «гидросерицитом» или просто «гидрослюдами».

Электронно-микроскопическое исследование мусковитовых слюд, отобранных по профилю на каолиновых месторождениях о. Пинос (Куба) и из коры выветривания серицитовых сланцев в Тургайской области (Северный Казахстан), показало, что муско-

вит непосредственно замещается каолинитом. На электронно-микроскопических снимках (фиг. 8—12) представлены декорированные спайные выколки с агрегатами выветрелых частиц мусковита. По характеру декорирования выделяются только две фазы, которые, по данным микродифракции, представлены мусковитом ( $10 \text{ \AA}$ ) и каолинитом ( $7 \text{ \AA}$ ). На кристаллах и чешуйках мусковита (выделяющихся как участки с высокой плотностью декорирующих частиц) видны каолинитовые микрокристаллы размером до нескольких элементарных слоев. Эти новообразования имеют псевдогексагональную форму и одинаковую ориентировку с материнскими кристаллами.

Закономерная ориентировка кристаллов и слоев каолинита указывает (как и при образовании каолинита по микролинн) на явления эпитаксического роста. Однако вследствие более высокой степени топохимического соответствия между каолинитом и мусковитом, число возможных ориентировок нарастающих кристаллов резко ограничено. Вероятно, в случае роста по мусковиту кристаллы каолинита приобретают преимущественно одну пространственную ориентировку, задаваемую моноклинной структурой материнского минерала.

Большая степень топохимического соответствия подчеркивается тем, что даже зародышевые элементарные слои каолинита имеют преимущественно псевдогексагональную форму, а не ромбовидную, как и при образовании по микролинн.

Мусковит замещается каолинитом послойно, на что указывают пространственные взаимоотношения между этими минералами (см. фиг. 11 и 12). Пакеты каолинитовых слоев «переслаиваются» с мусковитовыми пакетами, образуя неупорядоченный сросток каолинит — мусковит.

Здесь можно видеть некоторое сходство с выветриванием триоктаэдрических слюд — флогопита и биотита, когда из первичной слюды образуются сростки из биотитовых (или флогопитовых) и вермикулитовых слоев (Петров, Токмаков, 1965), определяемых в общем как гидробиотиты (или гидрофлогопиты).

Можно полагать, что «гидромусковит» и «гидросерицит», обычно выделяемые в качестве второстепенных минералов в каолинах, представляют собой не что иное как мусковитовые слюды, частично замещенные каолинитом. К аналогичному заключению пришли А. Г. Коссовская и В. А. Дриц (1970) на основании данных рентгеновского изучения выветрелых мусковитов.

## О селективном преобразовании алюмосиликатных минералов при выветривании

Особенности образования начальных продуктов выветривания главных первичных алюмосиликатных минералов, выявленные при помощи метода вакуумного декорирования, свидетельствуют о селективном развитии гипергенных минералов.

В коре выветривания микроклиновых гранитов первыми изменяются пертитовые вrostки и зерна олигоклаза, которые замещаются галлуазитом, в то время как калиевая составляющая полевого шпата остается неизмененной. В более верхних горизонтах коры выветривания (или позднее) после того, как заместились пертитовые вrostки, по микроклину развивается каолинит. Мусковит также замещается каолинитом параллельно с микроклином или несколько позднее. Во всяком случае мусковит отличается исключительно высокой устойчивостью в коре выветривания. Селективное и более раннее развитие галлуазита по олигоклазу позволяет понять появление в низах коры выветривания микроклин-пертитовых и двуполевошпатовых гранитов своеобразного горизонта высококалиевых «щелочных каолинов», в котором выветривание претерпели только плагиоклазовые компоненты, заместившиеся галлуазитом; поэтому в сохранившихся полевых шпатах увеличивается отношение K:Na. В частично и полностью выветрелых породах галлуазит присутствует в качестве почти постоянной примеси, количество которой будет зависеть от состава полевых шпатов материнских гранитов. Этот факт может иметь практическое значение, так как глинистая фракция, получаемая в качестве побочного продукта при выделении полевошпатового концентраты из «щелочного каолина», должна состоять преимущественно из галлуазита — минерала, обладающего специфическими технологическими свойствами.

Преобразование микроклина и мусковита в каолинит и олигоклаза в галлуазит происходит без участия каких-либо промежуточных минералов. Более основные по составу плагиоклазы первоначально могут замещаться монтмориллонитом. Характерно, что при замещении монтмориллонитом не устанавливаются четкие эпитаксические взаимоотношения с плагиоклазами, какие почти всегда наблюдаются для каолинита и галлуазита.

Таким образом, в каолиновых корах выветривания микроклин (и мусковит) первоначально замещается каолинитом, олигоклаз — галлуазитом. Химизм среды выветривания этих минералов качественно и количественно существенно различается лишь в отношении щелочных катионов и кальция. Так, для микроклина и мусковита это будет  $K^+$ , для олигоклаза —  $Na^+$  (при подчиненном количестве  $Ca^{++}$ ) и для более основных плагиоклазов —  $Ca^{++}$  и  $Na^+$ . Известно (Блох, 1969), что эти катионы различаются по своим гидратационным характеристикам.  $K^+$  — как катион с отрицательной гидратацией, будет разупорядочивать поверхностную пленку воды и поэтому слои каолинита имеют возможность расти непосредственно один на другом.  $Na^+$  — обладает заметной положительной гидратацией и, вероятно, он способствует сохранению слоя воды между галлуазитовыми пакетами.  $Ca^{++}$  — характеризуется еще большей, чем  $Na^+$ , положительной гидратационной способностью и удерживает два слоя воды между монтмориллонитовыми пакетами.

Изучение начальных продуктов выветривания главных алюмосиликатных минералов, проведенное с помощью электронно-микроскопического метода вакуумного декорирования, позволило детализировать общие представления о процессе формирования каолиновых профилей и показать особенности механизма роста каолиновых минералов.

В каолиновой коре выветривания гранитов микроклин и мусковит замещаются непосредственно каолинитом, а олигоклаз — галлуазитом без образования каких-либо промежуточных минералов.

Особенности взаимоотношения новообразованных минералов с материнскими (закономерная ориентировка и послойный рост новообразованных слоистых силикатов, замещение материнского минерала вдоль тончайших пор, соизмеримых по размерам с размерами каолинитового слоя, селективное замещение микроплечий и образование псевдоморфоз, состоящих из агрегатов одного какого-либо минерала) свидетельствуют о метасоматическом замещении первичных алюмосиликатных минералов вторичными глинистыми.

Структуры первичных минералов при этом полностью разрушаются, их компоненты переходят в раствор и уже из части растворенных компонентов формируются *in situ* элементарные слои тех глинистых минералов, которые устойчивы в новых физико-химических условиях. Однако на кристаллизацию глинистых минералов сильное влияние оказывает структура первичного минерала, что фиксируется в явлениях эпитаксического роста.

Пока не совсем ясно, в какой мере могут наследоваться новообразованными минералами элементы структур материнских минералов; имеющиеся данные свидетельствуют о том, что трансформационные переходы или так называемые твердофазовые превращения не имеют той большой роли при выветривании, которая отводится им Е. Г. Куковским (1973) и др.

Начальные стадии выветривания полевых шпатов и мусковита, как правило, связаны с плоскостью (001). Именно на этой плоскости наблюдается обильное развитие новообразованных глинистых минералов даже в тех случаях, когда полевые шпаты в общем объеме еще мало изменены. Такое избирательное выветривание полевых шпатов по отношению к кристаллографическим направлениям и следовало ожидать, исходя из природы спайности по (001). Эта плоскость маркирует наименее прочные связи атомов, которые, естественно, будут разрушаться при выветривании легче, чем связи по другим направлениям. Кроме того, вдоль (001) также будут преимущественно развиваться микропоры и микротрешины, по которым поступают агенты выветривания и выносятся «лишние» компоненты.

Алюмосиликатные минералы материнских пород замещаются глинистыми минералами селективно, т. е. микроклин (и мусковит) замещается каолинитом, олигоклаз — галлуазитом. Это свидетельствует об определяющем влиянии на состав и структуру новообразований микролокальных особенностей химизма среды выветрива-

ния, возникающих вследствие различий в химическом составе материнских минералов.

Что касается выветривания мусковита, то можно предполагать, что повышенное содержание  $H_2O^+$  в некоторых так называемых гидромусковитах или светлых гидрослюдах обусловлено присутствием не проблематичного оксония, а каолинита, частично заменившего мусковит.

Минеральный состав каолиновых залежей во многом зависит от особенностей минерального состава материнских пород. Поэтому при изучении минералогии каолиновых профилей выветривания необходимо наиболее полно выявлять и учитывать эти зависимости, на основании которых можно будет предсказывать технологические свойства каолинов разных типов.

### Литература

- Блох А. М. Структура воды и геологические процессы. М., «Недра», 1969.  
Коссовская А. Г., Дриц В. А. О гидрослюдах осадочных пород. В сб. «Глины, их минералогия, свойства и практическое значение». М., «Наука», 1970.  
Куковский Е. Г. Превращения слоистых силикатов. Киев, 1973.  
Петров В. П., Токмаков П. П. Последовательность выветривания магнезиально-железистых слюд и влияние геохимических условий на выветривание. В сб. «Каолиновые месторождения и их генезис». М., «Наука», 1965.  
Финько В. И., Самотоин Н. Д., Чекин С. С. Преобразование микроклина в каолинит при выветривании.—Изв. АН СССР, серия геол. 1972, № 7.  
Чекин С. С. Нижнемезозойская кора выветривания Иркутского амфитеатра. М., «Наука», 1973.  
Чекин С. С., Самотоин Н. Д., Финько В. И. Образование галлуазита при выветривании олигоклаза.—Изв. АН СССР, серия геол., 1972, № 11.  
Loughnan F. C. Chemical Weathering of the Silicate Minerals. Amer. Elsevier. Publ. Comp., Inc., New York, 1969.

## СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ РАЗЛИЧИЯ КАОЛИНИТА В ПОРОДАХ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Ю. А. Русько

Неуклонное расширение сферы использования каолинового сырья, ужесточение в ряде случаев требований к нему отдельных отраслей промышленности, определение путей регулирования его свойств требуют углубленных исследований тонких особенностей слагающих его глинистых минералов, ответственных за многие физико-химические и структурно-механические свойства. К настоящему времени получен достаточный материал по исследованию отечественных и зарубежных каолинов для обоснования общего вывода о том, что основные физико-химические и реологические свой-

ства практически мономинеральных каолинитовых объектов в большей мере зависят от таких важнейших особенностей составляющего их минерала, как степень структурной упорядоченности и совершенство кристалломорфологической окристаллизованности (Murray, Lyons, 1956, 1960; Bundy a. o., 1965; Куковский, 1966; Русько, Комская, 1966; Русько, Иванов, 1970; Rusko, Komskaia, 1970).

Взаимодействие кристаллитов глинистых минералов с жидкой или газообразной фазами осуществляется на поверхности раздела между дисперсной фазой и дисперсионной средой. При этом реальная структура кристаллической поверхности в значительной мере определяет многие физико-химические явления. В силу отсутствия заметных изоморфных замещений в каолините и характера идеального варианта его структуры основной активной поверхностью кристаллитов являются области «оборванных связей», т. е. поверхности, не лежащие в плоскости наиболее развитых граней базопинакоида или плоскости спайности. Отклонение же реальной кристаллической структуры каолинита от идеальной модели, возникновение и концентрация различного рода протяженных и точечных дефектов непременно приводят к нарушению, в большей или меньшей мере, энергетического баланса и возникновению новых активных центров, в том числе и на базопинакоидных гранях, влияющих на физико-химические свойства отдельных кристаллитов и реологические свойства их совокупностей в жидкой среде. Не менее ответственны за существенные вариации этих свойств каолинитов их кристалломорфологические особенности, т. е. степень развития кристаллографической огранки индивидуальных микрокристаллов и характер их облика, зависящий от соотношения основных параметров. Понятно, что развитие огранки кристаллитов в значительной мере определяет количество и концентрацию оборванных или структурно нескомпенсированных связей конкретной структуры, что не может не отразиться на поверхностных свойствах. Последние не только определяют реакционную способность твердой фазы, но и в известной мере сказываются на взаимодействии частиц при образовании коагуляционных структур в суспензиях и пастах. При этом немаловажная роль принадлежит облику и размерности частиц, а также характеру распределения их совокупностей по этим показателям (Русько, Комская, 1966; Rusko, Komskaja, 1970). Выяснение этих основных зависимостей свидетельствует о том, что чисто эмпирический подход к оценке и регулированию свойств, определению оптимальной целесообразности использования той или иной разновидности каолина является уже явно недостаточным.

В этой связи немалый интерес представляет выяснение существования, относительной распространенности и пространственно-генетической приуроченности структурных и морфологических модификаций каолинита в коре выветривания Украинского щита, являющейся, по существу, крупнейшей каолиновой провинцией мира. С другой стороны, эти сведения также важны для более глубокого

познания генетической природы наиболее распространенного минерала этой формации и уточнения, таким образом, наших представлений об условиях и процессах формирования древних кор выветривания и связанных с ними полезных ископаемых.

С целью получения такой информации было предпринято систематическое изучение широкого круга объектов из многочисленных профилей выветривания различных кристаллических пород Украинского щита, результаты которого кратко изложены в данной работе. Все профили выветривания, охваченные исследованием каолинита, подразделяются в зависимости от состава гипергенных минералов, составляющих верхнюю, в основном глинистую часть коры, на четыре основных минеральных типа.

I. Собственно каолинитовый тип, характеризующийся полным господством каолинита. Допускается незначительная примесь гидрослюд три- и диоктаэдрического ряда в нижних зонах. Профили этого типа образовались на пегматитах, аplit-пегматоидных гранитах, плагиогранитах, альбититах, щелочных гранитах, порфировидных гранитах кировоградского типа (Коростенский plutон, Среднее и Нижнее Приднепровье, Побужье).

II. Гидрослюдисто-каолинитовый профиль выветривания, характеризующийся, наряду с господством каолинита, возрастанием роли гидрослюдистых минералов и возможным появлением незначительных примесей монтмориллонита, развит на породах, содержащих существенное количество породообразующих слюд. К таким породам относятся многие разновидности гранитов (чудново-бердичевские, коростенские, житомирские, токовские), широко распространенные биотит-плагиоклазовые гнейсы и мигматиты (северо-западная часть Украинского кристаллического щита, Побужье, Приднепровье, Приазовье).

III. Монтмориллонит-каолинитовый тип объединяет профили, характеризующиеся не только постоянным присутствием в зоне частичной аргиллитизации монтмориллонита, но и возрастшим его количественным содержанием, в ряде случаев до породообразующего значения. К этому типу относятся профили на чарнокитах, гранит-сбитах, сбитах, гранодиоритах, на амфибол-пироксен-плагиоклазовых гнейсах, монцонитах, сиенитах, аортозитах (Коростенский и Корсунь-Новомиргородский plutоны, Среднее и Верхнее Побужье и Приазовье).

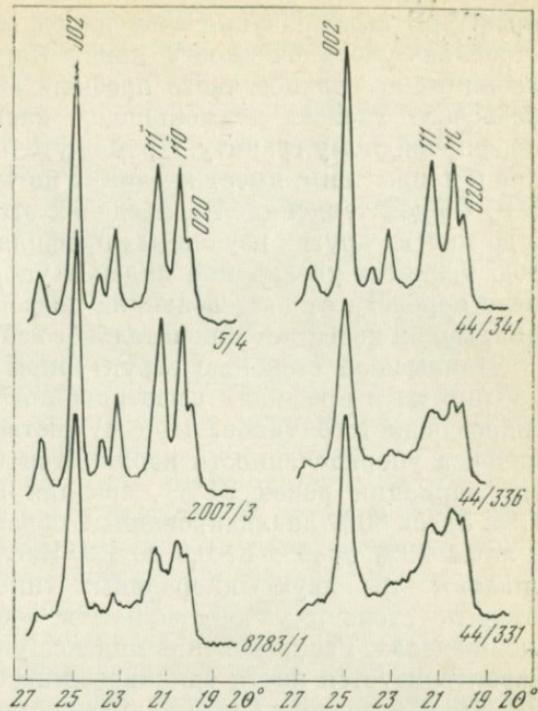
IV. Гетит-(гипбсит)-гидрохлорит-монтмориллонит-каолинитовый тип профилей отличается от упомянутых возрастанием породообразующего значения монтмориллонита, гидрохлорита, гетита, реже гипбсита и уменьшением содержания каолинита соответственно. Этот тип по существу, объединяет два подтипа — с гипбситом и без него по той причине, что соответствующие профили выветривания образуются на одних и тех же исходных породах, характеризуются аналогичным строением и составом, за исключением четвертой, гетит-гипбситовой, зоны. К этому типу относятся профили выветривания на габбро-аортозитах, габбро-диабазах, габбро-перидотитах.

такс, габбро-монцонитах, габбро-норитах, амфиболитах, скарноидах, хлорит-амфиболовых сланцах (северо-западная часть Украинского щита, Среднее Приднепровье). Полные профили выветривания, венчающиеся четвертой, гетит-гипситовой, зоной, встречены в Ингулецко-Днепровском, Корсунь-Новомиргородском районах Украины на габбро-лабрадоритах, амфиболитах и хлорит-роговообманковых сланцах в районе Смелянского и Высокопольского места рождения бокситов.

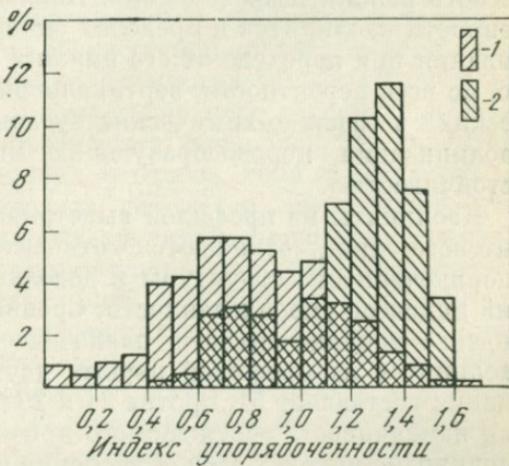
Сравнительное изучение каолинитов из многочисленных профилей выветривания различных пород Украинского щита, а также различных зон и подзон одних и тех же профилей, показало большие колебания относительной степени совершенства или упорядоченности их структуры (фиг. 1). Под «степенью упорядоченности» каолинита понимается относительная мера нарушения строгой периодичности реальной исследуемой структуры, вызванная дефектами внутреннего строения отдельных слоев и главным образом неупорядоченностью их взаимного расположения. Числовой индекс относительной степени упорядоченности структуры каолинита, определенный по разрешению рефлексов 020, 110 и 111 (Bates, Hinckley, 1959), колеблется от 0—0,3 для неупорядоченного каолинита до 1,65 для вполне упорядоченного. Судя по разрешению характерных рефлексов 021 и 021̄, а также по их положению, особенно более интенсивного отражения 021̄ (в случае ослабления рефлексов с  $K \neq 3n$ ) эти каолиниты характеризуются триклинической элементарной ячейкой. При сопоставлении каолинитов из различных профилей выветривания выявляется прежде всего общая связь между относительной степенью упорядоченности их структуры и характером исходной породы, в коре выветривания которой они образовались. В соответствии с этим на гистограмме распределения генеральной совокупности каолинитов (837 образцов) по значениям индекса упорядоченности совершенно четко и однозначно вырисовываются два максимума, отвечающие значениям 0,7—0,8 и 1,2—1,4 (фиг. 2). Эти два максимума соответствуют двум основным генетическим группам каолинитов, т. е. образовавшимся в коре выветривания соответственно основных и кислых пород. Комбинированный характер гистограммы распределения частостей генеральной совокупности хорошо виден при наложении на нее гистограммы, отвечающей одной из групп каолинитов, в частности первой (см. фиг. 2). Гистограммы двух генетических групп каолинитов достаточно индивидуальны и выражительны. Каолиниты из коры выветривания кислых пород (гранитов, аплитов, пегматитов, гнейсов, мигматитов, гранодиоритов и др.), а также многих щелочных пород обладают высокой степенью совершенства структуры по сравнению с каолинитами, образовавшимися при выветривании основных пород (амфиболитов, апортозитов и других габброидов).

Обращает на себя внимание значительное колебание величины индекса упорядоченности каолинитов из коры выветривания близких по составу материнских пород и, больше того, заметные в

**Фиг. 1.** Характерный участок дифрактограмм каолинитов различной степени упорядоченности из профилей выветривания гидрослюдисто-каолинового минерального типа



риации его в пределах профиля выветривания одной и той же исходной породы. Показательны в этом отношении результаты, полученные при изучении каолинитов из коры выветривания кислых пород района Глуховецкого месторождения каолина. Материнские породы здесь представлены главным образом биотит-плагиоклазовыми и гранат-биотит-плагиоклазовыми гнейсами, чудново-бердичевским гранитом и порфировидным гранитом кировоградского типа. Полученные величины индекса упорядоченности каолинитов четко разбиваются на три группы, соответствующие



**Фиг. 2.** Гистограммы распределения каолинитов по величине индекса упорядоченности  
1 — каолины по основным породам;  
2 — каолины по кислым породам

профилям выветривания этих исходных пород. Наиболее высокой степенью упорядоченности кристаллической структуры обладает каолинит из верхней части профиля выветривания биотит-плагио-клавового гнейса, наименеешей — каолинит, образовавшийся по порфировидному граниту. Промежуточные значения, но более близкие к наивысшим, имеет каолинит по чудново-бердичевским гранитам. Общей тенденцией в пределах этих профилей, как впрочем и во многих других изученных профилях выветривания кислых пород, является увеличение индекса упорядоченности каолинита по мере перехода от нижележащих подзон к зоне полной каолинизации, где он достигает максимального значения.

Наивысшей степенью структурной упорядоченности обладают каолиниты в профилях выветривания каолинитового и каолинит-гидрослюдистого типов. При существенном колебании значений индекса упорядоченности каолинитов (от 0,60 до 1,55; коэффициент вариации равен 21%), средняя арифметическая составляет 1,15. Здесь 80% анализированных образцов имеет его значение  $>1$  и лишь 20% проб — от 0,6 до 1,0. Каолиниты из профилей выветривания этих двух минеральных типов практически не отличаются по степени упорядоченности, варьирующей в одних и тех же пределах. Распределение индекса упорядоченности по величине характеризуется почти одинаковыми статистическими показателями. Это обусловлено близостью вещественного состава материнских пород и свидетельствует об аналогичных в целом условиях выветривания и каолинообразования.

Анализ распределения каолинитов различной упорядоченности с учетом результатов петрографо-минералогического изучения соответствующих профилей выветривания этих двух типов показал, что наблюдаемые различия между каолинитами обусловлены не столько вариациями в составе породообразующих минералов исходных пород, сколько другими петрографическими параметрами и факторами, определяющими локальные особенности гидродинамического режима выветривания. Наблюданное увеличение упорядоченности каолинитов в пределах одного и того же профиля выветривания при переходе от его нижних частей к верхним обусловлено, по всей вероятности, вертикальной зональностью гидродинамических и физико-химических условий, а также очередностью каолинизации породообразующих минералов, определяемой их устойчивостью.

Каолиниты из профилей выветривания монтмориллонит-каолинитового типа отличаются относительно невысокой степенью упорядоченности структуры и довольно большим размахом значений индексов упорядоченности. Средняя арифметическая значений индекса упорядоченности равна здесь 0,70 против 1,15 и 1,16 у каолинитов из профилей первых двух типов, а коэффициент вариации составляет 51, против 21 и 23% соответственно. Значительная изменчивость обсуждаемого признака в пределах этой группы каолинитов находит свое объяснение прежде всего в том, что монт-

мориллонит-каолинитовым минеральным типом объединены профили выветривания материнских пород, значительно отличающихся петрографически. Более высокая степень совершенства структуры здесь присуща каолинитам из профилей выветривания кислых мезократовых пород (индекс упорядоченности колеблется от 0,6 до 1,2), а также некоторых щелочных пород и наиболее низкая — каолинитам, образовавшимся в профилях выветривания анортозитов (индекс упорядоченности лежит в пределах 0,2—0,8). Это явление свидетельствует о существовании заметных различий в условиях каолинизации разнородных пород, несмотря на то, что по ним образуются профили формально одного минерального типа. Каолиниты из профилей выветривания кислых мезократовых пород (гибридных пород гранитоидного ряда, плагиоклазовых гнейсов со значительным содержанием амфиболов и пироксенов) по своим структурным особенностям явно тяготеют к каолинитам из профилей I и II минерального типов, тогда как каолиниты по основным породам (анортозитам и др.) — к таковым IV минерального типа.

Подавляющее большинство каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания гётит-(гиппсит)-гидрохлорит-монтмориллонит-каолинитового минерального типа характеризуются относительно невысокой степенью упорядоченности структуры. Около 75% анализированных образцов представлены каолинитом с индексом упорядоченности  $< 1$ . Наиболее низкой степенью упорядоченности структуры обладают каолиниты из профилей выветривания габбро-анортозитов и других габброидов, реже — амфиболитов. Каолиниты из профилей выветривания амфиболитов характеризуются значительными колебаниями обсуждаемой характеристики как при сопоставлении образцов из различных профилей, так и в пределах одного и того же разреза. В общем они обладают не самой низкой степенью упорядоченности в пределах этой группы, а скорее средней или выше средней. Нужно отметить, что каолиниты из профилей выветривания идентичных пород не отличаются упорядоченностью структуры, независимо от наличия или отсутствия в профиле выветривания четвертой зоны с гиппситом. Сопоставления показывают, что вариация обсуждаемой характеристики каолинитов из профилей выветривания различных основных пород (III и IV минеральные типы) в значительной мере обусловлена различиями в составе их породообразующих минералов. На характеристике каолинитов, помимо прочих факторов, явно сказывается возросшая роль стадийных слоистых силикатов структурного типа 2:1 и 2:1:1 в этих профилях выветривания. Характер распределения каолинита различной степени кристалличности по минеральным типам профилей выветривания, особенности вариаций этой характеристики в профилях, относящихся к одному типу, и даже в пределах отдельных профилей свидетельствуют о том, что обсуждаемый признак является довольно чувствительным к условиям среды минералообразования. В сложной многокомпонентной и открытой системе, какой является выветривающаяся кристалличес-

ская порода, упорядоченность структуры образующегося каолинита определяется, по-видимому, целым рядом факторов различного плана и порядка, находящихся в определенной причинно-следственной связи. Это факторы кристаллогенетического, физико-химического, минералогического, петрографического, геоморфологического, гидрогеологического и климатического планов.

Каолинит, слагающий глинистую часть промышленных каолинов, согласно электронно-микроскопическим наблюдениям, обычно представлен мелкими кристалликами размером от 0,2 до 4 мкм по грани базопинакоида и от 0,05 до 0,5 мкм по толщине, обладающими характерными морфологическими особенностями. К последним относится прежде всего сильная уплощенность частиц и более или менее выраженная псевдогексагональная огранка. Наиболее развитая видимая поверхность частиц, представленная гранью базопинакоида или плоскостью спайности, часто ровная и гладкая. На ней в закономерном срастании могут находиться более мелкие кристаллки. Каждущееся однообразие формы каолинитовых индивидов, упрощенно представленных нередко в виде пластинчатых частиц с соотношением крайних размерностей около 10 : 1, оказывается ошибочным при детальном изучении кристалломорфологических особенностей кристаллитов, слагающих каолин различных месторождений. Различия в их морфологии выражаются главным образом в степени развития кристалломорфологической огранки, облике, форме контуров, характере видимой поверхности, наличии и относительном количестве закономерных сростков. Размерность индивидуальных частиц, соотношения основных параметров, характеризующих их облик, а для образца в целом — распределение частиц по величине этих показателей, также являются критериями кристалломорфологического развития.

Электронно-микроскопическое изучение многочисленных образцов каолинита из различных профилей выветривания показало, что несмотря на общие кристалломорфологические черты, наблюдаются весьма существенные различия морфологических особенностей слагающих их индивидов. Особенно четко это наблюдается при сопоставлении каолинитов, образовавшихся в профилях выветривания различных минеральных типов. Менее резкими, но все же явными, морфологическими различиями могут обладать каолиниты из профилей выветривания близких по составу материнских пород, нередко в пределах одного месторождения. Последнее видно не столько при качественной оценке морфологических особенностей частиц каолинитов, сколько при обобщенной количественной, на основании измерения параметров индивидуальных кристаллитов большой совокупности (600 частиц) и определения по ним коэффициента формы или геометрического критерия по формуле:

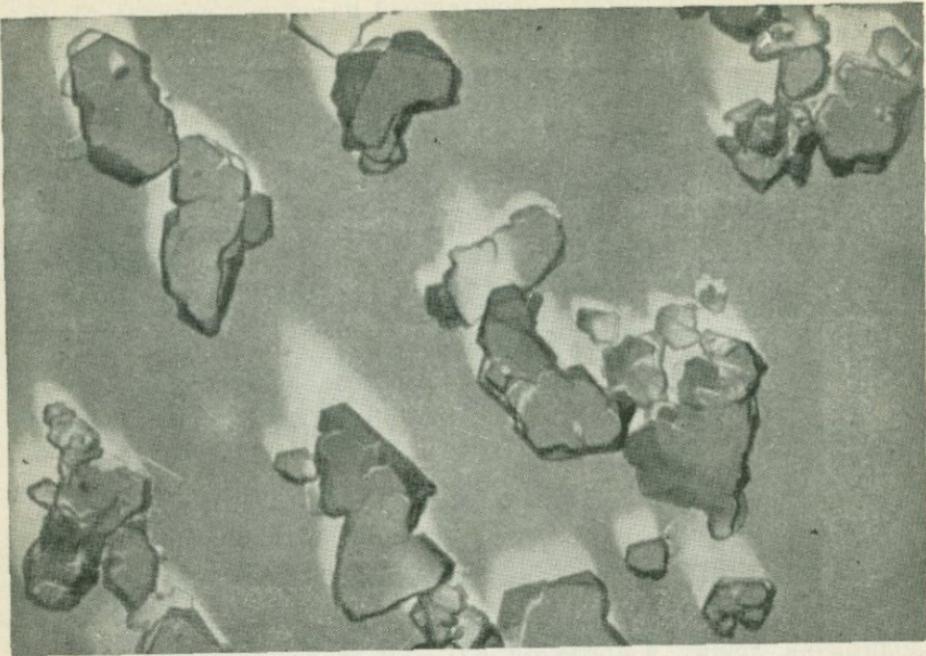
$$K\phi = \frac{a(a+c)}{b \cdot c},$$

где  $a$  — измеренная ширина,  $b$  — длина и  $c$  — толщина частицы.

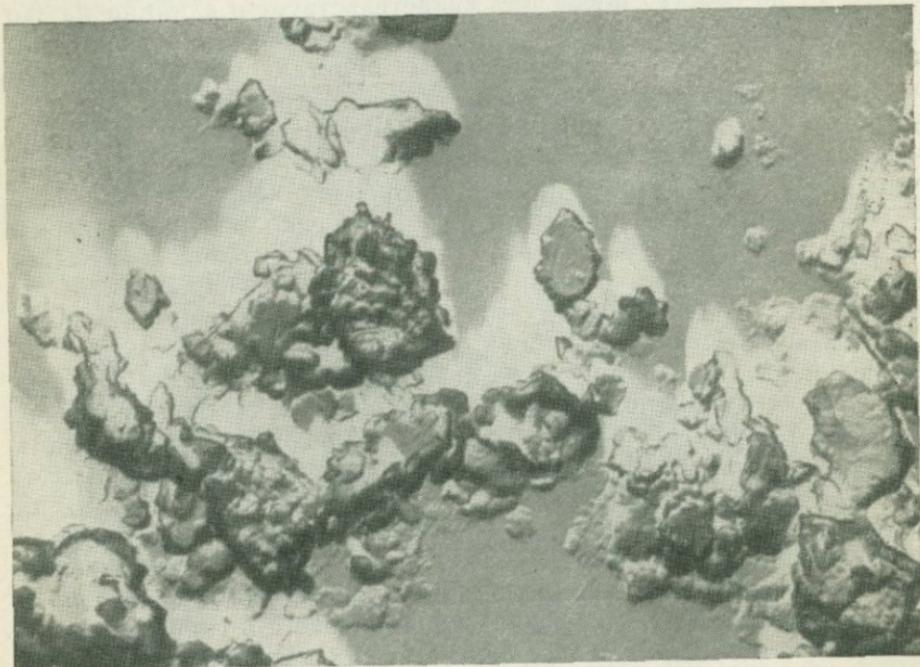
Если коэффициент формы, выведенный на основе расчета геометрического критерия призмы с помощью приведенного радиуса, своей величиной непосредственно не определяет форму соответствующей частицы, то он достаточно четко указывает степень отклонения ее от изометрической формы. Попутно заметим, что установлена определенная связь между величиной коэффициента формы и реологическими свойствами каолинитов ряда месторождений (Русько, Комская, 1966). Степень окристаллизованности индивидов каолинита можно приближенно оценить в восьмибалльной шкале по количеству развитых граней, которые проектируются, за исключением граней базопинакоида, в виде реберных форм на электронно-микроскопических изображениях.

Для частиц сложной формы, представляющих собой обычно сростки индивидов, оценка аппроксимируется степенью развития полигонального контура, отдельные элементы которого составляют углы, близкие к  $120^\circ$ .

Наилучшей окристаллизованностью индивидов в общей массе характеризуются каолиниты, образовавшиеся в профилях выветривания собственно каолинитового и гидрослюдисто-каолинитового типов, т. е. при выветривании кислых пород (фиг. 3). Среднее значение индекса окристаллизованности частиц большинства этих каолинитов лежит в пределах 6,0—7,8 и лишь незначительное число образцов этого минерала характеризуется менее совершенной огранкой кристаллитов. Характерно, что каолиниты различной степени окристаллизованности встречены в коре выветривания аналогичных по составу пород, что свидетельствует о влиянии на это свойство локальных особенностей физико-химических условий каолинизации. Наименее совершенным кристалломорфологическим развитием характеризуются каолиниты из профилей выветривания основных пород (IV и меньше III минеральные типы). Особенно выделяются этим каолиниты из профилей выветривания лабрадоритов, габбро-анортозитов и других габброидов (фиг. 4), имеющие индекс окристаллизованности от 1 до 4. Нередко они представлены частицами неправильной формы, без явных признаков кристаллографической огранки. Однако это не является общим и строгим правилом. В ряде профилей выветривания габброидов встречены каолиниты относительно лучшей окристаллизованности, но все же отличающиеся от каолинитов из коры выветривания кислых пород или ее степенью, или очень малой размерностью частиц. Последнее довольно характерно для каолинитов из профилей выветривания амфиболитов. Каолиниты из профилей выветривания монтмориллонита-каолинитового минерального типа, но сформированные на кислых мезократовых породах (гибридные породы гранитоидного ряда, плагиоклазовые гнейсы, содержащие амфиболы и пироксены) по своим морфологическим особенностям часто довольно близки к тем, что образовались в профилях каолинитового и гидрослюдисто-каолинитового типов. Среднее значение индекса окристаллизованности у них лежит в пределах 5,0—7,5. Отмеченные основные



Фиг. 3. Каолинит из профиля выветривания пегматоидного гранита.  
Увел. 12000

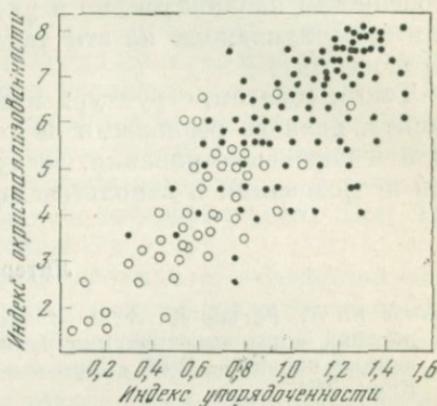


Фиг. 4. Каолинит из профиля выветривания габбро-анортозита. Увел. 12000

закономерности проявления кристалломорфологических особенностей у каолинитов из профилей выветривания различных типов являются в какой-то мере обобщенными, выведенными на основании анализа большого фактического материала. Они, естественно, не могут отразить исключения и все частные вариации этих особенностей в пределах однотипных, аналогичных или одних и тех же профилей. Такие вариации имеют место и выявлены, в частности, при статическом изучении морфологических особенностей каолинитов главнейших месторождений УССР (Русько, Комская,

**Фиг. 5.** Распределение каолинитов по величине индексов структурной упорядоченности и окристаллизованности

Точки — каолиниты по кислым породам;  
кружки — каолиниты по основным породам



1966; Иванов и др., 1971). Так например, относительно хорошо окристаллизованные каолиниты, слагающие основные литологические разности глуховецкого каолина, образовавшиеся по чудново-бердичевскому, порфировидному, пегматоидному и биотит-платиоклазовому гнейсу, заметно различаются по величине коэффициента формы (соответственно: 14,6; 39,6; 15,4; 11,5), причем особо резко выделяется каолинит из профиля выветривания порфировидного гранита.

Относительно зависимости между структурными и морфологическими особенностями каолинита существует противоречивость мнений. Она вызвана в известной мере тем, что соответствующие сопоставления часто проводились без учета различной генетической природы каолинитов, а для терригенного каолинита — его геологической истории. Анализ соотношения между структурной упорядоченностью и кристалломорфологическим развитием каолинитов на широко представленном материале коры выветривания пород Украинского кристаллического щита указывает на существование определенной связи между ними. Об этом свидетельствуют изложенные выше общие данные о структурных и кристалломорфологических вариациях каолинита. Показателен в этом отношении характер расположения и группировки точек, отвечающих исследованным каолинитам, в осях — индекс упорядоченности и индекс окристаллизованности (фиг. 5). Наряду с заметным уменьшением упорядоченности структуры этого минерала ухудшается окристаллизованность его индивидов. Сравнительное электронно-микроско-

ническое исследование ряда каолинитов украинских месторождений показало также определенную зависимость между степенью упорядоченности структуры и характером микротопографии кристаллитов, выявляемым с помощью вакуумного декорирования золотом (Русько, Иванов, 1970). По мере разупорядочения структуры усложняется характер микроморфологии благодаря проявлению различных дефектов и связанных с ними энергетических аномалий. Эти данные не только демонстрируют в известной мере влияние структурных и других протяженных дефектов на морфологические особенности каолинитов, но и указывают на возможную общность факторов, влияющих на эти характеристики в процессе каолинообразования.

Таким образом, структурные и морфологические вариации каолинита, являясь реальными не только в осадочных образованиях, но и в коре выветривания, заслуживают пристального внимания при исследовании и использовании различных каолинов.

### Литература

- Иванов Ю. К., Русько Ю. А., Теодорович Ю. Н. Минералогическая характеристика коры выветривания района Глуховецкого месторождения первичных каолинов. В сб. «Коры выветривания на территории УССР», ч. 2. Киев, 1971.
- Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, 1966.
- Русько Ю. А., Комская М. С. Зависимость структурно-механических свойств паст от морфологии каолинита. В сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., «Наука», 1966.
- Русько Ю. А., Иванов Ю. К. Микроморфология каолинита различной степени кристалличности.—Минер. сб. Львовского ун-та, 1970, № 24, вып. 4.
- Bates T. E., Hinckley D. N. Mineralogy and petrology of the Piedmont and Coastal Plain regions of southeastern United States.—Progress Report, 1958—1959, the Pennsylvania State University, 1959.
- Bundy W. M. Johns W. D., Murray H. H. Physico-chemical properties of kaolinite and relationship to paper coating quality.—TAPPI, 1965, v. 48, N 12.
- Murray H. H., Lyons S. C. Correlation of paper coating quality with degree of crystal perfection of kolinite.—Proc. 4th Nat. Conf. on clays and clay minerals, 1956.
- Murray H. H. Lyons S. C. Further correlations of kaolinite crystallinity with chemical and physical properties.—Proc. 8th Nat. Conf. on clays and clay minerals, 1960.
- Rusko Ju. A., Komskaja M. S. Der einfluss der morphologischen besonderheiten von kaoliniten auf deren technologische und struktur-mechanische eigenschaften. International Baustoff — und Silikattagung, Kurzreferate, Weimar, 1970.

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТОВ В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА КАОЛИНОВ

Е. Г. Куковский

Каолинит как главный породообразующий минерал каолина обладает строгим химическим составом со стабильным соотношением кремния и алюминия; в структуре каолина соотношения этих элементов всегда остаются неизменными. Любое отклонение от стехиометрии в составе указывает лишь на примесь минерала, связанного с избыточной частью соответствующего элемента. В отличие от других глинистых минералов, каолинит не является фазой переменного состава и в нем исключается любой вид изоморфизма, а в структуре каолинита кремний располагается только в тетраэдрических положениях и алюминий — в октаэдрических. Под  $\text{H}_2\text{O}^+$  подразумеваются только гидроксилы.

Постоянный химический состав каолинита — следствие общей геохимической закономерности выветривания различных пород: их дистилляции от всех химических элементов (катионов), кроме алюминия, минимального ему эквивалента кремния и водородного иона. В каолините воплощен непреклонный принцип выветривания — инконгруэнтное растворение алюмосиликатов и силикатов, при котором полностью переходят в раствор из твердой фазы и выносятся из зоны выветривания щелочные и щелочноземельные элементы, частично — кремний и полностью остается в твердой фазе алюминий. Последний и является основой структуры конечного продукта выветривания — каолинита (Куковский, 1973).

В кристаллохимическом смысле неизбежность каолинитового слоя продиктована почти идеальной соразмерностью алюминиевого катиона с ортогруппами кремнекислородных тетраэдров (правило Н. В. Белова), в результате чего эти группы полимеризуются в бесконечную двумерную сетку, согласующуюся без особых напряжений с сеткой алюминий-гидроксильных октаэдров. Вероятно, с этой соразмерностью следует связывать исключительно высокое средство алюминия к кремнезему и, как следствие, практическую нерастворимость его в гипергенных условиях, аккумуляцию в собственном силикате с исключением необходимости в любом из сопутствующих элементов. Некоторые исследователи показывают возможность ограниченного изоморфизма катионов в каолинитовом слое с привлечением крупных катионов в межслоевые позиции. Однако до сих пор однозначных данных по этому вопросу не получено и, судя по тому, как строго соблюдается в природе отмеченный выше принцип выветривания, возможность получения таких данных, по-видимому, исключена.

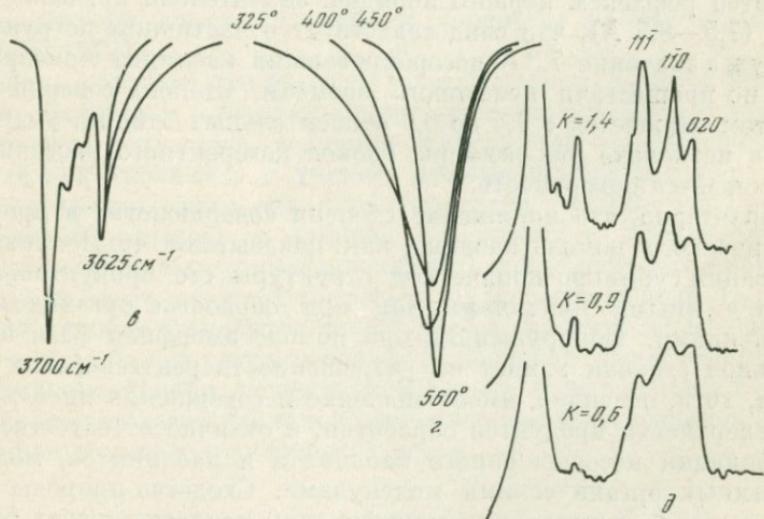
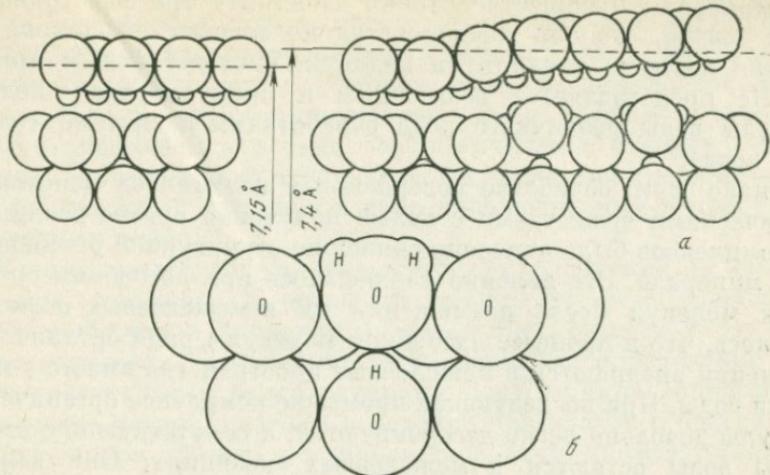
Постоянный химический состав вместе с тем не предопределил идентичность структуры генетически различных форм каолинита. Далеко нередкими считаются значительные вариации физических

и физико-химических свойств каолинитов различных месторождений при одинаковом химическом составе и степени дисперсности (Куковский, 1966). В то же время рентгеновские и электронные дифракционные картины показывают существенную разницу в структурной упорядоченности таких каолинитов, выражющуюся в различном разрешении ряда групп дифракционных рефлексов, что аппроксимируется определенным порядком в наложении плоских сеток в слое и смежных слоев друг относительно друга. Рентгеновские дифрактограммы дают возможность в каком-то приближении количественно оценить степень совершенства в величинах от 1,5 до 0,3 относительных единиц для структур от совершенной до несовершенной соответственно.

Однако геометрические представления о природе несовершенства практически не объясняют свойств каолинита и это послужило причиной поисков других вариантов моделей для объяснения различия свойств при идентичности состава. Один из таких вариантов возник при исследовании рентгеновских дифракционных картин, инфракрасных (ИК) и протонного магнитного резонанса (ПМР) спектров каолинитов с различной степенью совершенства структуры при их непрерывном нагревании до 400°С в специальных приставках к дифрактометру и спектрометрам с непрерывной регистрацией изменения дифракционных и спектральных картин в кинетике нагрева.

Была обнаружена зависимость глубины несовершенства от количества молекул воды, расположенных в кольцах оснований тетраэдров поверхности слоя. В локальных местах расположения таких молекул нарушается взаимосвязь смежных слоев, сокращаются размеры октаэдрической сетки, обычно несколько растянутой, в результате чего возможны разрывы сплошности слоев, образование дислокаций; по таким местам создаются границы блоков когерентного рассеяния, вмещающих определенное количество упорядоченных слоев, тем большее, чем выше степень совершенства структуры кристалла в целом (фигура, а).

Молекулы воды размещаются в углублениях колец с образованием изогнутых водородных связей с каждой парой противоположных в кольце кислородных атомов и диполь-дипольным взаимодействием с внутрислоевым гидроксилом (см. фигуру б). При такой ситуации молекула обладает только одним вращательным движением вокруг оси третьего порядка, каждая О—Н связь ее не испытывает влияния соседних молекул и нагрузок от других моментов движения. Поэтому ИК-полоса поглощения остается узкой, а по частоте совпадает с низкочастотной полосой валентных колебаний гидроксила, связанного наиболееочно с кислородным атомом соседнего слоя (см. фигуру, в). Несимметричные нагрузки на О—Н-связи молекулы за счет их различной длины в связи с дитригональным мотивом кольца кислородных атомов четко проявляются в области 3400—3550 см<sup>-1</sup> ИК-спектров в виде двух слабых, но отчетливых полос поглощения. Так же заметно различие в про-



Схематическое расположение кристаллизационных молекул в межслоевых позициях каолинита (а, б), ИК-спектры поглощения валентных колебаний О—Н-связей (в), термограммы (г) и дифрактограммы (д) каолинов различной степени совершенства структуры

цессах дегидроксилизации в зависимости от числа кристаллизационных (как их более правильно следовало бы называть) молекул. Чем их больше и чем, следовательно, меньше структурная упорядоченность каолинита, тем раньше начинается этот процесс (см. фигуру, г).

При исследовании генетической стороны природы несовершенства нами (Куковский, 1973) было установлено, что величина этого параметра является довольно стабильной, не изменяется ни во времени, ни в пространстве, но зависит главным образом от струк-

туры минерала, предшествовавшего каолиниту при выветривании. Иначе говоря, степень совершенства не зависит от времени воздействия воды на каолинит и является наследственным признаком. Не представляется возможным и принудительно внедрить молекулы воды различного рода обработками в системе «каолинит — вода».

Однако при обработке совершенных каолинитов некоторыми органическими веществами с целью получения органо-каолинитовых комплексов было отмечено снижение структурной упорядоченности минерала. Это явление наблюдалось при десорбции органических молекул после размещения их в межслоевых позициях. Оказалось, что в процессе адсорбции молекулы ряда органических соединений внедряются в межслоевые пространства вместе с молекулами воды. При последующей промывке комплекса органические молекулы довольно легко десорбируются, а сопутствующие им молекулы воды остаются в межслоевых позициях. Они занимают углубления колец постепенно; на дифрактограммах часто наблюдаются рефлексы первого порядка, значительно превышающие  $7,2 \text{ \AA}$  ( $7,5$ — $8,5 \text{ \AA}$ ), что свидетельствует о частичном погружении молекул, а значение  $7,3 \text{ \AA}$  десорбировавший каолинит приобретает лишь по прошествии некоторого времени. Степень совершенства при этом снижается с 1,4 до 0,6 относительных единиц, уменьшаются в несколько раз размеры блоков когерентного рассеяния и увеличивается поверхность.

Характерно, что понижение степени совершенства в процессе механического помола каолина, как показывают тщательные исследования субмикроскопической структуры его продуктов, определяется иными причинами, чем при обработке органическими соединениями. Обнаруженная при помоле аморфная фаза в значительной степени влияет на разрешенность рентгеновских рефлексов, хотя, очевидно, имеет значение и совершенно иной характер поверхности продуктов обработки, в отличие от естественных модификаций несовершенного каолинита и каолинитов, модифицированных органическими молекулами. Сходство природы несовершенства двух последних модификаций свидетельствует о правильности выбора модели с кристаллизационными молекулами воды.

Поскольку каолинит больше всего используется в конденсированной дисперсной системе, прочность ее коагуляционной пространственной сетки должна зависеть от характера поверхности и в частном случае — от числа активных центров на ней. Последнее, несомненно, тем больше, чем ниже степень структурной упорядоченности каолинита. Поэтому при использовании природных модификаций каолинитов определение степени совершенства их структуры приобретает особый смысл.

Как твердая дисперсная фаза каолинит характеризуется анизотропным характером поверхности. Подавляющая ее часть, представленная базисными гранями, обладает усредненным диаполем

вследствие разнородности анионных наружных сеток и, следовательно, противоположными остаточными зарядами. Стабильность их обеспечивается внутрислоевой стехиометрией и это исключает активное взаимодействие катионов среды с кислородной поверхностью. В то же время «разорванные» связи торцевых граней кристаллов оказываются весьма восприимчивыми к сорту катионов среды и получают явно отрицательный заряд при высокой концентрации щелочных катионов и явно положительный в присутствии водородных ионов.

В такой же мере это характерно и для искажений на поверхности слоя, связанных с разрывом сплошности сеток, появлением дислокаций, что в сущности и определяет степень структурной упорядоченности. Увеличение несовершенства определенно вызывается повышением числа активных центров типа торцевых «разорванных» связей, поэтому поведение кристаллов в коагуляционной структуре должно регулироваться этим числом, независимо от того, взаимодействуют ли «плоскость — ребро» или «плоскость — плоскость», поскольку дефекты поверхности должны быть по характеру заряда идентичны торцевым частям кристаллов (Мейер, 1972).

Таким образом, при оценке качества каолина следует полагать, что несомненным и ведущим признаком должна быть степень совершенства структуры, величина структурной неупорядоченности кристаллов каолинита с учетом, несомненно, размеров их. Если степень дисперсности для характеристики каолина используется достаточно широко, то степень совершенства кристаллической структуры только начинает приобретать значимость, хотя важность его в этом, как и в других вопросах, трудно переоценить. Исключительно важной становится также проблема природы несовершенства и способов ее регулирования. Показанные выше возможности в этом направлении исследований весьма перспективны и реализовать их в области каолинов неотложная задача современных исследовательских и практических работ.

### Литература

- Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. Киев, 1966.  
Куковский Е. Г. Превращения слоистых силикатов. Киев, 1973.  
Мейер К. Физико-химическая кристаллография. М., изд-во «Металлургия», 1972.

# ДИФРАКЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАНОСЛОЙНЫХ МИНЕРАЛОВ КАОЛИНИТ-МОНТМОРИЛЛОНИТ

В. А. Дриц, Б. А. Сахаров

До недавнего времени считалось, что в природе существуют лишь смешанослойные минералы, структура которых образована совокупностью слоев 2:1, отделенных друг от друга межслоевым материалом, разным по составу, природе и строению (например, монтмориллонитовым, слюдистым, хлоритовым и т. п.). Такая точка зрения казалась вполне естественной и обусловленной самой природой слоистых силикатов, в которых силы связи в пределах слоев существенно прочнее чем между слоями. Поэтому всякое структурное изменение слоистых силикатов и в особенности глинистых минералов 2 : 1 должно начинаться с наиболее слабых и «вязимых» звеньев структуры — с их межслоевых промежутков. Отсюда вполне понятна легкость, с которой в природе в результате стадийных трансформаций одних минералов в другие (например, биотит → вермикулит, монтмориллонит → иллит и т. п.) образуются смешанослойные минералы. С другой стороны, возможность образования систем из чередующихся в пределах одного кристалла, гетерогенных в структурном отношении слоев, например, каолинитовых и монтмориллонитовых, казалась невероятной тем более, что подобные смешанослойные минералы не были встречены до самого последнего времени, несмотря на исключительно интенсивные исследования глин, которые ведутся во многих странах мира. Правда, в 1956 г. и затем в 1969 г. Судо с соавторами (Sudo, Hayashi, 1956; Shimoyama a. o., 1969) исследовали минералы, в которых, по их мнению, чередуются каолинитовые (или галлуазитовые) и монтмориллонитовые слои, но представленные ими экспериментальные данные были недостаточными для однозначного решения этой проблемы.

В 1971 г. в краткой заметке, а затем в более подробной статье Вивюра (Wiewiora, 1971, 1972) представил более достоверные результаты, свидетельствующие о реальном существовании в природе смешанослойного минерала каолинит-монтмориллонит. Практически в то же время Шульц с соавторами (Shultz a. o., 1971) описали аналогичные смешанослойные минералы из юкатанских глин Мексики. В СССР в последнее время также найден смешанослойный минерал каолинит-монтмориллонит (Sakharov, Drits, 1973).

Таким образом, имеющийся хотя и небольшой фактический материал свидетельствует о реальной возможности образования минералов, в структуре которых чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои. Возможно, что одной из основных причин редкого выявления таких минералов является отсутствие в литературе описания надежных дифракционных критериев, по которым

много было бы однозначно устанавливать смешанослойные минералы с чередующимися слоями 1:1 и 2:1. Поэтому задачей данной работы является отсуждение тех дифракционных характеристик смешанослойных минералов каолинит-монтмориллонит, по которым можно было бы устанавливать природу переслаивающихся компонентов, их количественные соотношения и характер чередования. Кроме того, в статье приводится сравнительное описание дифракционных эффектов, которые наблюдались для известных минералов рассматриваемого типа.

### Метод расчета дифракционных картин

Основным методом исследования смешанослойных материалов, как известно, является рентгеновское изучение ориентированных препаратов. Получаемая при этом дифракционная картина представляет собой серию базальных отражений, межслоевые расстояния и интенсивности которых в принципе содержат необходимую информацию об исследуемом объекте.

Для того, чтобы выявить дифракционные особенности смешанослойных структур, необходимо с помощью системы вероятностных коэффициентов задать соотношение и характер чередования слоев разного типа, учитывая рассеивающую способность этих слоев и конкретную толщину кристаллов. Подобный подход был реализован в работе авторов ((Sakharov, Drits, 1973) для расчета дифракционных картин от смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит. Полная интенсивность рассеяния рентгеновских лучей вдоль оси  $c^*$  от смешанослойных кристаллов, содержащих два типа слоев, может быть выражена, согласно Какиноки и Комура (Kakinoki, Komura, 1952), следующей формулой:

$$J(r^*) = \overline{NV(r^*)^2} + \left[ \sum_{n=1}^{N-1} (N-n) \operatorname{Spur} V(r^*) FQ^n(r^*) + \text{conj} \right], \quad (1)$$

где

$F = \begin{vmatrix} W_k & 0 \\ 0 & W_m \end{vmatrix}$  матрица вероятностей нахождения каолинитовых и монтмориллонитовых слоев;

$V(r^*) = \begin{vmatrix} F_k(r^*) F_k^*(r^*) F_m(r^*) F_k^*(r^*) \\ F_k(r^*) F_m^*(r^*) F_m(r^*) F_m^*(r^*) \end{vmatrix}$  матрица структурных факторов каолинитовых и монтмориллонитовых слоев;

$Q(r^*) = \Phi(r^*) P$

$\Phi(r^*) = \begin{vmatrix} \exp - 2\pi i r^* d_k & 0 \\ 0 & \exp - 2\pi i r^* d_m \end{vmatrix}$  матрица фазовых множителей;

$P = \begin{vmatrix} P_{kk} & P_{km} \\ P_{mk} & P_{mm} \end{vmatrix}$  матрица условных вероятностных коэффициентов  $P_{ik}$ , обозначающих вероятность встретить слой  $k$ -го типа при условии, что он следует за слоем  $i$ -го типа;

$d_h$ ,  $d_m$  — толщина каолинитового и монтмориллонитового слоев;

$N$  — общее число слоев в кристалле смешанослойного минерала;

$r^*$  — координата произвольной точки в обратном пространстве вдоль оси  $c^*$ .

Если слои в кристаллах смешанослойного минерала чередуются с фактором «ближнего порядка»  $S = 1$ , т. е. таким образом, что положение любого произвольного слоя зависит от типа ближайшего предшествующего слоя, то для двухкомпонентной структуры справедливы следующие соотношения:  $W_h + W_m = 1$ ;  $P_{hh} + P_{km} = 1$ ;  $P_{mk} + P_{mm} = 1$ ;  $W_h P_{km} = W_m P_{mk}$ .

Таким образом, для характеристики смешанослойной структуры с фактором  $S = 1$  достаточно задать два независимых параметра, например  $W_h$  и  $P_{mm}$ .

Значения структурных факторов для каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, входящие в формулу (1), были рассчитаны с помощью выражения:

$$F(r^*) = \sum_j k_j f_j \exp 2\pi i r^* Z_j, \quad (2)$$

где  $Z_j$  — координата  $j$ -го атома в элементарной ячейке в  $\text{\AA}$  по нормали к слоям;

$k_j$  — число атомов  $j$ -го сорта с координатой  $Z_j$ ;

$f_j$  — фактор атомного рассеяния для  $j$ -го атома.

Реальные условия съемки на дифрактометре приводят к тому, что «идеальный» профиль дифракционных линий, зависящий только от структуры исследуемого объекта и описываемый уравнением (1), искажается вследствие «инструментальных эффектов». Измеренный дифракционный профиль линий  $I(\theta)$  является сверткой «идеального» дифракционного профиля  $J(\theta)$  и функций  $G(\theta)$ , учитывающей влияние «инструментальных» факторов:

$$I(\theta) = \int J(\theta') G(\theta - \theta') d\theta'. \quad (3)$$

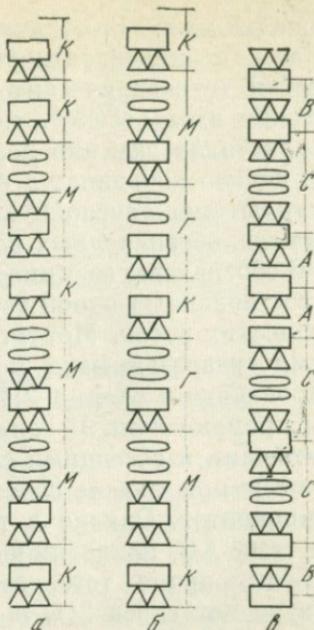
В качестве функции  $G(\theta)$  был использован профиль линии первого базального отражения стандартного образца триклинического каолинита. Для сопоставления рассчитанных и экспериментальных дифракционных картин уравнение (3) необходимо исправить с учетом Лоренц-поляризационного фактора.

### Модели смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит

В принципе можно представить несколько вероятных структурных моделей для рассматриваемых смешанослойных образований, отличающихся характером связей между слоями 2:1 и 1:1 и последовательностью тетраэдрических и октаэдрических сеток у слоев 1:1 в заданном направлении вдоль нормали к слоям.

**Фиг. 1.** Схематичное изображение последовательностей слоев 2:1 и 1:1, возможных в смешанослойных структурах каолинит-монтмориллонит

*a* — вариант I;  
*b* — вариант II;  
*c* — вариант III, в котором запрещены сочетания АВ, ВА, АСВ;  
*K* — каолинитовые слои;  
*M* — монтмориллонитовые слои;  
*G* — галлуазитовые слои;  
*A*, *B* — структурные компоненты 7Å;  
*C* — монтмориллонитовый структурный компонент



**I вариант.** В пределах каждого кристалла все слои 1:1 эквивалентны в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток, т. е. в заданном направлении вдоль оси с\* каолинитовые слои всегда начинаются с идентичного типа сетки. В рассматриваемой модели водородные связи должны существовать не только между двумя соседними каолинитовыми слоями, но и между базальными ОН-группами каолинитового слоя и атомами кислорода примыкающего к нему слоя 2:1. В этих условиях молекулы  $H_2O$  могут находиться либо между двумя слоями 2:1, либо между слоями 2:1 и 1:1, причем всегда эти молекулы располагаются только между кислородными базальными плоскостями тетраэдрических сеток слоев. Следовательно, молекулы  $H_2O$  могут прилипать лишь к кислородной поверхности каолинитового слоя. Схематичное расположение слоев для данной модели смешанослойной структуры приведено на фиг. 1, а.

При расчете структурных факторов начало координат каолинитового и монтмориллонитового слоев удобно выбирать на поверхности базальных кислородов тетраэдрических сеток слоя.

**II вариант.** В отличие от предыдущего варианта в данной модели допускается нарушение водородных связей между базальными ОН-группами слоя 1:1 и кислородами тетраэдрических сеток слоев 2:1 и 1:1. Другими словами, в данной модели при сохранении эквивалентности слоев 1:1 возможно чередование слоев трех типов — каолинитового, галлуазитового и монтмориллонитового. В предельном случае в смешанослойной структуре будут чередоваться галлуазитовые и монтмориллонитовые слои (см. фиг. 1, б).

**III вариант.** В отличие от варианта I в данной модели допускается неэквивалентность слоев 1:1 в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток в заданном направлении вдоль оси  $c^*$ , т. е. эти слои могут быть в пределах одного кристалла взаимно перевернуты. В данной модели удобно выбрать начало координат в центре октаэдров слоев и рассматривать данную смешанослойную структуру как состоящую из трех компонентов, обозначенных на фиг. 1, в буквами А, В и С. Буквами А и В обозначены взаимно перевернутые 7 Å структурные компоненты, составленные одной тетраэдрической и двумя половинками октаэдрических сеток. Монтмориллонитовый компонент С образован двумя «разрезанными» пополам и противоположным образом ориентированными слоями 2:1, разделенными разбухающим межслоевым промежутком. В данной модели водородные связи между каолинитовыми и соседними слоями 1:1 и 2:1 (как в варианте I) реализуются при любом сочетании выделенных выше структурных компонентов. Однако в такой модели всегда запрещены сочетания типа АВ, приводящие к формированию бруцитоподобных слоев. Если, кроме того, запрещены сочетания типа ВА, то в структуре нет слоев 2:1, к которым сверху и снизу непосредственно примыкают базальные OH-группы слоев 1:1. Наконец, если в структуре отсутствуют сочетания типа АСВ, то это значит, что в ней не встречаются два развернутых слоя 1:1, между тетраэдрическими сетками которых располагаются молекулы  $H_2O$ . Очевидно, что наиболее вероятной следует считать модель, для которой запрещены как сочетания ВА, так и АСВ (см. фиг. 1, в).

**IV вариант.** В структуре отсутствуют водородные связи между слоями 1:1 и 2:1 и каолинитовые слои могут быть не эквивалентны в отношении последовательности тетраэдрических и октаэдрических сеток вдоль заданного направления по оси  $c^*$ . В этом случае смешанослойную структуру можно рассматривать как систему, образованную пятью различными структурными компонентами.

Сравнивая описанные выше структурные модели трудно априори сказать, какая из них может возникать в природных условиях. С точки зрения однородности межслоевых связей, предпочтительнее вариант I, в котором между смежными О и OH-поверхностями соседних слоев всегда образуются водородные связи, а между смежными кислородными поверхностями соседних слоев располагаются молекулы  $H_2O$  и обменные катионы. В такой структуре содержатся только каолинитовые (не галлуазитовые) и монтмориллонитовые слои и ее формирование наиболее естественно связать с кристаллизацией при синтезе как из гидротермальных растворов, так и в результате твердофазных реакций. С другой стороны, если образование смешанослойного минерала каолинит-монтмориллонит, происходит за счет трансформационного преобразования монтмориллонита, то в этих условиях естественно ожидать структуру, в которой слои 1:1 окажутся не экви-

валентными друг другу, т. е. в заданном направлении не будут начинаться с идентичного типа сеток. Действительно, превращение слоев 2:1 в слои 1:1 может происходить в разных частях кристалла за счет «удаления» либо верхней, либо нижней кремнекислородной тетраэдрической сетки слоев 2:1. В этом случае реализуется модель, описанная в варианте III.

Существование других вариантов (II и IV) представляется менее вероятным, если рассматривать смешанослойные структуры с водородными связями между каолинитовыми слоями.

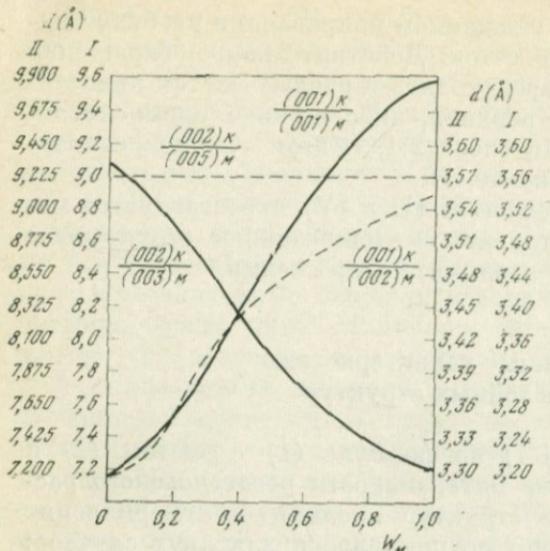
### Дифракционные характеристики смешанослойных структур

С помощью ЭВМ (БЭСМ-4) по формуле (1) с учетом (2) и (3) были рассчитаны кривые интенсивности рентгеновского рассеяния от смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит для модели I варианта. Расчет осуществлялся для двух случаев: а) разбухающие межслоевые промежутки монтмориллонитового типа заполнены молекулами глицерина, б) межслоевые промежутки монтмориллонитового типа обезвожены. Анализ смешанослойных структур в насыщенном и обезвоженном состояниях обусловлен тем, что в этих случаях достигается максимальная однородность межслоевых промежутков монтмориллонитового типа и их толщина не зависит существенно от влажности и типа обменных катионов. Принималось, что в насыщенном состоянии толщина монтмориллонитовых слоев равна 17,8 Å, а в обезвоженном — 9,9 и 9,6 Å. Расчет проводился для кристаллов, состоящих из 20 слоев; значения независимых вероятностных коэффициентов изменились с интервалом 0,1 в следующих пределах: для  $W_k$  от 0,1 до 0,9 и  $P_{mm}$  от 0 до 1.

Таким образом был получен набор дифракционных кривых, которые можно использовать для непосредственного сравнения с экспериментально наблюдаемыми дифрактограммами от смешанослойных минералов каолинит-монтмориллонит. Однако очень большое количество полученных для разных  $W_k$  и  $P_{mm}$  кривых не позволяет воспроизвести их все в данной работе. Лишь некоторые рассчитанные дифракционные картины-кривые будут приведены в заключении статьи при идентификации смешанослойных минералов, имеющихся в распоряжении авторов.

В этой связи мы сочли целесообразным с помощью графиков привести значения межплоскостных расстояний рефлексов, которые должны наблюдаться от смешанослойных минералов в зависимости от соотношения и порядка чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев.

Рассмотрим вначале случай полностью неупорядоченного чередования слоев разного типа, когда положение любого слоя не зависит от ближайших соседних слоев и при этом  $W_k=P_{kk}$  и



Фиг. 2. Зависимость межплоскостных расстояний базальных отражений от содержания монтмориллонитовых слоев  $W_m$  для неупорядоченных минералов каолинит-монтмориллонит  
Пунктирные кривые соответствуют насыщенному, а сплошные обезвоженному состоянию структур. Значение  $d$  на левой оси ординат соответствует  $(001)_K / (002)_M$  для насыщенного глицерином и  $(001)_K / (001)_M$  для обезвоженного состояния, а на правой  $(002)_K / (005)_M$  для насыщенного и  $(002)_K / (003)_M$  для обезвоженного состояний. Высота монтмориллонитового слоя в обезвоженном состоянии —  $9,6\text{ \AA}$  (I) или  $9,9\text{ \AA}$  (II)

$W_m = P_{mm}$ . На фиг. 2 показан характер изменения межплоскостных расстояний  $d$  базальных отражений для неупорядоченной смешанослойной структуры в зависимости от содержания монтмориллонитовых слоев. Пунктирные кривые соответствуют значениям  $d$ , которые должны наблюдаться от смешанослойных структур, насыщенных глицерином, в которых чередуются  $7,15$  и  $17,8\text{ \AA}$  слои, а сплошные кривые — структурам, в обезвоженном состоянии, в которых чередуются слои  $7,15$  и  $9,9$  или  $9,6\text{ \AA}$ .<sup>1</sup> Около каждой кривой приведены значения порядков отражений от «чистых» компонентов. Следовательно, левая ось ординат соответствует кривым  $(001)_K : (002)_M$  и  $(001)_K : (001)_M$ , а правая ось — кривым  $(002)_K : (005)_M$  и  $(002)_K : (003)_M$ . Таким образом, например при  $W_m = W_k = 0,5$  в насыщенном состоянии на дифракционной картине должны наблюдаться отражения с  $d = 8,3$  и  $3,56\text{ \AA}$  и в обезвоженном состоянии — с  $d = 8,5$  и  $3,34\text{ \AA}$ . При  $W_m = 0,2$  соответствующие  $d$  равны  $7,5$ ;  $3,56\text{ \AA}$  и  $7,5$ ;  $3,50\text{ \AA}$  для насыщенного и обезвоженного состояния. Характерной особенностью дифракционных картин при неупорядоченном чередовании каолинитовых и монтмориллонитовых слоев является то, что при изменении  $W_m$  от  $0$  до  $0,4$  значения  $d$  для первого базального отражения практически одинаковы для насыщенного и обезвоженного состояний смешанослойной структуры — кривые  $(001)_K : (002)_M$  и  $(001)_K : (001)_M$  в области  $W_m$  от  $0$  до  $0,4$  на фиг. 2 почти совпадают. Таким образом, дифракционные картины насыщенных и прокаленных образцов при  $W_m \leq 0,4$  должны отличать-

<sup>1</sup> При использовании графиков на фиг. 2 обычно принималось, что высота  $h$  монтмориллонитового слоя в обезвоженном состоянии равна  $9,6\text{ \AA}$ . Случаи использования  $h = 9,9\text{ \AA}$  оговариваются.

ся в основном положением базального рефлекса в области  $d$ , равном  $3,38-3,56 \text{ \AA}$ .

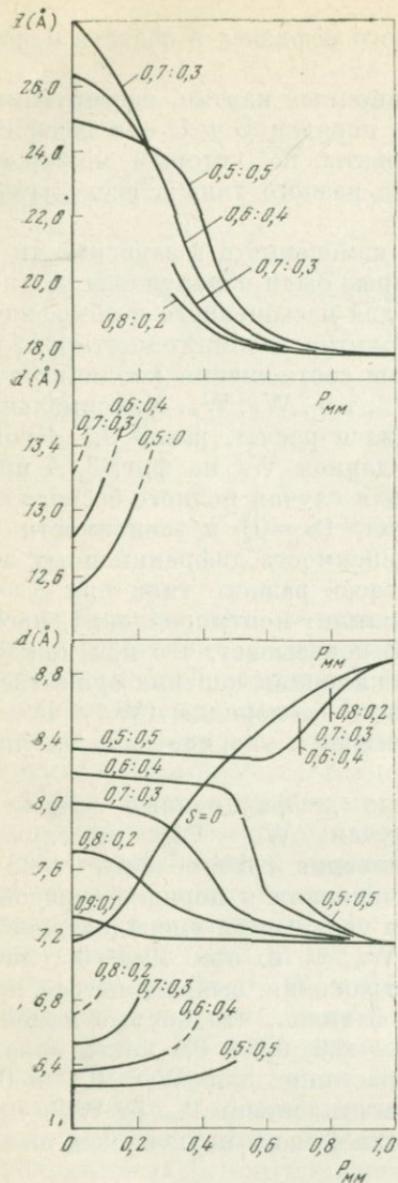
Как показывает анализ дифракционных картин, рассчитанных для структур с фактором ближнего порядка  $S = 1$ , они содержат определенные дифракционные эффекты, по которым можно судить о характере чередования слоев разного типа в исследуемом объекте.

На фиг. 3, 4 приведены кривые изменения  $d$  в зависимости от значений  $P_{mm}$  для максимумов, которые были обнаружены на дифракционных кривых, рассчитанных для насыщенного и обезвоженного состояний смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит. Вблизи каждой кривой указаны соотношения каолинитовых  $W_k$  и монтмориллонитовых слоев  $W_m$ , т. е.  $W_k : W_m$ . Максимальное значение  $W_m$ , для которого проводился расчет, равно 0,5. Кроме кривых зависимости  $d$  от  $P_{mm}$  при данном  $W_m$  на фиг. 3, 4 приведены также кривые изменения  $d$  для случая полного беспорядка в чередовании слоев разного типа ( $S = 0$ ) в зависимости от  $P_{mm} = W_m$ . Обсудим подробнее зависимость дифракционных эффектов от характера чередования слоев разного типа при  $S = 1$  в смешанослойных структурах каолинит-монтмориллонит, насыщенных глицерином. Анализ фиг. 3 показывает, что при каждом данном соотношении  $W_k : W_m$  дифракционная картина существенно меняется при переходе от полного беспорядка ( $W_m = P_{mm}$  и  $S = 0$ ) к чередованию слоев с тенденцией к упорядоченности (при  $W_m \leqslant 0,5$ ;  $W_m > P_{mm} \geqslant 0$ ).

Отметим некоторые характерные дифракционные эффекты, связанные с переходом от случая  $W_m = P_{mm}$  к случаю  $0 \leqslant P_{mm} < W_m$ , анализируя лишь отражения с  $d$  в области  $6-28 \text{ \AA}$  как наиболее чувствительные к изменениям в порядке чередования разных слоев. Прежде всего, при увеличении упорядоченности в чередовании слоев при данном  $W_m$ , т. е. при  $P_{mm} \rightarrow 0$ , слабо меняется значение  $d$  для сильного отражения, выявлявшегося при  $W_m = P_{mm}$ . Действительно, из фиг. 3 видно, что кривые изменения  $d$  в области  $7,2-8,4 \text{ \AA}$  при  $W_k = 0,9; 0,6$  и  $0,5$  почти параллельны оси абсцисс. Заметное возрастание для  $W_k = 0,7$  и  $0,8$  происходит лишь при незначительном отклонении  $P_{mm}$  от  $W_m$  и при дальнейшем уменьшении  $P_{mm}$  значения  $d$  снова практически не зависят от  $P_{mm}$ .

Однако, чем меньше величина  $P_{mm}$  по сравнению с  $W_m$ , тем все более отчетливо регистрируются дополнительные максимумы с  $d$  в области  $6,25-6,8 \text{ \AA}$  и  $12,5-13,4 \text{ \AA}$ . Кроме того, в определенных условиях при малых значениях  $P_{mm}$  возможно появление отражения в области  $d \approx 24-28 \text{ \AA}$ .

Таким образом, дифракционные картины для смешанослойных структур с тенденцией к упорядоченности в чередовании слоев отличаются от соответствующих картин для полностью неупорядоченных смешанослойных структур с тем же соотношением  $W_k : W_m$  главным образом тем, что в первых проявляются дополнительные максимумы с  $d$  в области  $6,25-6,8 \text{ \AA}$  и  $12,5-13,4 \text{ \AA}$ .

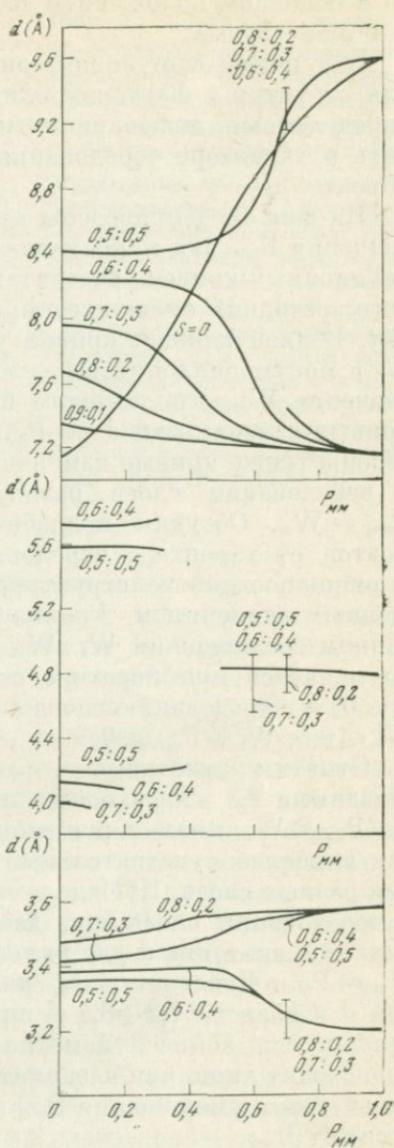


Фиг. 3. Зависимость межплоскостных расстояний от  $P_{mm}$  для смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит в насыщенном глицерином состоянии

Около каждой кривой указаны соотношения каолинитовых и монтмориллонитовых слоев. Пунктирные окончания некоторых кривых соответствуют очень слабой интенсивности отражений

Фиг. 4. Зависимость межплоскостных расстояний от  $P_{mm}$  для смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит в обезвоженном состоянии

Около каждой кривой указаны соотношения каолинитовых и монтмориллонитовых слоев



нительные отражения с  $d$  в области  $6,25-6,7 \text{ \AA}$  и  $12,5-13,4 \text{ \AA}$ . Наоборот, по мере уменьшения порядка в чередовании слоев, т. е. по мере увеличения  $P_{mm}$  от 0 до  $W_m$  происходит последовательное исчезновение вначале отражений с  $d$  в области  $12,5-13,4 \text{ \AA}$ , а затем и в области  $6,25-6,7 \text{ \AA}$ .

Существенно другие эффекты наблюдаются в дифракционных картинах при переходе от полностью неупорядоченных смешанослойных структур к структурам, в которых реализуется тенденция слоев разного типа к сегрегации ( $W_m < P_{mm} \leq 1$ ). В этих случаях по мере увеличения  $P_{mm}$  на дифракционных кривых возникают максимумы с  $d$  все более близкими к соответствующим значениям  $d$  для отражений от «чистых» компонентов. На фиг. 3 видно, что при больших  $P_{mm}$  появляются рефлексы с  $d$  в области  $17,8-20 \text{ \AA}$  и  $8,4-8,9 \text{ \AA}$  (у насыщенного глицерином монтмориллонита  $d_{(001)}=17,75$  и  $d_{(002)}=8,87 \text{ \AA}$ ), а также рефлекс с  $d$ , близким к  $d_{(001)}=7,15 \text{ \AA}$  каолинита.

Следует отметить, что смешанослойные структуры, у которых  $W_m \leq 0,3$  а  $P_{mm} > 0,7$ , будут иметь дифракционные картины, очень близкие к тем, которые получаются от механической смеси каолинита и монтмориллонита. В этих случаях наряду с использованием межплоскостных расстояний необходим анализ интенсивностей базальных отражений.

Из анализа кривых изменения  $d$  в зависимости от  $P_{mm}$  (см. фиг. 4) для обезвоженных смешанослойных структур следуют практически те же закономерности, которые были выявлены для случая смешанослойных структур в насыщенном состоянии. Основные различия сводятся к тому, что при малых содержаниях монтмориллонитовой составляющей ( $W_m < 0,3$ ) переход от неупорядоченного к упорядоченному чередованию слоев ( $P_{mm}=0$ ) не сопровождается появлением дополнительных отражений. И только при  $W_m \geq 0,3$  уменьшение  $P_{mm}$  приводит к появлению дополнительных (по сравнению с базальными отражениями, наблюдаемыми для случая  $S=0$ ) отражений с  $d$  в области  $4,0-4,2$  и  $5,4-5,8 \text{ \AA}$  (см. фиг. 4). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что значения  $d$  этих дополнительных отражений очень мало меняются с изменением  $P_{mm}$ , так как соответствующие кривые изменения  $d$  в зависимости от  $P_{mm}$  почти параллельны оси абсцисс. При переходе от случая  $S=0$  к случаю  $P_{mm} > W_m$ , т. е. при увеличении сегрегации слоев разного типа, происходит, как и следовало ожидать, «расщепление» каждого из двух сильных рефлексов, регистрируемых при  $S=0$ , на два отражения с  $d$ , близкими к  $d_{(001)}$  «чистых» компонентов.

Своебразной особенностью полученных результатов является то, что при  $P_{mm} \geq 0,7$ , независимо от соотношения  $W_m : W_k$ , значения отражений в области  $9,2-9,6 \text{ \AA}$  имеют одно и то же значение, определяемое только величиной  $P_{mm}$ . Практически та же ситуация наблюдается и для других отражений при больших  $P_{mm}$ . Например, при  $P_{mm} > 0,7$ , «расщепленная» пара отражений в об-

ласти  $d$  от 3,2 до 3,56 Å имеет одинаковые значения межплоскостных расстояний при любых соотношениях  $W_k : W_m$ . Перечисленные особенности изменения  $d$  в зависимости от  $P_{mm}$  позволяют идентифицировать смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонит, определять соотношение слоев разного типа и оценивать в первом приближении характер их чередования. Следует отметить, что результаты, сведенные графически на фиг. 3 и 4, должны быть справедливы для моделей смешанослойных структур, описанных в вариантах I и III. Действительно, в обоих случаях чередуются слои 7,15 и 17,8 Å (9,6 Å). Поэтому положение максимумов при одних и тех же значениях  $W_m$  и  $P_{mm}$  будет одинаковым для обоих вариантов, хотя распределение интенсивностей, очевидно, изменится за счет «переворота» каолинитовых слоев в модели, описанной в варианте III.

Заканчивая обсуждение дифракционных особенностей смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит, выявляемых из анализа значений  $d$  базальных отражений, следует подчеркнуть, что использование кривых на фиг. 3 и 4 позволяет производить лишь достаточно грубые оценки значений  $W_m$  и  $P_{mm}$ . Для более точного и надежного их определения, естественно, требуется не только соответствие экспериментальных и рассчитанных значений  $d$ , но также и соответствие рассчитанных и наблюдаемых интенсивностей базальных отражений.

### Экспериментальные результаты изучения природных смешанослойных минералов каолинит- монтмориллонит

Как уже упоминалось, в настоящее время имеется фактически только три работы, в которых описаны смешанослойные минералы каолинит-монтмориллонит. Кроме работы авторов (Sakharov, Drits, 1973), во всех остальных исследованиях идентификация природы чередующихся слоев, определение их соотношений и т. п., устанавливались главным образом на основании развитых Мерингом (Mering, 1949) общих представлений о характере дифракционных картин для неупорядоченных двухкомпонентных смешанослойных образований. В связи с этим целесообразно рассмотреть приведенные в этих работах дифракционные данные с позиций изложенных выше результатов.

Образец из Нижней Силезии Польши (Wiewiora, 1971) характеризуется следующими значениями  $d$  базальных отражений: 7,37 и 3,56 Å для насыщенного глицерином и 7,32 и 3,53 Å для прокаленного при 380°С препарата. Очевидно, что в данной смешанослойной структуре преобладают каолинитовые слои и в этих условиях естественно ожидать неупорядоченность в чередовании слоев. Тогда из данных фиг. 2 следует, что значение  $d = 7,37$  Å для насыщенного состояния (кривая  $(001)_k : (002)_m$ )

соответствует  $W_m = 0,15$ . Для обезвоженного состояния значению  $d = 7,32 \text{ \AA}$  соответствует  $W_m = 0,12$ , а для  $d = 3,53 \text{ \AA} - W_m = 0,13$ . Таким образом, в данном минерале неупорядоченно чередуются каолинитовые и монтмориллонитовые слои в соотношении 0,87 : 0,13. Эти результаты полностью согласуются с данными Вивюры (Wiewiora, 1972), полученными им для данного образца с помощью прямого метода Фурье-преобразований.

Образец из юкатанских глин Текул, Мексика (Schultz a. o., 1971), имеет на дифрактограмме следующие значения  $d$  базальных отражений: 7,9; 3,56  $\text{\AA}$  для насыщенного глицерином и 8,0; 3,48  $\text{\AA}$  — для прокаленного при  $300^\circ\text{C}$  препаратов. Отсутствие каких-либо отражений, свидетельствующих о наличии того или иного порядка в чередовании слоев, позволяет анализировать приведенные данные при  $S=0$ . На фиг. 2 видим, что при  $W_m \approx 0,3$  рассчитанные значения  $d$  для насыщенного и прокаленного состояний практически совпадают с экспериментальными. Следует отметить, что в прокаленном образце высота монтмориллонитового слоя принималась равной 9,9  $\text{\AA}$ . Итак, в данном образце соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев равно 0,7 : 0,3.

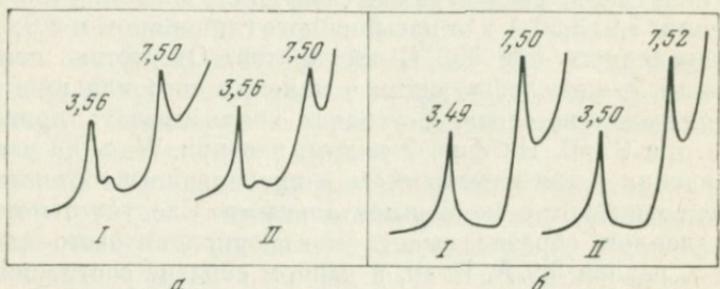
Дифрактограмма насыщенного глицерином образца из юкатанских глин Бекал, Мексика (Schultz a. o., 1971), помимо отражений  $c, d$  равным 8,2 и 3,56  $\text{\AA}$  содержит также рефлекс с  $d \approx 21 \text{ \AA}$ . Однако это не свидетельствует о наличии в образце упорядоченности в чередовании слоев разного типа, так как из данных (см. фиг. 3) следует, что при  $W_k \approx W_m$  и  $S = 0$  в области малых углов должны наблюдаться дифракционные максимумы. Соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев, полученное по значениям  $d$  для насыщенного глицерином образца (см. фиг. 3), равно 0,55:0,45. Для прокаленного образца значения  $d$  базальных отражений равны 8,38 и 3,48  $\text{\AA}$  и при  $S = 0$  соотношение слоев разного типа равно 0,57:0,43 (по  $d = 8,38 \text{ \AA}$ ) и 0,7:0,3 (по  $d = 3,48 \text{ \AA}$ ). Возможно, что столь сильное расхождение в оценке соотношений слоев обусловлено неточностью промера положения рефлекса с  $d = 3,48 \text{ \AA}$ .

Образец из юкатанских глин Тепакан, Мексика, на дифрактограммах, полученных Шульцем с соавторами (Schultz a. o., 1971), имеет следующие значения  $d$  базальных отражений: 8,0; 3,56  $\text{\AA}$  для насыщенного глицерином и 8,12; 3,48  $\text{\AA}$  для прокаленного при  $300^\circ\text{C}$  препаратов.

Согласно значениям межплоскостных расстояний соотношение каолинитовых и монтмориллонитовых слоев при  $S=0$  равно 0,65:0,35 (см. фиг. 2).

Шульц с соавторами (Schultz et al., 1971), используя результаты определения емкости катионного обмена и данные химического состава юкатанских глин, рассчитали границы весовых концентраций каолинитового компонента для каждого смешано-слойного образца: Текул — 50 : 59%, Тепакан — 45 : 56%, Бекал — 38 : 49%. Полученные этими авторами значения весовых концент-

раций каолинита нельзя непосредственно сравнивать с результатами наших определений, так как в последнем случае устанавливаются количественные соотношения слоев разного типа. Пересчет содержаний каолинитовых слоев, найденных с помощью фиг. 2, для каждого образца на весовые концентрации показывает, что полученные значения (Текул — 62%, Тепакан — 56%, Бекал — 46%) хорошо согласуются с верхними границами концентраций каолинитового компонента, определенными Шульцем с соавторами.



Фиг. 5. Рассчитанные дифракционные кривые (а) и экспериментальные дифрактограммы (б) обр. 244-8 для насыщенного глицерином (I) и обезвоженного (II) состояний

Образец 244-8 (Sakharov, Drits, 1973) из коры выветривания эоценовой вулканогенной серии черноморского побережья Аджарии, любезно предоставленный авторам А. Г. Черняховским, характеризуется следующими значениями  $d$  базальных отражений: 7,50; 3,56 Å для насыщенного глицерином и 7,50; 3,50 Å — для прокаленного при 350°С препаратов. Значения межплоскостных расстояний для обоих состояний образца свидетельствуют о неупорядоченном чередовании в структуре исследуемого минерала каолинитовых и монтмориллонитовых слоев в соотношении 0,8:0,2 (см. фиг. 2). Для данного соотношения при  $S = 0$  рассчитанные дифракционные картины для смешанослойного минерала в насыщенном и обезвоженном состоянии хорошо согласуются с экспериментальными (фиг. 5).

В результате проведенной работы установлены дифракционные критерии, позволяющие достаточно надежно идентифицировать смешанослойные структуры каолинит-монтмориллонит по значениям межплоскостных расстояний базальных отражений, регистрируемых на дифрактограммах от насыщенных глицерином и прокаленных при 350°С препаратов. Получены дифракционные кривые для смешанослойных структур каолинит-монтмориллонит, отличающихся соотношением и характером чередования слоев разного типа. В свете полученных результатов проанализированы дифракционные картины всех известных в литературе смешанослойных минералов каолинит-монтмориллонит.

Авторы выражают благодарность А. С. Наумову за помощь при составлении программы на электронную вычислительную машину, а также благодарят А. Г. Черняховского за предоставленный для исследования образец.

### Литература

- Kakinoki J., Komura Y. Intensity of X-ray by an one dimensionally disordered crystal.—J. Phys. Soc. Japan., 1952, v. 7.
- Mering J. L'interférence des rayon-X dans les systems a stratification de sordonnéé.—Acta Cryst., 1949, v. 3.
- Sakharov B., Drits V. Mixed-layer kaolinite — montmorillonite: a comparison of observed and calculated diffraction patterns.—Clays and Clay Minerals, 1973, vol. 21.
- Shimoyama A., Johns W. D., Sudo T. Montmorillonite-kaolin clay in acid clay deposits from Japan.—Proc. Intern. Clay Conf., Tokyo, 1969.
- Shultz L., Shepard A., Blackmon P., Starkey H. Mixed — layer kaolinite-montmorillonite from the Yucatan Peninsula, Mexico.—Clays and Clay Minerals, 1971, v. 19.
- Sudo T., Hayashi H. A randomly interstratified kaolin — montmorillonite in acid clay deposits in Japan.—Nature, 1956, N 178.
- Wiewiora A. A mixed-layer kaolinite — smectite from Lower Silesia, Poland.—Clay and Clay Minerals, 1971, vol. 19.
- Wiewiora A. A mixed-layer kaolinite — smectite from Lower Silesia, Poland.—Proc. Intern. Clay Conf., Madrid, 1972, vol. 1.

## БАЛАНС КРЕМНЕЗЕМА ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КАОЛИНОВОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ГРАНИТОИДОВ УКРАИНСКОГО ЩИТА И ПРОЦЕССЫ ПЕЛИКАНИЗАЦИИ

В. Т. Погребной

В процессе формирования каолиновой зоны коры выветривания на гранитоидах происходит освобождение огромного количества материала, который в виде истинных и коллоидных растворов мигрирует в бассейны седиментации. Общая потеря вещества при создании конечных продуктов выветривания — первичных каолинов — 1100—1200 кг на каждый кубический метр исходного гранитоида. При этом, как показывают расчеты, главная роль в общем выносе материала принадлежит кремнезему, потеря которого около 900 кг/м<sup>3</sup>.

Основные минеральные компоненты кремнезема в гранитоидах — кварц и полевые шпаты — в силу различной устойчивости в условиях глубокого химического выветривания принимают далеко не одинаковое долевое участие в общем балансе вынесенного кремнезема.

Кварц, как известно, весьма стоек по отношению к агентам выветривания. Высокая устойчивость его в условиях гипергенеза обусловлена тем, что кристаллическая решетка кварца состоит из каркаса, построенного сцепленными друг с другом кремнекислородными тетраэдрами, связи которых с трудом разрушаются под действием агентов выветривания. Однако, как показывают многочисленные наблюдения в шлифах, кварц в процессе формирования элювиальной толщи испытывает не только определенное физическое разрушение (дробление), но и частичное выщелачивание.

По данным Г. В. Мори и др. (1963), занимавшихся экспериментальным изучением растворимости кварцевых зерен при комнатной температуре и давлении, растворимость шести частей на миллион является подлинной растворимостью кварца при температуре 25° С. По материалам других исследователей, растворимость кварца может достигать 30 мг/л. Установлено, что к факторам, повышающим растворимость кварца, относится измельчение зерен, присутствие углекислого газа, натрия и некоторых других химических компонентов.

По мнению И. И. Гинзбурга и Е. С. Кабановой (1960), кремнезем растворяется не только в щелочных, но также и в кислых условиях. Следовательно, вынос некоторого количества кремнезема за счет выщелачивания кварца осуществляется не только при формировании нижних горизонтов коры выветривания, где господствует щелочная среда, но и в верхней, где растворы имеют кислый характер.

Следует, однако, отметить, что за счет частичного выщелачивания кварца из профиля выветривания уходит очень небольшое количество кремнезема по сравнению с общей массой этого компонента, вынесенного из элювия. Как показывают подсчеты В. П. Петрова (1967), в процессе полного выветривания 1 м<sup>3</sup> гранита за счет растворения примерно 5% кварца выносится всего лишь 40—50 кг кремнекислоты. Небольшое количество кремнезема — 60—100 кг/м<sup>3</sup> — высвобождается при каолинизации слюд. Основная же роль в общей массе вынесенного кремнезема (600—800 кг/м<sup>3</sup>) принадлежит этому компоненту, освобождающемуся при полной каолинизации полевых шпатов. Расчеты показывают, что в процессе превращения 100 г микроклина или альбита в каолинит поглощается 10 г воды и образуется 46—49 г твердой фазы, представленной каолинитом, и переходит в раствор 20 г щелочи калия или 15 г щелочи натрия и 44—46 г кремнезема. Количество кремнезема в профиле выветривания гранитоидов и степень его выноса при формировании отдельных зон приведено в табл. 1.

Цифры показывают, что основная часть кремнекислоты (около 500 кг/м<sup>3</sup> или 27,2% от общего количества вынесенного) высвобождается при формировании зоны промежуточных продуктов выветривания, в составе которой из гипергенных минералов преобладает каолинит при подчиненном количестве гидрослюды.

Таблица 1

Баланс кремнезема при формировании полного профиля коры выветривания на гранитоидах (Украинский щит, Приазовье), по средним данным

Породы коры выветривания и гранитоиды	Объемный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Содержание $\text{SiO}_2$		Вынос $\text{SiO}_2$	
		вес. %	$\text{г}/\text{дм}^3$	$\text{г}/\text{дм}^3$	в % отноше-ния абсолютных масс
Каолинит	1,50	62,03	922,5	141,6	7,8
Гидрослюдисто-каолинитовые породы	1,70	62,28	1064,1	494,4	27,2
Дресва	2,20	70,38	1558,5	261,5	14,3
Гранитоиды	2,50	72,80	1820,0	—	—
Общий вынос $\text{SiO}_2$	—	—	—	897,5	49,3
Суммарный вынос вещества	—	—	—	1150,8	—

Основной формой миграции кремнезема в природных водах является молекулярно диспергированный кремнезем в виде орто-кремневой кислоты. Этот вывод подтверждается анализами воды (Богомолов и др., 1967), по данным которых кремнезем, определенный колориметрически (что соответствует кремнекислоте, находящейся в истинном растворе), обычно совпадает по количеству с общим кремнеземом.

Вынесенный из коры выветривания гранитоидов кремнезем мигрирует в бассейны седиментации, где участвует в образовании слоистых алюмосиликатов, а также обусловливает окремнение осадков.

Результаты широкого исследования опорных разрезов элювия гранитоидов, выполненных в плане программы комплексного исследования коры выветривания Украинского щита, показывают, что на фоне общего интенсивного выноса кремнезема при формировании каолиновых профилей, на отдельных участках отмечается обогащение каолиновых продуктов выветривания минералами кремнезема. Эти образования, представляющие собой смесь каолинита и опала, в литературе известны как пеликанит.

Первые исследования пеликанитов Украинского щита выполнены И. И. Гинзбургом в 1914 г. В дальнейшем сообщения о развитии этих своеобразных пород в тех или иных районах щита приведены в работах Б. А. Гаврусевича, Ю. И. Половинкиной и Г. А. Ковалева, Г. Т. Кравченко, З. М. Ляшкевич и др. Имеющаяся в настоящее время информация о пеликанитах Украинского щита свидетельствует о том, что эти образования в различных зонах каолинового профиля коры выветривания гранитоидных пород встречаются в отдельных пунктах региона от северо-западной его части до Приазовья.

Кроме ранее известных проявлений пеликанита в районе Костенского plutона, Глуховецкого месторождения каолинов и некоторых других, в последнее время установлено относительно широкое развитие этих образований в среднеприднепровской части щита и частично на Приазовском блоке. Пропитанные опалом каолины, а также интенсивно каолинизированные гранитоиды отмечаются в обнажениях по р. Днепр и его притокам на участке между Днепродзержинском и Запорожьем, а также в Терснянском районе, Северном Криворожье и др.

Пеликанитовые образования в районе Приднепровья пересечены также целым рядом скважин. Более интенсивное проявление процессов пеликанитизации отмечается в каолиновой коре выветривания гранитоидов на участке южнее г. Днепродзержинска. Каолиновая кора отмечается здесь в интервалах глубин от 35 до 95 м. Процессам опализации подвержены продукты элювия различной степени гипергенной проработки — от каолинов до пород зоны дезинтеграции, однако чаще и интенсивнее пропитанными опалом оказываются породы средней и верхней частей горизонта каолинов. Пеликаниты, как правило, в составе элювиального профиля занимают только определенную часть толщи. Мощность пеликанитизированной коры выветривания изменяется от нескольких десятков сантиметров до 10 м и более.

Пеликаниты обычно имеют серую, светло-серую до белой и реже охристо-желтую окраску, отличаются характерными ячеисто- прожилковыми формами выделения вторичных минералов кремнезема. В зависимости от интенсивности процесса окремнения наряду с относительно рыхлыми (пористыми) встречаются в подчиненном количестве и массивные пеликаниты. Порода довольно плотная, вязкая. Объемный вес пеликанита равен 1,80—2,00 г/см<sup>3</sup>, т. е. значительно выше, чем у первичного каолина.

Химический состав пеликанитов, за исключением кремнезема, совершенно идентичен составу первичного каолина. Абсолютное содержание двуокиси кремния (табл. 2) составляет 1200—1400 кг/м<sup>3</sup>, что значительно выше массы этого компонента в первичном каолине, содержащем примерно 900 кг/м<sup>3</sup> SiO<sub>2</sub>. Таким образом, окремнение первичного каолина и формирование пеликанита обусловлено наличием в профиле формирующейся или сформировавшейся коры выветривания избыточного количества кремнезема, достигающего 300—500 кг/м<sup>3</sup>.

Результаты спектрального анализа пород полных профилей кор выветривания, содержащих участки окремнения, не показывают каких-либо качественных различий в составе микроэлементов между гранитоидами, каолином и пеликанитом.

По данным рентгенометрических исследований, вторичные минералы кремнезема из пеликанитизированных кор выветривания сложены низкотемпературными разновидностями кварца, а также кристобалитом и тридимитом различной степени раскристаллизованности или смесями. На дифрактограммах пеликанитов наря-

Таблица 2

Содержание кремнезема в пеликанитовой коре выветривания  
(Украинский щит, Приднепровье)\*

Порода	Глубина отбора образца, м	Объемный вес, г/см³	Содержание SiO₂		Содержание Al₂O₃	
			вес. %	г/дм³	вес. %	г/дм³
Скв. 21129						
Пеликанит	40,6	1,96	74,91	1468,0	14,47	283,6
»	40,9	1,99	70,00	1393,0	19,52	388,4
»	41,1	1,95	66,85	1303,6	19,69	383,9
»	41,3	1,83	68,82	1259,0	19,41	355,2
»	41,45	1,91	71,79	1371,0	19,13	365,4
Гранитоид	47,0	2,50	74,50	1855,0	14,18	353,1
Скв. 21314						
Пеликанит	50,3	1,63	67,81	1105,0	21,27	346,7
»	50,5	1,81	70,40	1274,2	18,68	338,1
»	50,8	1,79	69,33	1241,0	20,48	366,6
»	50,9	1,83	70,41	1288,5	19,30	353,2

\* Данные процентных содержаний и абсолютных масс подтверждения равномерного распределения этого глинозема приведены с целью компонента, а также и SiO<sub>2</sub>, в гранитоидах как субстрате каолина и пеликанита.

ду с численно преобладающими линиями каолинита фиксируются интенсивные линии 4,31 Å и 3,369, а также 2,350, 2,309 и ряд других, принадлежащих низкотемпературным модификациям кремнезема — кристобалиту и тридимиту. Обращает внимание наличие на отдельных дифрактограммах пеликанитов заметно большего, чем для типичных каолинитов, значения первого базального отражения, равного в данном случае 7,29 Å. Результаты сопоставления этого, а также и некоторых других межплоскостных расстояний с данными Г. В. Бриндли (1965) могут служить основанием для отнесения исследуемой глинистой части таких образцов пеликанита к метагаллуазиту, содержащему 2,2—2,3 молекулы H<sub>2</sub>O. Такие метагаллуазиты считаются весьма устойчивыми формами.

Рассматривая вопросы генезиса пеликанитов, надо прежде всего учитывать, что наличие каолина как продукта глубокого химического выветривания является, хотя и недостаточным, но совершенно обязательным условием осуществления процесса формирования пеликанита. Особенностями опал-каолиновых образований являются: приуроченность их к возвышенным участкам рельефа современной и древней поверхности; частое проявление процессов пеликанитизации и зонах разломов и линейных корах выветривания; наконец, почти абсолютная стерильность пеликанитов в от-

ношении щелочей и щелочных земель, а также качественно совершенно одинаковый набор микроэлементов в опал-каолинитовой коре выветривания и породах субстрата, по которым она сформировалась.

Образование пеликанита осуществляется в основном, по-видимому, на заключительном этапе выветривания. Эти процессы могли быть также незначительно оторванными один от другого, но только пространственно (территориально), но не во времени.

Геотектонические (наличие зон разломов) и геоморфологические (различный гипсометрический уровень коры выветривания) факторы предопределяют степень миграции и перераспределения кремнезема и выделения вторичных его минералов. На возвышенных участках резко расчлененного рельефа недостаточный промыв формирующейся коры выветривания создавал засушливые условия, вследствие которых не вся масса кремнезема, высвобождающегося при разложении алюмосиликатных минералов гранитоидов, могла выноситься из профиля. Частично оставаясь в коре, этот компонент в виде водной двуокиси кремния выделялся либо непосредственно в верхней части профиля выветривания, либо, испытав некоторое вертикальное перемещение, в нижней части профиля, приводя к формированию пеликанитов.

Пеликаниты, приуроченные к каолинам коры выветривания зон тектонических нарушений, образовались, вероятно, в результате привноса в формирующуюся или сформировавшуюся каолиновую зону кремнезема и выноса двуокиси кремния из близлежащих участков интенсивного корообразования. Геохимические условия среды, в которых сформировались пеликаниты, судя по резкому преобладанию в их составе каолинита над другими гипергенными минералами, были кислыми.

### Литература

- Богомолов Г. В., Плотникова Г. Н., Титова Е. А. Кремнезем в термальных и холодных водах. М., «Наука», 1967.
- Бриндли Г. В. Каолиновые, серпентиновые и родственные минералы. В кн. «Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов». М., «Мир», 1965.
- Гинзбург И. И., Кабанова Е. С. Содержание кремнезема в природных водах и форма его присутствия. В сб. «Кора выветривания», вып. 3. М., Изд-во АН СССР, 1960.
- Мори Г. В., Фурмье Р. О., Роун Дж. Дж. Растворимость кварца в воде в температурном интервале от 25 до 300° С.— Геохимия, 1963, № 5.
- Петров В. П. Основы учения о древних корах выветривания. М., «Недра», 1967.

Часть III  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАОЛИНОВ  
В СВЯЗИ С ИХ ВЕЩЕСТВЕННЫМ СОСТАВОМ

---

ОЦЕНКА ОБОГАТИМОСТИ  
ПЕРВИЧНЫХ КАОЛИНОВ

М. С. Комская, А. И. Долин

В системе каолин — вода при содержании твердой фазы выше определенного предела образуется коагуляционная структура, наличие которой оказывает большое влияние на поведение частиц твердой фазы. В основных чертах эту структуру можно охарактеризовать следующим образом: коллоидные частицы в результате действия молекулярных сил, наиболее сконцентрированных на ребрах, повреждениях, линейных гранях кристаллов, образуют сплошную пространственную сетку. В системе каолин — вода твердые частицы разделены слоем дисперсной среды (воды), играющей роль гидродинамической смазки. Взаимосвязь частиц, таким образом, осуществляется не непосредственно, а через сольватные слои среды, которые, ослабляя сцепление между частицами, обеспечивают их взаимное скольжение.

Прочность коагуляционной структуры, сформированной в результате взаимодействия частиц дисперсной фазы друг с другом и с молекулами дисперсной среды, зависит от условий образования, размеров частиц, минерального состава примесей в каолине, от концентрации дисперсной фазы в системе, от приемов обработки суспензии.

Величина прочности пространственной структуры в системе может быть установлена путем измерения ее механических свойств по развитию деформаций сдвига под влиянием постоянного, постепенно увеличивающегося от измерения к измерению напряжения.

Зависимость процесса структурообразования от концентрации дисперсной фазы в системе каолин — вода изучалась нами на примере суспензий сырого каолина трех месторождений — Просяновского, Дерманковского и Дубровского. Характеристики изученного каолина этих месторождений представлены в табл. 1—3.

Для оценки прочности структурных связей в системе каолин — вода применялась величина предельного динамического на-

Таблица 1

**Химический состав сырого каолина Просяновского, Дерманковского и Дубровского месторождений (вес. %)**

Месторождение	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	П.п.п.
Просяновское	62,89	22,59	0,68	0,24	0,68	0,33	0,82	0,45	12,30
Дерманковское	69,37	20,10	0,89	0,59	0,15	0,35	0,83	—	7,17
Дубровское	66,97	18,80	0,65	0,24	0,48	0,36	4,68	—	12,66

Таблица 2

**Минеральный состав сырого каолина Дерманковского и Дубровского месторождений (вес. %)**

Месторождение	Глинистое вещество (фракция 56 мкм)	Кварц	Слюдя	Полевой шпат
Дерманковское	59,40	33,10	1,14	7,36
Дубровское	29,50	22,35	24,81	23,44

Таблица 3

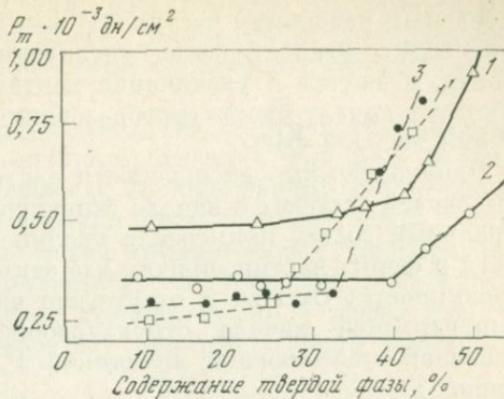
**Гранулярный состав каолинов Просяновского, Дерманковского и Дубровского месторождений (вес. %)**

Размер частиц, мм	Месторождения			Размер частиц, мм	Месторождения		
	Просяновское	Дерманковское	Дубровское		Просяновское	Дерманковское	Дубровское
>5	—	0,06	6,8	0,3—0,2	4,6	4,8	4,6
5—3	—	0,6	10,5	0,2—0,12	3,2	7,6	5,8
3—2	—	3,7	10,6	0,12—0,088	3,0	3,7	3,1
2—1	—	8,1	17,2	0,088—0,075	4,6	1,6	1,0
1—0,5	3,0	5,6	6,9	0,075—0,056	4,0	0,8	0,5
0,5—0,3	19,2	4,1	4,5	<0,056	58,4	59,4	29,5

Из просяновского каолина были предварительно удалены частицы >1 мм, составлявшие примерно 18% всего количества породы.

**Фиг. 1.** Влияние содержания твердой фазы на структурную прочность суспензий необогащенных каолинов

- 1 — просяновский каолин;
- 1' — он же, с предварительным удалением частиц размером выше 1 мм;
- 2 — дерманковский каолин;
- 3 — дубровский каолин



пряжения сдвига ( $P_m$ ), определявшаяся с помощью прибора, сконструированного нами для определения  $P_m$  в малоконцентрированных суспензиях. Результаты определений (фиг. 1) свидетельствуют о том, что изменение прочности структуры суспензии при изменении концентрации идет неравномерно. При повышении концентрации суспензии в интервале низких концентраций структурные связи выражены слабо и изменение  $P_m$  происходит главным образом за счет увеличения плотности. Однако при определенной для каждого из трех исследуемых каолинов концентрации происходит резкое увеличение прочности структуры суспензии, выраженное на графике перегибом кривой  $P_m : C$ , вызванное образованием структуры во всем объеме суспензии при данной концентрации. Дальнейшее повышение концентрации вызывает значительный рост прочности структуры вплоть до пастообразного состояния.

Несмотря на одинаковый характер кривых, полученных для суспензий исследуемых каолинов, каждая из них имеет характерные особенности. Так, начало структурообразования в суспензиях просяновского и дерманковского каолинов происходит при близких по значению концентрациях. При увеличении концентрации выше критической суспензия просяновского каолина образует более прочную структуру, чем дерманковского. Дубровский каолин образует во всем интервале концентраций менее прочную структуру, но образование структуры начинается при более низкой концентрации.

Структурообразование в суспензии просяновского каолина с предварительным удалением частиц размером  $>1 \text{ мкм}$  начинается при более низкой концентрации.

Различия в структурообразовании, по-видимому, связаны с различной дисперсностью этих каолинов. Количество мелкодисперсных частиц предопределяет наличие большей поверхности соприкосновения граней и ребер, обеспечивающих образование контактов, что способствует получению более прочной структуры системы. Это предположение подтверждается при определении за-

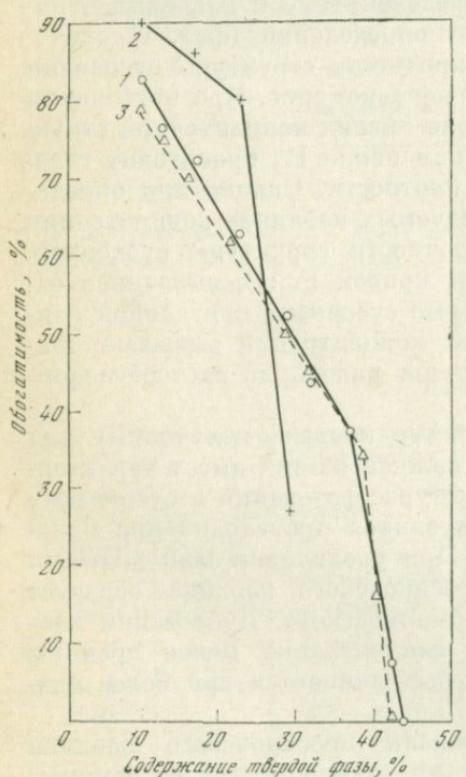
висимости  $P_m$ : С для суспензии просяновского каолина с предварительным удалением частиц  $>1$  м.м. Благодаря такому удалению происходит относительное увеличение числа мелкодисперсных частиц, а значит и увеличение контактов между ними, что способствует началу структурообразования при более низкой концентрации твердой фазы.

Однако, помимо дисперсности частиц, на прочность структурных связей системы и начало структурообразования влияют и минеральный состав примесей в каолине, степень окристаллизованности и форма частиц, причем все эти факторы действуют в своей совокупности. Отсюда и отсутствие видимой взаимосвязи между концентрацией начала структурообразования во всем объеме суспензий и абсолютной величиной  $P_m$  у изучавшихся нами каолинов.

Так, начало структурообразования у дубровского каолина происходит при концентрации 33%, при этом образуется структура

малой прочности ( $P_m = 0,321 \times 10^{-3} \text{ дн}/\text{см}^2$ ), в то время как в суспензии дерманковского каолина образование структуры в полном объеме происходит при концентрации 40%, но при несколько более высокой прочности структуры ( $P_m = 0,344 \times 10^{-3} \text{ дн}/\text{см}^2$ ), а у просяновского каолина структура в полном объеме образуется при концентрации 39%, а ее прочность является более высокой ( $P_m = 0,52 \times 10^{-3} \text{ дн}/\text{см}^2$ ).

Наличие структурообразования в системе каолин — вода затрудняет выпадение крупнодисперсных частиц примесей под действием сил гравитации. Вследствие этого содержание примесей в безэлектролитных суспензиях природных каолинов Просяновского, Дубровского и Дерманковского месторождений остается достаточно высоким даже при их длительном отстоя, зачастую превышая, даже в случае приготовления малоконцентрированных суспензий, нормативы допустимые для каолинов, применяемых в промышленности.



Фиг. 2. Зависимость обогатимости суспензий первичных каолинов от содержания твердой фазы (после отстоя в течение 5 мин.)

- 1 — просяновский каолин;
- 2 — дубровский каолин;
- 3 — дерманковский каолин

Нами было проведено изучение обогатимости<sup>1</sup> каолинов в суспензиях различных концентраций. Зависимость концентрации суспензии — обогатимость (при отстоев суспензий в течение 5 мин.) представлена на фиг. 2, 2.

Характер кривых подтверждает, что в структурированных суспензиях процесс гравитационного оседания примесей затруднен. Кривые имеют точки перегиба. Концентрации, соответствующие этим точкам, лежат несколько ниже концентраций начала структурообразования. Левые ветви кривых имеют значительный наклон к оси ординат. Следовательно,  $P_m$  суспензии ниже критической концентрации меняется незначительно, а эффективность обогащения значительно возрастает при разбавлении неструктурных суспензий.

Это объясняется тем, что в структурированных суспензиях главное влияние на эффективность оседания примесей оказывает прочность структурных связей, в суспензиях с ослабленными или разрушенными структурными связями гравитационному оседанию примесей противодействуют в большей степени вязкость среды, форма и размер частиц, определяющие различную величину поверхностного трения, динамическое воздействие на среду каждой частицы в отдельности и всей массы частиц в своей совокупности, причем все эти факторы находятся между собой в тесной взаимосвязи. Эти факторы при наличии структуры во всем объеме суспензии играют второстепенную роль и выходят на передний план только в неструктурных суспензиях.

Проведенное нами изучение характера структурообразования в каолиновых суспензиях создает возможность обосновать выбор концентраций суспензий обогащаемых каолинов. С этой целью может быть применена кривая  $P_m = f(C)$  (см. фиг. 1), точка перегиба которой определяет минимальную концентрацию твердой фазы, при которой пространственная структура образуется во всем объеме суспензии. Эта концентрация является для процесса обогащения «критической» — в структурированных суспензиях эффективность процесса резко падает. Обогащение целесообразно вести при разрушенной структуре суспензии.

Так как эффективность и экономическая целесообразность обогащения природных каолинов зависят от возможности вести обогащение при достаточно высоком содержании твердого вещества и в короткое время, то оценка обогатимости первичных каолинов по критической концентрации структурообразования позволяет установить целесообразность их обогащения и выбрать оптимальные параметры этого процесса.

<sup>1</sup> Под обогатимостью понималось выраженное в процентах отношение количества примесей, выделившихся из суспензии после ее отстоя в течение определенного времени, к первоначальному содержанию примесей.

О СПОСОБНОСТИ КАОЛИНА  
АЛЕКСЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ  
К ХИМИЧЕСКОМУ ОТБЕЛИВАНИЮ

Л. В. Швец, С. С. Чекин, В. В. Лапин

В природе нет белых каолинов в количествах, достаточных для промышленного использования. Поэтому уже давно проводятся исследования по улучшению качества промышленных каолинов в основном в двух главных направлениях: а) повышение белизны путем химической отбелки; б) регулирование фракционного состава каолина.

При изыскании способов химической отбелки обычно больше внимания уделяется подбору химических реагентов, чем минеральному составу примесей, отрицательно влияющих на белизну каолина. Было установлено (Тищенко, Лапин, 1968), что в большинстве природных каолинов содержатся минеральные формы железа, растворимые в кислом растворе гидросульфита натрия только в присутствии комплексообразователей. Отбелка каолина в присутствии комплексообразователей позволяет достичь наибольшей степени очистки каолина от соединений железа (Тищенко, Лапин, 1966; Лапин и др., 1972).

Целью настоящей работы являлось изучение возможности химического отбеливания каолинов Алексеевского месторождения, на базе которого в настоящее время создается крупный комбинат по обогащению каолина. Объектами исследования были технологические пробы (более 30) каолина, отобранные из керна колонковых скважин, пробуренных при разведке месторождения. Следует отметить, что почти все пробы были взяты из залежей высококачественных каолинов, большая часть которых образовалась в основном за счет платигранитов. Несколько проб отобрано из залежей каолинов, возникших в результате выветривания калишпатизированных гранитов и диоритов.

Все пробы обогащались на сите 0,056 мм и отбеливались (Тищенко, Лапин, 1966) солянокислым раствором гидросульфита натрия как без комплексообразователей, так и в их присутствии. В качестве комплексообразователей использовались щавелевая кислота, двунатриевая соль этилен-диаминтетрауксусной кислоты (трилон Б).

В исходных пробах каолина определялись их белизна<sup>1</sup>, суммарное содержание окисного и закисного железа ( $Fe_2O_{зобщ}$ ) и содержание  $TiO_2$  и  $K_2O$ .

В химически обработанных пробах определялись белизна и содержание  $Fe_2O_3$ , оставшейся после химической отбелки. Результаты этих анализов приведены в таблице.

<sup>1</sup> Белизна каолина измерялась на лейкометре Цейса ( $\lambda = 457 \text{ нм}$ ).

**Белизна и содержание окислов в исходных и отбеленных пробах каолина  
Алексеевского месторождения (вес. %)**

Материнские породы каолинов	Белизна		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
	исходная проба	отбеленная проба	исходная проба	отбеленная проба	исходная проба	
Плагиограниты	76,8	85,3	1,20	0,93	3,00	0,60
	77,6	86,1	1,23	0,77	3,26	0,61
	80,5	85,4	0,93	0,80	3,93	0,55
	83,0	84,6	1,13	0,99	4,40	0,51
	83,4	89,7	0,49	0,38	2,92	0,61
	83,7	88,0	0,64	0,58	2,38	0,50
	82,9	89,9	0,41	0,34	2,28	0,46
	82,3	86,5	0,90	0,79	3,71	0,56
	77,0	86,5	0,95	0,62	3,90	0,63
	81,0	86,5	0,90	0,50	3,76	0,80
	80,0	84,5	0,87	0,60	3,46	0,68
	81,0	86,8	0,50	0,34	2,43	0,85
	80,0	83,7	0,91	0,80	2,36	0,50
	79,0	84,5	0,99	0,90	2,80	0,54
	88,2	89,0	0,37	0,31	2,45	0,37
	79,7	87,7	0,61	0,43	2,03	0,38
	72,5	85,3	1,16	0,72	4,00	0,44
	81,8	85,3	0,95	0,64	3,96	0,51
	77,5	84,8	0,96	0,74	3,60	0,43
	90,5	90,7	0,20	0,20	1,02	0,19
Калишпатизированные плагиограниты	77,0	85,7	0,82	0,60	3,40	0,60
	61,0	85,8	1,56	0,76	3,63	0,60
	71,0	83,0	1,52	1,12	6,00	0,45
	84,5	89,3	0,33	0,25	1,90	0,44
	71,1	87,4	0,85	0,31	1,94	0,43
	84,9	87,4	0,69	0,60	3,00	0,44
Дпориты	81,0	84,7	0,47	0,34	2,90	1,11
	81,9	84,6	0,64	0,53	3,44	0,41
	84,5	86,1	0,45	0,38	1,86	0,44
	79,5	90,0	1,25	0,39	1,88	0,57
	83,1	89,6	0,42	0,35	2,01	0,56

Цвет и белизна природного каолина зависят в основном от количества примеси железистых или железосодержащих минералов. В каолинах Алексеевского месторождения железо присутствует в составе таких минералов как гётит, гематит, биотит, хлорит, серпентит и ильменит. Кроме железосодержащих минералов, на белизну

каолина влияют также минералы титана — рутил, ильменит, сфен, наиболее распространенные на Алексеевском месторождении (Наумов, 1968).

Рассматриваемые каолины отличаются от каолинов традиционных украинских месторождений повышенным содержанием серицита (до 20—30%), что обычно легко фиксируется химическим анализом по относительно высокому содержанию  $K_2O$ , входящей в состав этого минерала.

Все указанные минеральные примеси в той или иной степени понижают белизну каолина. Наиболее существенное влияние оказывают главные примеси — гётит и серицит, присутствующие в каолинах в подавляющих количествах по сравнению с другими минералами-примесями, хотя в отдельных пробах качественные соотношения между минералами-примесями могут быть иными и значительное влияние на белизну будут оказывать минералы титана.

Белизна исходных проб каолина колеблется в пределах 61,0—88,2% (см. таблицу), причем меньшую белизну имеет каолин, образованный по калишпатизированным плагиогранитам. Более высокую белизну (72,5—90,5%) имеют каолины, образованные по плагиогранитам. Довольно высокой белизной характеризуются изученные пробы каолина, образованного по диоритам, что связано с селективным отбором высококачественных разностей каолина. На Алексеевском месторождении аподиоритовые каолины по сравнению с апоплагиогранитными каолинами большей частью представлены некондиционными и низкосортными разностями.

Белизна исходных проб каолина в основном зависит от общего содержания  $Fe_2O_3$  (фиг. 1). Здесь имеется довольно четкая обратно-пропорциональная зависимость. После химической отбелки в присутствии комплексообразователя белизна каолина повышается до 83,0—90,7% (см. таблицу).

Белизна проб каолина, обрабатываемых в присутствии комплексообразователя трилона Б и без него, оказалась приблизительно одной и той же, поэтому в таблицу включены результаты анализов только для каолинов, отбеленных с комплексообразователем.

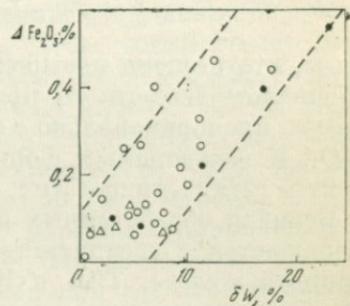
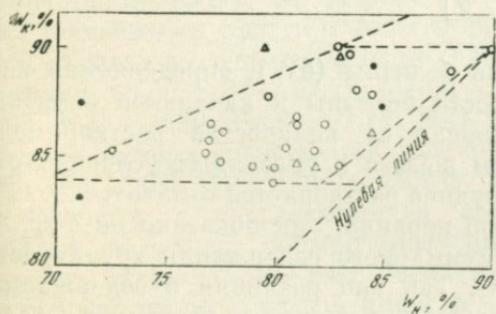
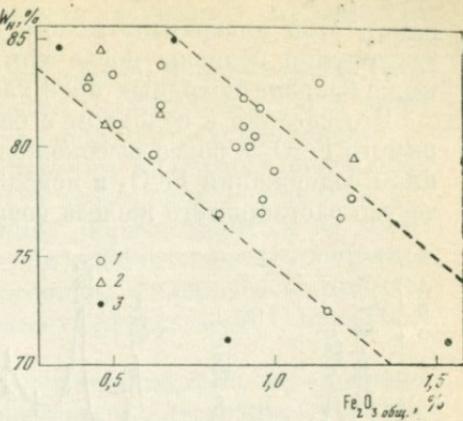
После отбелки без комплексообразователя содержание железа<sup>1</sup> снижается до 0,29—1,18%, а в его присутствии — до 0,25—1,12%.

На фиг. 2 видно, что между белизной исходных и белизной обработанных проб каолина существует сложная зависимость. 90% точек занимает поле, которое имеет форму трапеции. Нулевая линия — линия белизны исходного и отбеленного каолина. Чем больше удалена точка на графике от нулевой линии, тем большее степень увеличения белизны пробы после химической обработки. На осно-

<sup>1</sup> Железо, удаляемое в результате химической отбелки названо нами «легко растворимым» ( $Fe_2O_3$  л. р.), а остающееся в каолине — «трудно растворимым» ( $Fe_2O_3$  т. р.).

**Фиг. 1.** Соотношение между белизной исходных проб каолина и содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

1 — каолин по плагиограниту;  
2 — каолин по диориту;  
3 — каолин по калишпатизированному граниту

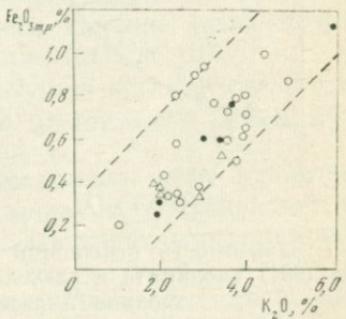
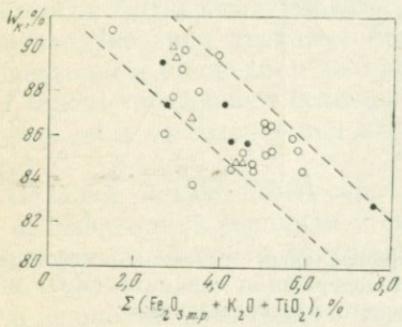


**Фиг. 2.** Соотношение между белизной исходных ( $W_n$ ) и отбеленных ( $W_h$ ) проб каолина

Условные обозначения см. фиг. 1

**Фиг. 3.** Относительное увеличение белизны ( $\delta W$ ) каолина в зависимости от количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  удаленной при отбеливании

Условные обозначения см. фиг. 1



**Фиг. 4.** Соотношение между белизной обработанных проб каолина ( $W_h$ ) и содержанием красящих окислов ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  т. р. +  $\text{TiO}_2$ ) и  $\text{K}_2\text{O}$

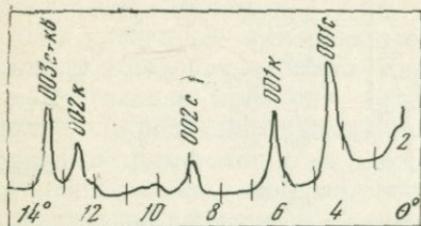
Условные обозначения см. фиг. 1

**Фиг. 5.** Соотношение между содержаниями  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в отбеленных пробах каолина

Условные обозначения см. фиг. 1

вании этой диаграммы можно сделать вывод о том, что степень увеличения белизны после химической обработки тем выше, чем ниже белизна исходных проб каолина.

Это связано в основном с большим содержанием легко растворимого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в более высокожелезистых каолинах. Так, с увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходных пробах от 0,32 до 1,56% количество растворимого железа возрастает от 0,01 до 0,86%. На фиг. 3

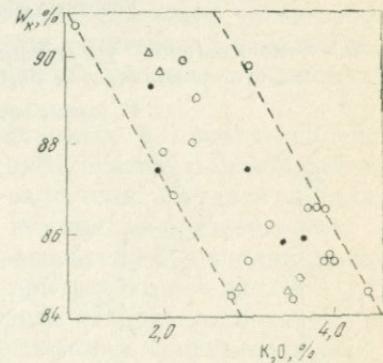
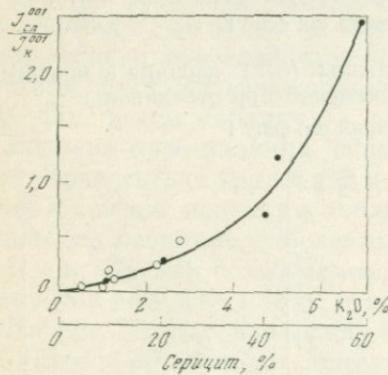


Фиг. 6. Дифрактограмма фракции  $< 2 \text{ мкм}$  каолина Алексеевского месторождения (скв. 105б)

Отмечены пики слюды (с), каолинита (к) и кварца (кв)

видно, что степень повышения белизны ( $\delta W$ ), определяемая как отношение абсолютного прироста белизны к начальной белизне, прямо пропорционально зависит от количества растворимого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . К растворимым формам железа в указанных условиях относится гётит и гидрогётит; труднее растворяется гематит.

Белизна обработанных проб каолина, как показано на фиг. 4, уменьшается с увеличением суммарного содержания труднорастворимого железа,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Так как различия в содержании  $\text{TiO}_2$  были незначительны, изменение белизны от этого показателя не устанавливается. Однако известно (Maynard, 1969), что удале-



Фиг. 7. Зависимость отношения интегральных интенсивностей базальных пиков (001) каолинита и слюды от содержания серицита ( $\text{K}_2\text{O}$ ) в пробах каолина Алексеевского месторождения

Кружками отмечены рядовые пробы каолина, точками — фракции каолина, обогащенные серицитом

Фиг. 8. Зависимость белизны отбеленных проб каолина ( $W_k$ ) от содержания  $\text{K}_2\text{O}$

Условные обозначения см. фиг. 1

ние минералов титана из каолина путем флотации приводит к увеличению белизны на 2—4 единицы.

Содержание труднорастворимого железа связано с количеством  $K_2O$  (фиг. 5), это объясняется тем, что значительная часть этого железа входит в состав серицита — главной примеси каолинов.

Окись калия, определяемая химическим анализом, почти полностью связана с серицитом и лишь в небольшой степени — с калиевым полевым шпатом (в каолинах, образовавшихся по калишпатизированном плагиогранитам). На дифрактограммах каолинов Алексеевского месторождения постоянно фиксируется примесь диоктаэдрической слюды с базальным рефлексом 001 при 10 Å (фиг. 6).

Для каолинов Алексеевского месторождения было установлено, что между содержанием  $K_2O$  и отношением интервальных интенсивностей пиков 001 слюды и 001 каолинита существует определенная зависимость (фиг. 7). Анализ фракций, обогащенных серицитом, показал высокое содержание  $Fe_2O_3$ . Химический состав этих фракций (%):  $SiO_2$  — 47,79;  $Al_2O_3$  — 33,95;  $Fe_2O_3$  — 2,79;  $Na_2O$  — 0,95;  $K_2O$  — 6,20;  $H_2O^+$  — 7,74;  $H_2O^-$  — 0,24; сумма — 99,66. Пересчет на минеральный состав дает 64,6% серицита — ( $K_{0,81}Na_{0,19}$ ) ( $Al_{1,72}Fe_{0,28}$ ) ( $Si_3Al$ )  $O_{10}(OH)_2$ , 29,2% каолинита и 4,8% кварца.

В связи с корреляционной зависимостью между  $K_2O$  и  $Fe_2O_3$  т. р. белизна обработанных проб обратно пропорционально зависит от любого из этих показателей. На диаграмме (фиг. 8) видно, что пробы с повышенным содержанием  $K_2O$  имеют довольно низкую белизну, хотя первоначально они могли характеризоваться как низко железистые.

На основании проведенных исследований по химическому отбелению каолина Алексеевского месторождения можно сделать следующие выводы.

1. В результате химического отбеливания с помощью соляно-кислого раствора гидросульфита натрия в присутствии комплексообразователя (щавелевая кислота или двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) белизна каолина (высокосортных проб) повышается в среднем на 5 единиц (от 1 до 16).

2. Степень повышения белизны каолина после обработки зависит в основном от содержания в нем растворимых форм железа (гётита).

3. Белизна обработанных проб каолина зависит преимущественно от содержания серицита (тонкозернистого мусковита), главной примеси содержащей большую часть труднорастворимого железа.

4. Для оценки способности каолина Алексеевского и других сходных месторождений к химическому отбелению, помимо общего содержания  $Fe_2O_3$ , необходимо определить содержание  $K_2O$ , присутствие которой обусловлено примесью серицита, включаяющего значительную часть железа, не удаляемого при отбеливании.

- Лапин В. В., Данилова Д. А., Швец Л. В. Влияние соединений железа на оптические свойства каолина.— Бумажная промышленность, 1972, № 4.
- Наумов А. И. Геологическое строение и запасы Алексеевского месторождения. В сб. «Каолиновые месторождения и их генезис». М., «Наука», 1968.
- Тищенко Д. В., Лапин В. В. Удаление соединений железа из технических каолинов.— Журнал прикладной химии, 1966, т. 39, вып. 11.
- Тищенко Д. В., Лапин В. В. О соединениях железа в каолинах.— Журнал прикладной химии, 1968, т. 11, вып. 3.
- Maynard R., Millman N., Iannicelli J. A method for removing titanium dioxide impurities from kaolin.— Clay and Clay Minerals, 1969, v. 17.

К ВОПРОСУ О КОРРЕЛЯЦИИ  
ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА  
И НЕКОТОРЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ КАОЛИНОВ

Г. П. Васянов, Б. Ф. Горбачев, Л. С. Фомина

Связь технологических свойств промышленных каолинов с их вещественным составом общеизвестна; как у нас в стране, так и за рубежом имеется много работ, посвященных изучению таких связей, почти все они имеют технологический уклон (Neuman, 1954; Köster, 1964; Stoch, 1964; Русько, Комская, 1966; и др.). В геологической практике и, в частности, для решения задач прогнозирования и качественной оценки каолиновых месторождений это направление не получило пока должного развития.

В качестве исследуемых объектов взяты два уральских месторождения — Теренсайское и Чекмакульское, каолины которых образованы путем выветривания гранитоидов различного типа и существенно различаются по вещественному составу. Если обогащенный каолин Чекмакульского месторождения представлен в основном каолинитом (до 90—95%), с небольшой примесью калиевого полевого шпата и калиевой слюды в отдельных пробах, то для теренсайского каолина характерна значительная примесь мусковита (до 35—40%) и тонкодисперсного кварца. Различия в вещественном составе двух упомянутых месторождений обусловливают и специфику их технологических свойств. Об этом можно судить, сравнивая средние данные технологических испытаний проб обогащенных каолинов, полученных при разведке названных месторождений (табл. 1).

Каолины месторождений Чекмакуль и Теренсай выбраны намеренно: во-первых, и те и другие приурочены к каолиновой зоне профиля выветривания, во-вторых, для них в достаточном количестве проведены анализы и испытания, в-третьих, они существенно различаются по химическому и минеральному составу.

Таблица 1

## Характеристика каолинов Теренсайского и Чекмакульского [месторождений]

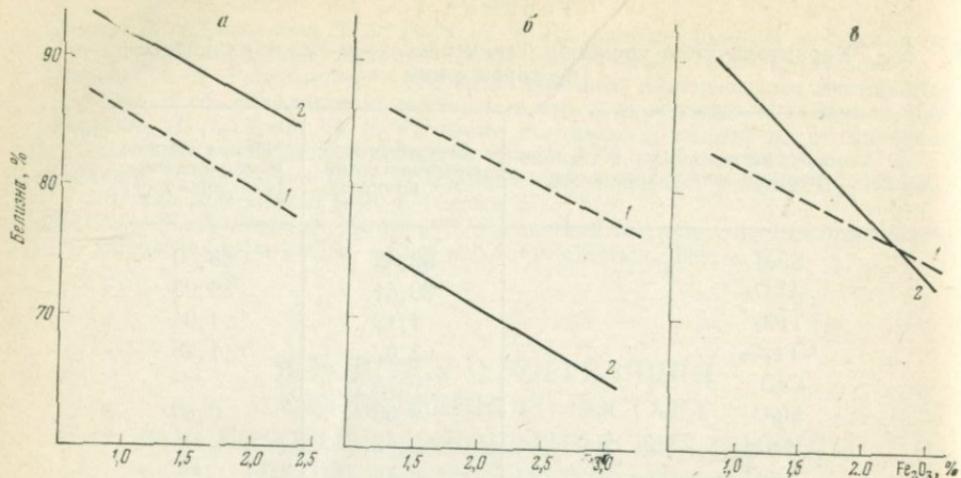
Химический состав (%) и технологические свойства каолина	Теренсайское месторождение (94 * анализа)	Чекмакульское месторождение (65 ** анализов)
SiO <sub>2</sub>	53,42	48,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,41	36,09
TiO <sub>2</sub>	1,12	1,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	1,28
CaO	0,35	—
MgO	0,59	0,50
K <sub>2</sub> O	2,18	—
Na <sub>2</sub> O	0,11	—
П.п.п.	9,51	12,83
Белизна (%) сухого каолина (110° С)	82,41	84,52
Белизна (%) обожженного каолина (1350° С)	70,81	90,8
Огнеупорность (°С)	1701	1757
Водопоглощение (%) при 1350° С	5,09	15,71
Общая усадка (%) при 1350° С	7,25	15,72

\* По материалам разведки М. В. Сивовой

\*\* По материалам разведки П. Н. Шибанова

Одним из ведущих качественных показателей промышленных каолинов является их белизна в сухом и обожженном виде. Основное влияние на белизну промышленных каолинов оказывает содержание Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом на белизну сухого каолина существенное влияние оказывает лишь Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, не связанная со структурой глинистых минералов (Sikora a. o., 1968) и присутствующая в виде свободных окислов и гидроокислов. Корреляционные матрицы подтверждают наличие значимых статистических связей между содержанием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и белизной как сухого, так и обожженного каолинов. На фиг. 1 показаны графики линейной зависимости белизны сухого и прокаленного каолинов от содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для трех месторождений.

На графике видно, что белизна сухого каолина во всех трех случаях варьирует в близких пределах, в то время как белизна обожженного каолина изменяется в широких интервалах, превышая (Чекмакуль) или значительно уступая (Теренсай) белизне сухого каолина. Вполне очевидно, что в этом случае сказывается влияние другого фактора. Этим фактором, исходя из корреляционных таблиц, являются щелочи (K<sub>2</sub>O + Na<sub>2</sub>O + MgO), также находящиеся в статистической связи с белизной, но только лишь обожженного



Фиг. 1. Графики зависимости белизны обогащенных каолинов Чекмакульского (а), Теренсайского (б) и Михайловского (в) месторождений от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

1 — сухой каолин; 2 — обожженный каолин

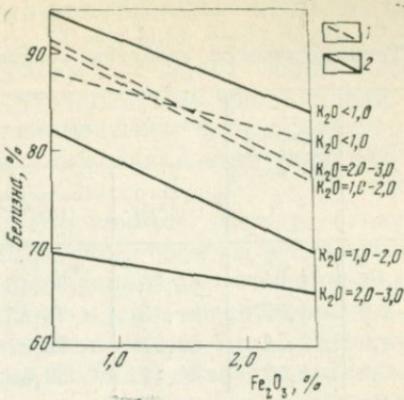
каолина. Основным носителем щелочей в теренсайском каолине является мусковит; видимо, при повышенных содержаниях мусковита белизна прокаленного каолина будет ниже белизны сухого, в то время как каолины, характеризующиеся незначительной примесью мусковита, при обжиге значительно повышают белизну, что, например, свойственно чекмакульскому каолину. При варьирующем содержании слюды, как это видно на примере каолинов Михайловского месторождения, белизна обожженного каолина при низких содержаниях  $\text{K}_2\text{O}$  превышает, а при высоких — уступает белизне сухого каолина, в результате чего на графике наблюдается пересечение прямых линейной зависимости белизны сухого и прокаленного каолинов от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. фиг. 1, в).

Довольно отчетливо изменение тесноты корреляционных связей между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и белизной сухого и обожженного каолина в зависимости от содержания щелочей (в данном случае  $\text{K}_2\text{O}$ ) можно проиллюстрировать на примере теренсайского каолина (фиг. 2). На приведенном графике видно, что с повышением  $\text{K}_2\text{O}$  белизна сухого каолина изменяется в очень незначительных пределах, в то время как белизна обожженного каолина быстро уменьшается. Причем если  $\text{K}_2\text{O} < 1\%$  белизна обожженного каолина выше белизны сухого каолина, при содержании  $\text{K}_2\text{O} > 1\%$  отмечается обратная зависимость. Результаты статистической обработки некоторых свойств теренсайских каолинов с различным содержанием  $\text{K}_2\text{O}$  приводятся в табл. 2.

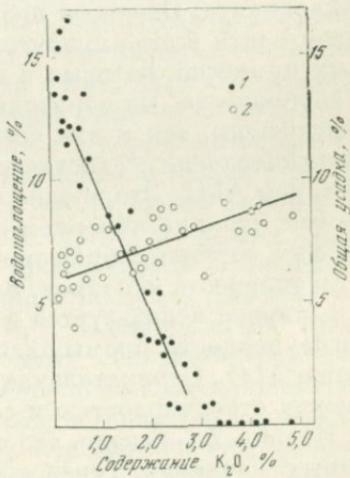
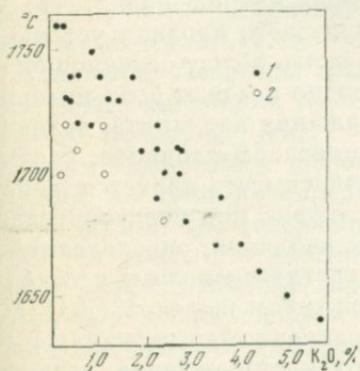
Эти данные показывают, что белизна обогащенного каолина резко уменьшается с увеличением содержания  $\text{K}_2\text{O}$ , от 86,15% ( $\text{K}_2\text{O} < 1\%$ ) до 59,55% ( $\text{K}_2\text{O} = 3,0—4,5\%$ ). При этом среднее содержание

**Фиг. 2.** Зависимость белизны обогащенного каолина Теренсайского месторождения от содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{K}_2\text{O}$

1 — сухой каолин; 2 — обожженный каолин



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (общее) независимо от количества  $\text{K}_2\text{O}$  находится в пределах 1,92—2,21%, что исключает его влияние на столь резкое уменьшение белизны обогащенного каолина. Об этом также свидетельствует и величина коэффициента корреляции между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и белизной обогащенного каолина, уменьшающегося от —85 в каолинах с содержанием  $\text{K}_2\text{O} < 1\%$ , до —27 в каолинах, где количество  $\text{K}_2\text{O}$  достигает 3%. При более высоких содержаниях  $\text{K}_2\text{O} (> 3\%)$  статистическая связь между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и белизной обожженного каолина практически отсутствует. Уменьшение белизны обогащенного каолина в этом случае можно объяснить лишь непосредственным влиянием  $\text{K}_2\text{O}$ , носителем которого является слюда. По-видимому, образующееся при спекании слюд вещество значительно снижает белизну



**Фиг. 3.** Влияние содержания  $\text{K}_2\text{O}$  на огнеупорность теренсайского каолина  
1 — пробы с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 3\%$ ; 2 — пробы с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3\%$

**Фиг. 4.** Изменение водопоглощения и общей усадки проб теренсайского каолина в зависимости от содержания  $\text{K}_2\text{O}$

Пробы, для которых определено: 1 — водопоглощение; 2 — общая усадка

Таблица 2

## Технологические свойства каолинов Теренсайского месторождения

Содержание $K_2O$ , %	Среднее содержание $Fe_2O_3$ , %	Белизна каолина, %		Количество анализов	Коэффициент корреляции между	
		сухого ( $110^\circ C$ )	обожженного ( $1350^\circ C$ )		$Fe_2O_3$ и белизной сухого каолина	$Fe_2O_3$ и белизной обожженного каолина
<1,0	1,94	83,36	86,15	26	-0,68	-0,85
1,1—2,0	1,92	81,15	73,43	19	-0,83	-0,40
2,0—3,0	2,21	80,27	66,27	22	-0,65	-0,27
3,0—4,5	1,99	84,11	59,55	19	-0,57	+0,06

обожженного каолина, уменьшая тесноту связи между  $Fe_2O_3$  и белизной.

Таким образом, если белизна сухого каолина определяется в основном лишь количеством  $Fe_2O_3$ , то на белизну обожженного каолина наряду с  $Fe_2O_3$  существенное влияние оказывает содержание  $K_2O$ , носителем которого в рассмотренном примере является слюда. При этом каолины с высоким содержанием слюд при обжиге дают черепок с белизной ниже, чем у сухого каолина. Белизна обожженного каолина, в котором содержание слюд невелико, напротив, будет выше белизны сухого каолина, что подтверждается на примере чекмакульского каолина.

Другим ценным свойством промышленных каолинов является их высокая огнеупорность, которая в основном определяется содержанием каолинита. Однако в промышленных каолинах наряду с каолинитом почти всегда присутствует то или иное количество минеральных примесей, которые в целом отрицательноказываются на их огнеупорности. Из корреляционных матриц видно, что как для теренсайского, так и для чекмакульского каолина устанавливается положительная статистическая связь между огнеупорностью и содержанием  $Al_2O_3$ . Это вполне очевидно и может быть интерпретировано так, что с увеличением содержания каолинита, являющегося наиболее богатым глиноzemом минералом каолинов, увеличивается огнеупорность каолинов. Эта зависимость является общеизвестной и широко используется на практике при предварительной оценке огнеупорности промышленных каолинов, определяемой по содержанию  $Al_2O_3$ . Отрицательная статистическая связь устанавливается между огнеупорностью и содержанием щелочей ( $K_2O$ ,  $MgO$  и  $Na_2O$ ). На фиг. 2 показано, что с увеличением содержания  $K_2O$  в обогащенных каолинах Теренсайского месторождения огнеупорность их значительно уменьшается. При этом отмечается относительно низкая огнеупорность проб каолинов с высоким содержанием  $Fe_2O_3$  (3%). Следовательно, присутствие  $Fe_2O_3$  так же отрицательно сказывается на огнеупорности каолинов. Отрицательно влияют на огнеупорность каолинов  $CaO$  и  $SO_3$ , хотя показатели не введены в корреляционную таблицу.

Таким образом, огнеупорность промышленных каолинов повышается с увеличением содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SO}_3$ . По этим причинам чекмакульский каолин обладает более высокой огнеупорностью по сравнению с теренсайским, так как для него характерно более высокое содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и относительно небольшое количество компонентов, снижающих огнеупорность (см. табл. 1).

Установление многомерной корреляции между огнеупорностью и всеми компонентами химического состава, в той или иной степени оказывающими влияние на величину этого признака, может способствовать предварительной оценке огнеупорности промышленных каолинов. Уравнение связи такого типа существует и известно под названием «формулы Шуэна», однако применять его для оценки огнеупорности каолинов конкретных месторождений следует весьма осмотрительно. Возможно, что для каолинов некоторых месторождений эта формула нуждается в коррективах.

В приведенные корреляционные таблицы внесены и такие технологические показатели каолинов, как водопоглощение и общая усадка черепка после обжига при  $1350^\circ \text{C}$ . По водопоглощению можно судить о полноте спекания черепка. Поскольку общая усадка связана обратной зависимостью с водопоглощением, оба эти показателя находятся в статистической связи с одними и теми же компонентами химического состава, хотя и с противоположными знаками. Из корреляционных таблиц видно, что для теренсайского каолина можно предполагать наличие статистической связи между водопоглощением и общей усадкой, с одной стороны, и содержанием щелочей, с другой. Для чекмакульского каолина эта связь выражена нечетко. Объяснить это можно различным минералогическим составом каолинов. Чекмакульский каолин представлен практически чисто каолинитовыми пробами с ничтожным содержанием  $\text{R}_2\text{O}$  (в среднем 0,5%), в результате чего влияние щелочей на водопоглощение ничтожно и не отражается в корреляционных таблицах.

Изменение величины водопоглощения и общей усадки в зависимости от содержания  $\text{R}_2\text{O}$  проиллюстрировано на примере теренсайского каолина (фиг. 4). Из графика видно, что с увеличением содержания щелочей происходит уменьшение водопоглощения, но лишь до определенного предела, после которого, несмотря на высокое содержание  $\text{R}_2\text{O}$ , водопоглощение практически равняется нулю, что вызвано полным спеканием черепка. Общая усадка, хотя и незначительно, сокращается с уменьшением содержания  $\text{R}_2\text{O}$ . Таким образом, на водопоглощение и усадку черепка в основном оказывает влияние количество щелочей, выполняющих функцию плавней.

Установив наиболее общие зависимости между составом и свойствами каолинов, можно будет их использовать в качестве четких критериев для предварительной оценки качества каолинов на стадии прогнозных и поисковых работ.

## Литература

- Русько Ю. А., Комская М. С. Зависимость структурно-механических свойств паст каолинов от морфологии каолинита. В сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур». М., Изд-во МГУ, 1966.
- Köster A. H. Mineralogische und technologische Untersuchungen Industriekao-linen.— Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1964, e. 5, Band 41, N 4.
- Neumann R. Über die bodenphysikalischen Eigenschaften der mitteldeutschen kaoline und ihre Beziehungen zu den Ursprungsgesteinen.— Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1954, в. 31, n. 5.
- Sikora W., Stoch L., Jablonska B. On the occurrence of iron in kaolins of Lower Silesia — Bull. Acad. polon. sci. Ser. sci. geol. geogr., 1968, vol. 16, N 3—4.
- Stoch L. Wpływ składu mineralnego na niektóre właściwości technologiczne glin kaolinitowych.— Prace Komis. nauk. techn. PAN. Krakowie. Ceramika, 1964, N 2.

### ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ ПО ФРАКЦИЯМ В КАОЛИНАХ ПРОСЯНОВСКОГО И ГЛУХОВЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЙ

П. Я. Токарев, Н. П. Новожилова

Для повышения качества каолина и более рационального использования сырья на каолиновых предприятиях намечаются принципиальные изменения в технологии обогащения каолинов: проведения их отбеливания и фракционирования. Для определения целесообразной технологии облагораживания каолинов, особенно при их фракционировании, крайне необходимо знать минеральные формы вредных примесей, их количественное распределение по фракциям и эффективность отдельных методов удаления этих примесей (химическое отбеливание, электромагнитная сепарация).

В данной работе приводятся результаты исследования минерального и химического состава по фракциям (56—20; 20—5; 5—1 и  $< 1 \text{ мкм}$ ) различных разновидностей каолинов Просяновского (четыре пробы), Глуховецкого (пять проб), Алексеевского месторождений (одна пробы) (табл. 1). Пробы были подобраны с различным содержанием общего железа (здесь и далее в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): в просяновских каолинах от 0,58 до 8,93%, глуховецких — от 0,50 до 3,81%, алексеевских — 0,83%; соответственно белизна каолина имела колебания от 29,4% (каолин охристо-желтый) до 79,7% (каолин белый). Большое внимание в работе было уделено тем минералам, которые определяют особенности технологии обогащения и качество каолиновой продукции.

Таблица 1

Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  и белизна в изученных пробах каолинов  
(фракция 56 мкм) (вес. %)

№ пробы	Месторождение	Краткое описание каолинов	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	Белизна
13	Просяновское	Каолин желтоватый	0,87	1,42	70,7
14	»	Каолин белый с легким желтоватым оттенком	0,58	0,81	79,7
65	»	Каолин кремовый	1,38	0,87	61,5
73	»	Каолин охристо-желтый	8,93	0,58	29,4
165	Глуховецкое	Каолин белый со слабым желтоватым оттенком	0,60	0,85	78,7
58	»	Каолин белый	0,5	1,20	77,1
52	»	Каолин белый	0,58	1,34	79,5
51	»	Каолин розовый	1,73	1,34	59,7
53	»	Каолин фиолетово-розовый	3,81	1,36	42,0
1	Алексеевское	Каолин белый с желтоватым оттенком	0,83	1,36	74,0

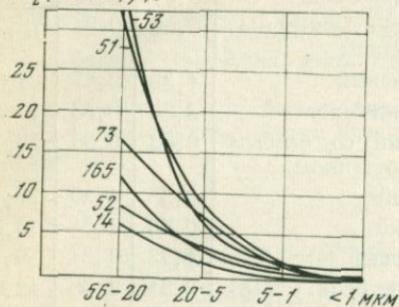
Для минералогического исследования выделялись на электромагнитном полиградиентном сепараторе с напряженностью поля в 24 тыс. эрд электромагнитная фракция, в тяжелых жидкостях в центрифугах — тяжелые минералы, методом рационального анализа определялся кварц. Количество растворимого железа устанавливается методом Деба, а качественная оценка — термическим методом. Белизна каолинов по фракциям определялась на лейкокометре фирмы «Цейс».

Тонкодисперсная часть каолинов, согласно дериватограммам, состоит из каолинита (кроме пробы 1, где отмечается наличие гидрослюды). Количество каолинита, определенное при термическом анализе, составляет по фракциям: 56—20 мкм — 30—70%; 20—5 мкм 75—90%; 5—1 мкм — 80—90%; < 1 мкм — 86—95%.

Кварц присутствует во всех фракциях каолина, но с уменьшением размера фракций количество его убывает (фиг. 1). Наиболее резко он убывает во фракции 5—1 мкм и содержание его здесь редко достигает 1%. Во фракции >1 мкм кварц содержится в очень незначительном количестве (0,1—0,5%), а иногда отсутствует. Во фракциях >5 мкм содержание кварца очень колеблется: от нескольких процентов до 31—34%. Заметное влияние кварца на белизну каолина отмечается только в крупных фракциях при значительных количественных колебаниях: при изменении содержания кварца в 2—10 раз белизна изменяется на 1—10%. В тонких фракциях (< 5 мкм) это влияние уловить невозможно из-за ничтожно малого содержания кварца и сильного влияния красящих окислов железа и лейкоксеновой пыли (фиг. 2).

Полевые шпаты отмечаются в каолинах в основном в крупной (56—20 мкм) фракции и в большинстве случаев они или слабо выветрельные, или сильно каолинизированы. Затронутые выветриванием полевые шпаты ожелезнены и имеют буровато-желтый или охристо-желтый цвет. В просяновских и глуховецких каолинах содержание полевых шпатов во фракции 56—20 мкм колеблется от 2 до 16%, 20—5 мкм — 1—10%. Проба алексеевского каолина

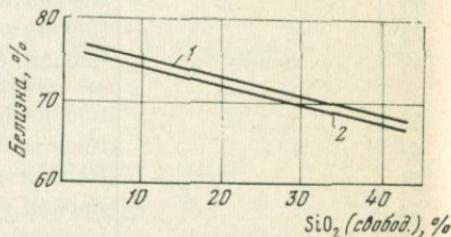
$\text{SiO}_2$  (свобод.), %



Фиг. 1. Содержание  $\text{SiO}_2$  (свобод.) в различных образцах каолинов по фракциям

Фиг. 2. Влияние кварца на белизну каолина (Фр.—0,056 мкм)

1 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,8—0,95%; 2 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,95—1,10%



отличается повышенным содержанием полевых шпатов, которые в мелких песчаных фракциях (100—56 мкм) составляют до 30%, а во фракции 56—20 мкм — до 25%. Степень каолинизации полевых шпатов алексеевских каолинов устанавливалась по потерям при прокаливании и содержанию щелочей. Полевые шпаты, отобранные из фракции 100—56 мкм, имели, согласно дериватограммам, потери в области температур 550—600°C — 2,5—3%, содержание щелочей 2/3%. Белизна полевых шпатов (слегка растертых) в пробе 1 (Алексеевское месторождение) составляла 47,1%. При одном и том же содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  белизна во фракции 56—20 мкм в пробе 1 на 11% ниже, чем в пробе 14 (Просяновское месторождение).

№ пробы	Содержание, %		
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	Белизна
14	0,85	1,0	75,1
1	0,86	1,1	63,9

Тяжелая фракция в каолинах представлена цирконом, монацитом, турмалином, апатитом, сfenом, редко рутилом, анатазом, единичными зернами затронутого выветривания граната. Наиболее распространенными являются циркон, монацит, турмалин. Наблюдаются некоторые различия в содержании минералов тяжелой фракции в каолине. Например, тяжелая фракция пробы 65 обогащена цирконом и ильменитом, в пробе 13 присутствуют биотит, рутил и гематит, в пробах 51, 53 преобладает монацит. Ми-

нералы тяжелой фракции концентрируются в крупных фракциях — 100—56, 56—20, 20—5 мкм. Однако во фракции 20—5 мкм они менее разнообразны.

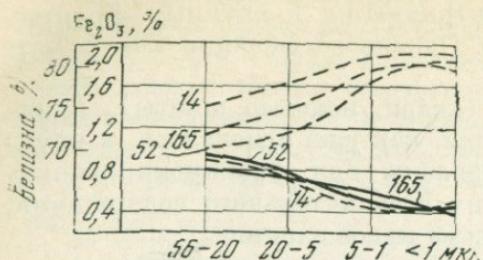
Минералы, описанные выше (кварц, полевые шпаты), влияющие на белизну, концентрируются, как уже отмечалось, в крупных фракциях и могут быть удалены при фракционировании. Аксессорные минералы, в силу их незначительного содержания, на белизну каолина оказывают весьма малое влияние.

В электромагнитную фракцию при высоком напряжении магнитного поля выделяются, кроме рудных (ильменита, гематита, гётита), лейкоксеноподобное вещество, частично разложившийся биотит, зерна ожелезненных полевых шпатов, зерна кварца с многочисленными точечными включениями рудных минералов, листочки и чешуйки каолинита, переполненные лейкоксеновой пылью или гётитом, и часть тяжелых минералов (турмалина, монацита, сфена и др.). Электромагнитная фракция исследованных проб просяновского каолина несколько отличается от глуховецкого. В просяновском каолине отмечается магнетит, редкий гематит, большое количество полуыветрелого биотита, который вместе с ожелезненным каолинитом в пробах 13 и 14 составляет до 80% электромагнитной фракции. В одной из проб (65) присутствует значительное количество ильменита, турмалина, корродированного и наполовину замещенного гётитом кварца. Сосредоточены эти минералы в основном во фракциях 0,09—0,056 мм и 0,056—0,020 мм. Электромагнитная фракция глуховецких каолинов несколько мельче просяновских. Основными минералами в ней являются: ильменит, гётит, лейкоксеноподобное вещество, на втором месте стоят прозрачные минералы — монацит, турмалин, сфен. Биотит, как правило, выветрелый и часто пронизан сагенитом.

Минералы электромагнитной фракции — ильменит, гематит, гётит, лейкоксеноподобное вещество, частично разложившийся биотит — сильно влияют на белизну. После электромагнитной сепарации белизна большинства каолинов повысилась на 1,5—3%.

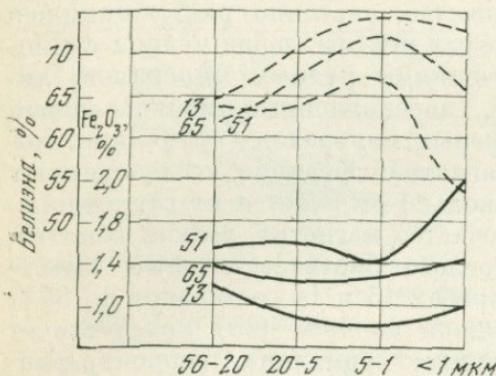
Однако во фракциях <5 мкм не было достигнуто повышения белизны каолинов после электромагнитной сепарации, очевидно, по той причине, что в этих фракциях преобладают тонкодисперсные адсорбированные окисные формы железа (табл. 2). Для подтверждения этого железо было удалено из каолинов химически. Белизна после трехкратной обработки гидросульфитом натрия в солянокислой среде повысилась в белых и слабо окрашенных каолинах на 4—11%, в сильно окрашенных в 2—4 раза. Особенно интенсивно железо удалялось из фракции 1 мкм; в пробе 53 содержание  $F_2O_3$  понизилось с 5,87 до 0,25%, белизна повысилась с 34,9 до 83,0%; в пробе 73 соответственно содержание  $Fe_2O_3$  — с 14,13 до 0,45%, белизна — с 23,4 до 84,2% (фиг. 3—6).

Диагностика и уточнение количественного содержания железа в тонких фракциях проведено термическим методом. Съемка дери-ватограмм сделана для двух проб (53 и 73) фракции 5—1 и <1 мкм:

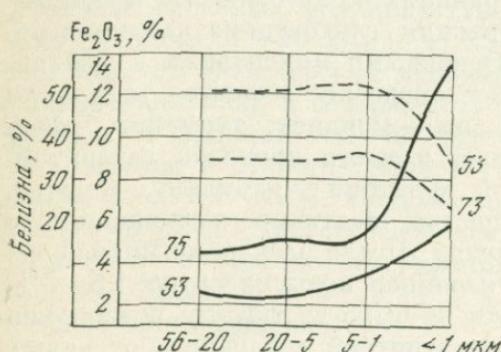


Фиг. 3. Зависимость белизы от содержания окислов железа в белых каолинах по фракциям (содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в исходном каолине  $< 0,6\%$ )

Пунктирная линия — белизна, сплошная — содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Пунктирная линия — белизна, сплошная — содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Пунктирная линия — белизна, сплошная — содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Фиг. 6. Распределение окислов титана по фракциям

*a* — просяновские каолины;  
*b* — глуховецкие каолины

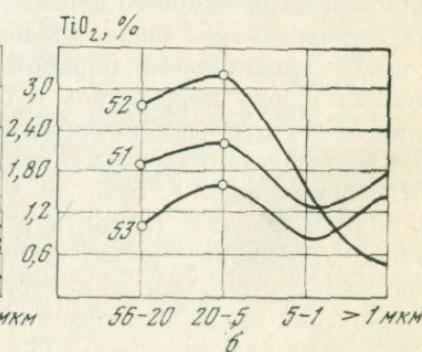
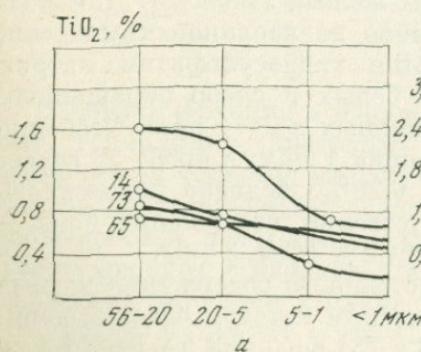


Таблица 2

Белизна каолинов до и после электромагнитной сепарации (вес. %)

№ пробы	Месторождение	Фракция <0,056 мм		Фракция <0,005 мм	
		до сепарации	после сепарации	до сепарации	после сепарации
13	Просяновское	70,7	73,5	74,0	74,5
14	»	79,7	81,5	82,9	83,2
65	»	61,4	64,8	—	—
165	Глуховецкое	78,3	80,2	81,4	81,6
58	»	77,1	79,4	80,0	80,9
51	»	59,7	61,3	—	—
52	»	79,5	79,8	80,6	81,4
53	»	42,0	42,5	—	—
1	Алексеевское	74,0	75,1	73,0	73,8

с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 3,83 до 14,13 %. На дериватограммах выделяются в интервале температур 120—140 и 200—350° С четкие эндотермические эффекты, характерные для гётита и лимонита. Количество минералов рассчитывалось по потерям веса в области этих температур.

Изучение минеральных примесей сопровождалось выявлением закономерностей в количественном распределении окислов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  по фракциям каолинов. При анализе данных выявилось следующее.

1. Содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в белых каолинах (с исходным  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,6 \%$ ) убывает с уменьшением размера фракций, соответственно возрастает белизна. При этом наблюдается, что значения белизны во фракциях 5—1 мкм и <1 мкм близки между собой.

2. В слабо окрашенных (розовых, кремовых, желтоватых) каолинах (с исходным  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 0,8 \%$ ) происходит увеличение содержания окислов железа и заметное снижение белизны во фракции <1 мкм по сравнению с фракцией 5—1 мкм. В последней намечается некоторый максимум белизны и несколько меньшее количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  по сравнению с крупной (56—20 мкм) и тонкой (<1 мкм) фракциями.

3. В ярко окрашенных (окристо-желтых, фиолетово-красных, темно-розовых) каолинах (с исходным  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 3 \%$ ) увеличение содержания окислов железа во фракции <1 мкм происходит резко (в 1,5—2 раза), а также резко падает белизна (на 50 %) по сравнению с фракцией 5—1 мкм.

4. В просяновских и алексеевских каолинах с уменьшением размера фракций количество  $\text{TiO}_2$  уменьшается. В глуховецких каолинах наибольшее его количество отмечается во фракции 20—5 мкм.

## Часть IV

# ПРИМЕНЕНИЕ КАОЛИНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

## О ПЕРСПЕКТИВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАОЛИНА В ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В. Л. Половинкин, В. В. Лапин

Первые упоминания о применении минеральных порошковых материалов при изготовлении бумаги и картона относятся к сравнительно недалекому прошлому. Минеральные порошковые материалы, применяемые в производстве бумаги и картона, в зависимости от их назначения и способа введения принято называть наполнителями и пигментами. Наполнители (нп) вводят непосредственно в бумажную массу при ее подготовке, пигменты (пг), в отличие от наполнителей, наносятся на готовую бумагу — основу в виде мелющей пасты. Кроме этого, пигменты характеризуются более высокой дисперсностью. Содержание наполнителей<sup>1</sup> в различных видах бумаги и картонов может изменяться от 2—3 до 20—30%.

Применение минеральных наполнителей в производстве бумаги и картона связано с приданием им специфических свойств, основными из которых являются белизна, непрозрачность, гладкость и лоск, равномерность просвета, печатные свойства. В большинстве случаев применение наполнителей экономически оправдано. Ассортимент наполнителей, которыми располагает в настоящее время отечественная бумажная промышленность, довольно ограничен. Сюда относятся как природные, так и синтетические наполнители наиболее применимыми из которых являются: каолин, тальк, барий сернокислый — «бланфикс», двуокись титана, химически осажденный мел.

Вопрос о перспективе использования каолина в производстве бумаги необходимо рассматривать прежде всего исходя из следующих положений: 1) возможности обогащения каолина; 2) качественных показателей обогащенного каолина; 3) возможности его облагораживания, т. е. придания ему каких-то специфических, не принадлежащих ему ранее свойств; 4) экономической целесообразности.

<sup>1</sup> Здесь и далее термин «наполнитель» имеет значение как собственно наполнителя так и пигмента.

Роль обогащения каолина-сырца для перспективы использования каолина в производстве бумаги трудно переоценить. Обогащение прежде всего приводит к отделению от каолина загрязняющих примесей абразивов, грубых фракций.

Естественно, что совершенствование способов обогащения каолина будет сказываться положительно на его качестве, что, в свою очередь, явится реальной предпосылкой для более широкого применения его в бумажной промышленности. К сожалению, существующие сейчас в нашей стране способы обогащения каолина далеко несовершенны и не позволяют получать каолин, удовлетворяющий всем требованиям бумажной промышленности. Это привело к тому, что в настоящее время бумажная продукция, выпускаемая нашей промышленностью, далеко не удовлетворяет требований потребителей и неконкурентоспособна на мировом рынке.

Однако есть основания рассчитывать в будущем на каолин высокого качества.

Рассматривая вопрос о будущем каолина с точки зрения его качества необходимо прежде всего иметь в виду, какие же требования к нему как наполнителю предъявляет бумажное производство.

Идеальный наполнитель должен удовлетворять следующим требованиям:

отражать диапазон волн в области видимого света на 100% с одинаковой интенсивностью, иметь возможно более высокий показатель преломления; быть свободным от загрязнений и иметь величину частиц около  $0,25-0,30 \text{ мкм}$ , что соответствует примерно половине длины волны; его частицы должны иметь низкую твердость; быть химически инертным по отношению к кислым и щелочным водным растворам; удельный вес его не должен быть высоким; обладать максимальной удерживаемостью; иметь постоянным гранулярный состав.

Важным в зависимости от свойств, придаваемых бумаге, является и форма частиц наполнителей.

Особое значение имеет реология суспензий наполнителей. При производстве печатных видов бумаги, кроме того, важно отношение наполнителя к восприятию печатной краски. Имеет большое значение и влияние наполнителя на основные технологические процессы производства бумаги (проклейку, крашение, обезвоживание, сушку и наконец отделку бумаги).

В связи с широким применением в производстве бумаги оптических отбелителей — белофоров, становится важным отношение наполнителей к оптическим отбелителям. Наполнитель должен иметь высокую кроющую способность.

Следует указать, что ни один из существующих в настоящее время наполнителей не удовлетворяет всем требованиям, указанным выше.

Наиболее неблагоприятными для каолина при сравнении его с «идеализированным» продуктом является белизна, гранулометрический состав, совместимость с оптическим отбелителем.

Действительно, белизна отечественных каолинов невысокая и составляет практически 72—82 %. Требования к этому показателю значительно выше и базируются они прежде всего на требованиях полиграфической промышленности, предъявляемых к бумаге. Кроме того, каолин имеет нежелательный желтый оттенок, в связи с чем приходится при производстве бумаги добавлять подцветывающие реагенты (ультрамарин и др.). Наличие в каолине окрашенных соединений железа приводит к снижению отражательной способности у него в синей области спектра. По своей природе каолин полидисперсен, однако специфика бумажного производства требует ограничения в его составе, в зависимости от назначения, той, или иной фракции. Применяемые же сейчас способы обогащения не позволяют получать каолин с заданными пределами по размерам зерен. Стремление получить бумагу с повышенной белизной, несмотря на отсутствие каолина хорошей белизны, заставляет использовать для этих целей оптические отбелители, способные в какой то степени повысить белизну бумаги; каолин в этом случае снижает эффективность их действия. Необходимо отметить, что рассмотренные показатели могут быть существенно улучшены за счет более тщательного обогащения и дополнительной отбелки каолина.

Что же касается остальных показателей, указанных в требованиях к наполнителям, то здесь каолин пожалуй является наиболее перспективным. Следует учитывать также возможности в перспективе совершенствования технологических процессов производства бумаги, в частности, широкое применение процессов «проклейки» бумаги в нейтральной и слабощелочной средах. Это откроет широкие возможности к применению в качестве наполнителей таких продуктов, как химически осажденный мел некоторых силикатных соединений, которые обладают высокой белизной. Эти наполнители в будущем могут составить каолину серьезную конкуренцию. При рассмотрении данного вопроса следует учитывать и тот факт, что в будущем толщина бумаги будет снижаться, в связи с чем потребуются наполнители с высокой кроющей способностью, высоким коэффициентом преломления и рассеивания, необходимые для достижения хорошей непрозрачности. Каолин может обеспечить эти свойства только при придании ему специфических свойств. При достижении экономически оправданных и совершенных способов повышения белизны каолина и регулирования его зернового состава наиболее перспективной областью применения его, по-видимому, будет производство мелованных бумаг и картонов, так как способ облагораживания поверхности бумаги и картона путем покрытия их с поверхности является наиболее прогрессивным и перспективным.

В практике бумажного производства Америки и Европы способы мелования бумаги и картона нашли самое широкое применение. В настоящее время для достижения определенного комплекса свойств бумаги используется, как правило, один наполнитель, в большинстве случаев это каолин. Однако поскольку тот или иной

наполнитель обладает только определенным рядом присущих ему положительных свойств, то, естественно, довольно трудно получить необходимый комплекс свойств бумаги с помощью одного наполнителя. Более эффективным в данном случае будет использование нескольких наполнителей, подобранных таким образом, чтобы можно было получить необходимые для бумаги и картона свойства. Например, совместное использование каолина с двуокисью титана позволяет получить бумагу с хорошей непрозрачностью при умеренном расходе общего количества наполнителя. Исходя из изложенного, можно предположить, что применение составных наполнителей за счет частичной замены каолина может привести к некоторому сокращению объемов употребления каолина в будущем.

Наиболее реальным и желательным является повышение белизны каолина за счет химического и других способов удаления окрашенных соединений из каолина,вшедшее в настоящее время широкое применение в зарубежной практике. В нашей стране работы по повышению белизны природного обогащенного каолина носят исследовательский характер и не получили пока промышленного завершения. Придание каолину новых свойств, не присущих природному каолину, может быть достигнуто в результате поверхностной его обработки. Работы в этом плане приобретают в настоящее время широкий интерес. Касаются они, как правило, методов обработки порошковых материалов с поверхности какими-либо окислами металлов. Поверхностная обработка каолина может осуществляться как с целью придания ему заданных оптических свойств (рассеивающая способность, белизна), так и с целью регулирования поверхностных свойств наполнителей.

При рассмотрении вопроса о перспективе использования каолина в бумажной промышленности с экономической точки зрения необходимо отметить, что то доминирующее положение, которое занимает сейчас каолин в мировой практике бумажного производства, обусловлено в основном его доступностью и относительно низкой стоимостью.

Можно предположить, что перспектива применения каолина в целлюлозно-бумажной промышленности в будущем будет определяться: 1) наличием месторождений каолина, а также предприятий по обогащению его в районах с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью; 2) совершенствованием существующих и созданием новых высокопроизводительных и эффективных способов обогащения и облагораживания каолина, при умеренной его стоимости, не превышающей 60—100 руб. за 1 т; 3) использованием каолина в качестве основы для модификации с целью придания ему ранее не присущих специфических свойств; 4) широким применением каолина в качестве пигmenta для мелования в связи с расширением в перспективе объемов производства мелованной бумаги.

## ВЛИЯНИЕ КАОЛИНА НА БЕЛИЗНУ БУМАГИ

Д. А. Данилова, В. В. Лапин

Белизна бумаги является важным показателем ее качества. Она оценивается по коэффициенту отражения в голубой области спектра при  $\lambda = 457 \text{ нм}$ .

Недостаточная белизна писчей и печатной бумаги в значительной степени объясняется низкой белизной наполнителя. Лучшие же сорта каолина, обладающего большей отражательной способностью, чем целлюлозные волокна, заметно увеличивают белизну бумаги.

Достигаемый при этом результат особенно значителен тогда, когда используются волокнистые материалы сравнительно низкой белизны. При использовании беленой целлюлозы введение белого наполнителя в меньшей степени влияет на белизну бумаги.

Анализ полученных нами данных показывает, что при исходной белизне бумаги, равной 83%, введение каолина с белизной 85 и 90% повышает ее белизну соответственно до 84% и 86,5% (зольность бумаги 16—18).

Природные каолины, как правило, окрашены и белизной 90% не обладают. Наши исследования показали, что образцы каолина сравнительно легко отбеливаются до 84—86%.

Использование для наполнителя бумаги каолина с более высокой белизной, по-видимому, нецелесообразно, так как в этом случае требуется более тщательная очистка от окрашивающих его примесей. Это связано с дополнительными экономическими затратами. Кроме того, связь между белизной каолина и белизной бумаги носят параболический характер, поэтому дальнейшее увеличение белизны каолина дает все меньшее приращение белизны бумаги. Значительное улучшение оптических свойств бумаги можно достичь, применяя оптически отбеливающие вещества. При добавке в бумажную массу белых наполнителей коэффициент отражения во всей области видимого спектра увеличивается примерно одинаково, т. е. бумаги с наполнителем светлее ненаполненных. Однако они все-таки сохраняют желтоватый оттенок, присущий волокнистому материалу.

Оптические же отбеливатели не только повышают отражение, но и смещают цветовой тон бумаги от желтых к синеватым оттенкам.

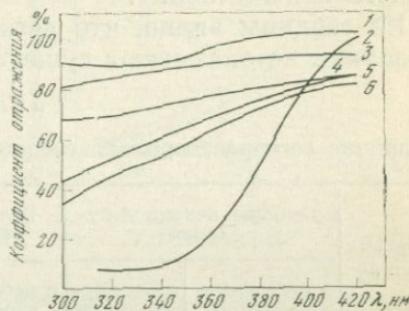
Принцип действия оптических отбеливателей (белофоров) заключается в поглощении ультрафиолетовых лучей и последующей интенсивной синей флуоресценции. Этим компенсируется недостаток синего излучения в спектре волокнистого материала, в результате чего его цвет приближается к цвету идеально белой поверхности. Все факторы, которые отрицательно влияют на поглощение

и флуоресценцию, ослабляют тем самым действие оптически отбеливающих веществ.

Степень белизны, достигаемая в результате оптической отбелки, в значительной степени зависит от наличия в композиции бумаги наполняющих веществ. Большую роль играет совместимость белого пигмента с оптическими отбеливателями, а также способность наполнителя поглощать ультрафиолетовые лучи. Как видно из фиг. 1 каолин, в отличие от двуокиси титана, не имеет полосы поглощения в ближней ультрафиолетовой области и в большинстве случаев

Фиг. 1. УФ-спектры отражения некоторых наполнителей

- 1 — полисиликат Ca;
- 2 — двуокись титана;
- 3, 4 — каолин, бумаги;
- 5 — зольность 8,4;
- 6 — бумага без наполнителя



пригоден для использования с отбеливающими веществами. Необходимо учитывать различие в отношении к каолину отдельных видов отбеливающих веществ, которые дают плохие результаты с некоторыми сортами каолина. Это объясняется обилием кальциевых и алюминиевых ионов на поверхности пигментов. В зависимости от устойчивости отбеливающих веществ к этим ионам и от их сродства с наполнителями наблюдается различие эффективности оптической отбелки. Известно, что цвет природного каолина обусловлен наличием примесей, окрашивающих его в самые разнообразные, чаще желтые тона. Использование каолина с желтоватым оттенком и низкой белизной может в значительной степени нейтрализовать действие оптических отбеливателей. Поглощение голубых лучей видимого спектра у таких бумаг настолько велико, что действие белофторов недостаточно для компенсации их желтизны. Так, для каолина, имеющего белизну 77% и желтизну 6%, белизна бумаги без оптического отбеливателя и с оптическим отбеливателем была соответственно 80,5 и 82%.

Средство осветителей к каолину, как правило, невелико. Поэтому для получения максимальной белизны и минимальной двухсторонности оптически отбеленной бумаги следует применять по возможности наполнители с высокой белизной.

Влияние примесей может заключаться не только в том, что они ухудшают белизну каолина. В ряде работ, посвященных вопросам оптической отбелки бумаги, указывается, что эффективность действия оптических отбеливателей может быть уменьшена за счет присутствия гасящих люминесценцию примесей (Berger, Unterbirker, 1959; Mischler, 1970). Особенно нежелательно присутствие со-

лей железа. При концентрации выше 40 мг/л соли железа полностью гасят флуоресценцию (Емельянов, 1971).

Так как наиболее распространенным хромофором в глинах является именно железо, то следовало выяснить влияние его легкорастворимых гидроокислов на действие оптических отбеливателей в бумаге. Отбелка каолина проводилась солянокислым раствором гидросульфита натрия.

Исходные и беленые каолины использовались в качестве наполнителя оптически отбеленной бумаги. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что легкорастворимые соединения железа в каолине не оказывают существенного влияния на люминесцен-

Таблица 1

Влияние легкорастворимых соединений железа на белизну бумаги (%)

№ пробы каолина	Белизна исходной бумаги		Белизна оптически отбеленной бумаги		Приращение белизны бумаги	
	с небеленым каолином	с беленым каолином	с небеленым каолином	с беленым каолином	без отбеливателя	с оптическим отбеливателем
1	82,6	83,7	95,4	96,8	1,1	1,4
2	79,0	83,1	90,5	94,9	4,1	4,4
3	81,6	84,4	93,2	97,4	2,8	3,2
4	83,3	84,3	95,4	96,4	1,0	1,1
5	81,0	82,8	96,8	97,4	1,8	0,6
6	82,7	84,0	99,8	100,0	1,3	1,0
7	81,1	82,8	85,7	86,8	1,7	1,1
8	82,1	83,3	83,3	84,2	1,2	0,9

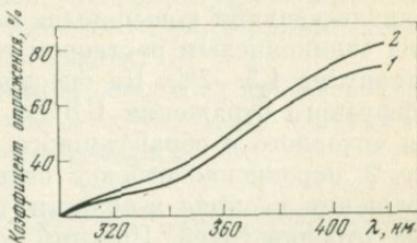
Таблица 2

Влияние железа формы «Х» на белизну бумаги (%) с беленым каолином

№ пробы каолина	Белизна исходной бумаги		Белизна оптически отбеленной бумаги	
	без отбеливателя	с отбеливателем	без отбеливателя	с отбеливателем
1	83,7	83,8	96,8	97,8
2	83,1	83,2	94,9	97,3
9	84,5	84,8	98,3	100,0
4	84,3	84,3	95,4	98,0
5	82,8	83,1	97,1	98,5
10	82,2	82,2	93,6	94,6
11	82,7	82,0	92,6	94,3

цию оптических отбеливателей. Более высокая степень белизны бумаги, наполненной беленым каолином, объясняется уменьшением желтизны и возрастанием коэффициента отражения наполнителя по всему видимому спектру. В то же время установлено, что химическая отбелка каолина в присутствии комплексона (трилон Б) способствует повышению эффективности оптической отбелки. Белизна бумаги повысилась на 1—2,5% по сравнению с белизной

Фиг. 2. Спектры отражения исходного (1) и обработанного перекисью водорода (2) каолина



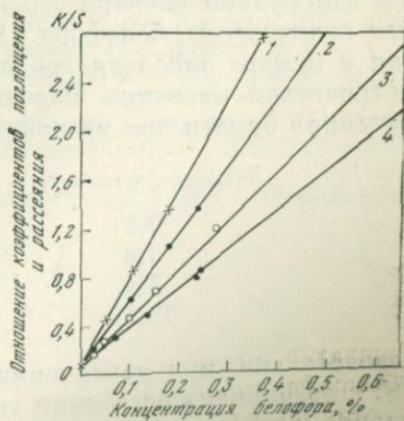
бумаги, наполненной беленым без комплексона каолином (табл. 2).

Белизна самого каолина при введении комплексона почти не изменялась, но при этом удалялось, как правило, дополнительное количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Улучшение оптической отбелки наблюдалось и при использовании таких каолинов в качестве пигmenta в меловальных текстах.

Так для каолина (см. табл. 2, проба 10), беленого без комплексона в присутствии трилона Б, белизна мелованной бумаги соответственно была 88,8 и 91,3%. По-видимому, особая форма железа (X), удаляемая из каолина только в присутствии комплексона, оказывает отрицательное действие на оптическое отбеливание. С другой стороны, может иметь место незначительная сорбция ионов железа каолином-катионитом в процессе отбелки. Эти ионы, взаимодействуя с оптическими отбеливателями, образуют комплексы или агрегаты молекул, уменьшая, наряду с ухудшени-

Фиг. 3. Зависимость коэффициентов поглощения и рассеяния от концентрации белофора в бумаге при разной зольности 1 — без наполнителя; 2, 3 и 4 — зольность соответственно 3,6; 8,4;

18,4



ем растворимости, флуоресценцию белофоров. Комплексоны связывают ионы  $\text{Fe}^{+2}$  и способствуют их удалению, улучшая тем самым интенсивность люминесценции и белизну бумаги.

Исследовалось также влияние органических веществ в каолине на эффективность оптической отбелки. Работа проводилась с образцами каолина Ангренского месторождения. С целью освобождения каолина от загрязняющих его органических примесей образцы обрабатывались концентрированной перекисью водорода. Белизна каолина повышалась на 4—4,5 %, тогда как отбелка каолина солянокислым раствором гидросульфита натрия увеличивала белизну на 1,5—2 %. На спектрофотометре СФД-2 с приставкой диффузного отражения ЦДО-1 были сняты УФ-спектры отражения исходного и обработанного перекисью каолина. Как видно из фиг. 2, перекисная отбелка несколько изменяет характер спектра отражения каолина в области поглощения большинства оптических отбеливателей. Поэтому эффективность оптической отбелки должна возрасти как за счет уменьшения коэффициента поглощения света бумагой в коротковолновой части видимого спектра, так и за счет повышения интенсивности флуоресценции оптического отбеливателя. Эффективность действия оптических отбеливателей зависит и от количественного содержания наполнителя в бумаге (Chomin, 1967; Drotth, 1969).

Были получены спектры отражения бумаги с различной зольностью и разным содержанием белофора КЦПД. Отбеленные бумаги имеют максимум поглощения в области 365 нм. С увеличением расхода оптического отбеливателя отражение бумаги в ближней УФ-области падает, причем с возрастанием зольности этот процесс ослабевает.

Зависимость отношения коэффициентов поглощения и рассеяния от концентрации белофора в бумаге при разной зольности показана на фиг. 3. Приведенные зависимости использованы для расчета коэффициента рассеяния бумаги при разном содержании каолина. При этом коэффициент поглощения отбеливателя определялся измерением спектра отражения прозрачной пленки с известным количеством белофора. Концентрация оптического отбеливания в бумаге определялась по разработанной нами спектрофотометрической методике. Рассчитанные значения коэффициентов рассеяния бумаги при разной зольности следующие:

Зольность бумаги, %	Коэффициент рассеяния бумаги, $\text{см}^{-1}$
0,3	140
3,6	175
8,4	240
18,4	300

Следовательно, при увеличении содержания каолина в бумаге до 18 %, коэффициент рассеяния увеличился более чем в два раза. Увеличение коэффициента рассеяния бумаги при введении каоли-

на влияет на интенсивность свечения и белизну оптически отбеленной бумаги.

С ростом коэффициента рассеяния интенсивность свечения несколько увеличивается до максимума, а затем падает. Этот эффект связан с конкурирующим действием двух процессов: рассеяния и люминесценции. Начиная с некоторого момента, рассеяние преобладает, в результате чего возбуждающий флуоресценцию свет рассеивается, не достигая внутренних слоев, и люминесцирует отбеливатель лишь на поверхности бумаги.

Вследствие этого для бумаги высокой зольности нецелесообразно проводить оптическое отбеливание в массе, более экономична в этом случае поверхностная обработка бумаги.

На основании проведенных исследований установлено следующее:

1. Лучшие сорта каолина могут успешно использоваться для наполнения оптически отбеленной бумаги без предварительной химической обработки.

2. Низкие сорта каолина необходимо подвергать химическому облагораживанию, причем с целью получения более высокой белизны оптически отбеленной бумаги отбелку целесообразно проводить в присутствии комплексообразователя.

3. Введение белых сортов каолина в бумагу приводит к уменьшению коэффициента поглощения света бумагой в ближней ультрафиолетовой области спектра.

4. При значительном содержании каолина в бумаге происходит падение интенсивности свечения белофоров, а, следовательно, и белизны, за счет увеличения рассеивающей способности бумаги.

### Литература

- Емельянов А. Г. Оптически отбеливающие вещества и их применение в текстильной промышленности. М., «Легкая индустрия», 1971.
- Berger A., Unterbirker H. Optische Aufheller in der Papierindustrie und deren meßtechnische Beurteilung.— «Das Papier», 1959, Band 13, N 1—2.
- Chomin Z. Badania nad przydatnoscią, Krajowymi, rozjasniczymi optycznymi do rozjasniania papieru.— «Przeglad Papierniczy», 1967, N 5.
- Droth E. Optikai Feheritöszerck a papiriparban.— «Papiripar», 1969, N 6.
- Mischler W. Optische Aufheller in der Papierindustrie.— «Zellstoff und Papier», 1970, N 8.
- Müller D. F. Optische Aufheller.— «Allgemeine Papier — Rundschau», 1970, Band 31, N 5.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАРЦЕВЫХ ОТХОДОВ КАОЛИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. С. Семенов, Л. Н. Грицацуева

Серьезной проблемой каолиновой промышленности является использование отходов обогащения каолина — кварцевых и полевошпатовых песков, которые являются потенциалом полезных ископаемых и могут служить ценным сырьем для стекольной, фарфоро-фаянсовой, абразивной, литейной и целого ряда других отраслей промышленности.

В настоящее время, однако, потребление песков — отходов обогащения каолина ограничено из-за наличия в них остатков каолина и других примесей.

В СССР каолин обогащается мокрым и сухим способами с целью получения каолинового концентратса, который применяется во многих отраслях промышленности.

Содержание песка в каолине-сырце колеблется от 38 до 52 %. На отдельных месторождениях, например Чалганском, содержание песка выше. Содержание кремнезема составляет в среднем около 68 % (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Гранулярный состав каолина-сырца различных месторождений (%)

Месторождение	Фракции, мм						Всего
	+0,056—0,2	0,2—0,5	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—5,0	>5,0	
Просяновское	4,05	9,86	14,62	7,88	4,93	1,74	43,08
Глуховецкое	9,30	13,42	7,62	4,22	3,90	0,24	38,70
Турбовское	6,56	35,91	2,12	1,17	—	—	45,76
Еленинское	11,05	17,71	2,29	3,91	6,01	2,53	43,50
Алексеевское	5,10	8,20	6,0	11,0	10,74	1,86	42,90
Чалганское	11,4	16,9	21,7	10,1	8,20	1,70	70,0
Союзное	6,81	—	2,0	34,71	7,6	—	51,13

В результате процесса мокрого обогащения выход песков составляет на Просяновском комбинате — 45,0 %; на Глуховецком — 44,7 %; на Кыштымском — 46,9 %.

Эти пески в процессе обогащения подвергаются вторичной мойке с целью уменьшения содержания в них каолиновых частиц. Пески — отходы технологии сухого обогащения каолина — направляются на промывку для мокрого обогащения. Гранулярный и химический составы приведены в табл. 3 и 4.

Кварцевый мытый песок Просяновского и Глуховецкого комбинатов (содержание кремнезема около 98 %, красящих окислов —

Таблица 2

Химический состав проб каолина-сырца различных месторождений (вес. %).

Месторождение	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Просяновское	22,51	67,54	0,42	0,82	0,18	0,71	0,24	6,42
Глуховецкое	24,20	67,46	0,61	0,37	Следы	0,38	0,18	8,30
Турбовское	34,12	49,40	1,14	1,47	—	—	—	12,19
Еленинское	35,55	47,44	0,73	1,05	—	—	—	12,87
Алексеевское	22,80	72,0	0,42	1,02	0,19	0,43	1,6	6,0
Чалганскоe	13,86	78,5	0,25	0,35	—	0,15	—	—
Кыштымское	19,82	66,6	1,2	3,15	—	—	—	—
Ангренское	24,0	58,0	0,45	22,5	0,7	0,55	0,7	10,25

Таблица 3

Гранулярный состав крупных мытых песков (вес. %)

Месторождение	Фракции, мм					
	+0,056—0,2	0,2—0,5	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—5,0	>5,0
Просяновское	—	10,0	44,43	8,0	3,90	0,67
Глуховецкое	—	29,6	23,80	3,8	1,92	0,30

Таблица 4

Химический состав крупных мытых песков (%)

Месторождение	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Просяновское	0,87	97,44	0,06	0,69	0,12	0,23	0,58
Глуховецкое	0,52	97,70	0,06	0,18	—	—	0,32

0,3—0,75%) удовлетворяет требованиям производства изоляторов, консервной тары, черепицы, бутылочного зеленого стекла (марки Д, Е), находит применение в абразивной промышленности для изготовления карбида кремния, производства декоративного белого цемента и в керамической промышленности.

Так как каолиновые пески образовались вследствие выветривания гранитов, кварцевых порфиров, гнейсов и других кварцевых пород, то они почти не содержат растворимых гелей кремниевой кислоты, в то время как обычно пески имеют этот недостаток при длительном воздействии на них воды и других средств. Поэтому каолиновые пески незаменимы, они особенно хороши для фильтров.

Однако кварцевый песок требует дополнительного обогащения. В этом смысле большой интерес представляет зарубежный опыт (табл. 5). На всех зарубежных предприятиях по обогащению каолина кварцевые отходы после дополнительного обогащения используются. Дополнительное обогащение песков производится либо простой промывкой и оттиркой для получения однородного материала, либо более сложным способом с дополнительной обработкой кислотами, с применением концентрационных столов, гидроциклонов и различных реагентов для извлечения вредных примесей. Применяется также магнитная сепарация.

Таблица 5

Методы обогащения песков за рубежом

Страна	Месторожде- ние	Метод обогащения	Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	
			в исходном песке	в обогащен- ном песке
Дания	Ютландия	Двухкратная сепарация и обработка HCl	0,126	0,016
США	Борихольм			
	Огайо	Промывка и обработка HCl	0,027	0,015
	Кентукки	Промывка и оттирка	0,044	0,025—0,034
	Оклахома	Промывка, вибрационные столы, флотация	0,26	0,044
	Калифорния	Промывка, оттирка путем помола, обработка HCl	0,14	0,04

Большого внимания заслуживает способ извлечения и обогащения кварцевых песков каолиновых месторождений, применяемый на одном из заводов США, основная продукция которого — кварцевый песок, а каолин является побочным продуктом. Производительность завода 1200 т песка в сутки. Обогащенный песок этого завода содержит —  $\text{SiO}_2$  — 99,5% и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,16%, остальные компоненты составляют сотые доли процента.

Ниже приводятся гранулярный и химический составы мелких мытых песков Просяновского каолинового комбината, в том виде, как они получаются после извлечения каолина.

Гранулярный состав (%): 0,056—0,2 мм — 50,39; 0,2—0,5 мм — 33,87; 0,5—1,0 мм — 4,53;

Химический состав (%):  $\text{SiO}_2$  — 91,38;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4,60;  $\text{TiO}_2$  — 0,08;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,20;  $\text{CaO}$  — 0,77;  $\text{K}_2\text{O}$  — 1,6;  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,23; п. п. п. — 2,90.

Обогащение кварцевых песков по предлагаемой Уралмеханобром схеме предусматривает предварительное грохочение по классу 0,8 мм с последующим измельчением до 0,5 мм и несколькими стадиями флотации. Для обогащения мелких песков так же, как и для обогащения крупных, применялся метод промывки с помощью гидроциклонов. При промывке удаляют до 50% примесей железа при помощи электромагнитной сепарации.

Мытые мелкие пески Просяновского производства содержат до 5% каолина. Сумма щелочей ( $K_2O + Na_2O$ ) составляет 1,83% при отношении  $K_2O : Na_2O > 7:1$ . Поскольку мелкие мытые пески содержат в основном калиевые полевые шпаты, которые являются ценным сырьем для производства высоковольтных фарфоровых изоляторов и других видов керамических изделий, в институте Уралмеханобр были проведены специальные исследования по разработке технологии их получения из мелких песков флотационным способом. Опыты проводились в кислой среде, создаваемой HF и  $H_2SO_4$  с применением катионного собираителя АНП.

Таблица 6

Химический состав полевошпатовых и кварцевых концентратов (вес. %)

Месторождение, концентрат	$SiO_2$	$TiO_2$	$Fe_2O_3$	$CaO$	$K_2O$	$Na_2O$	$K_2O : Na_2O$	П.п.п.
Просяновское								
полевошпатовый	68,62	0,05	0,15	0,21	11,76	0,74	15,9 : 1	0,34
кварцевый	97,80	0,03	0,044	0,13	0,16	0,21	—	0,22
Чалганское								
полевошпатовый	76,86	0,06	0,075	0,40	11,48	1,02	11,3 : 1	—
кварцевый	98,34	0,046	0,035	0,40	0,11	0,18	—	—

В таблице 6 приведен химический состав полевошпатовых и кварцевых концентратов, полученных в результате обогащения. Данные таблицы свидетельствуют о том, что полевошпатовые концентраты являются высококалиевыми и их можно рекомендовать для использования в качестве сырья для электрокерамической промышленности. Пески по содержанию вредных примесей ( $Fe_2O_3$  и  $TiO_2$ ) удовлетворяют требованиям высшего сорта на пески для стекольной промышленности.

Часть V  
ЭКОНОМИКА И СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ  
КАОЛИНА

---

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЦЕНКИ  
МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАОЛИНА

Л. М. Гроховский

Еще два-три десятилетия тому назад высококачественными каолинами интересовалось только небольшое количество отраслей промышленности, потребности которых были сравнительно невелики, а требования к качеству сырья не были очень строгими. Имеющиеся месторождения в какой-то мере удовлетворяли этот спрос. Это относилось к посуде, фарфору, электроизоляторам, бумаге, санстройизделиям. В те годы наша продукция во многом отставала по качеству от мировых образцов. Однако малое количество разведенных и еще меньшее — эксплуатируемых месторождений, часто с невысоким качеством сырья, географическое положение которых нельзя признать удовлетворительным, указывает на то, что мы отстаем от потребностей развивающегося народного хозяйства.

Месторождения каолина сейчас перестают быть месторождениями одного полезного ископаемого, а становятся комплексными. Так, на Просяновском месторождении были доизучены и переоценены щелочные каолины Вершинского участка, выявлен и разведен участок Западная Диброва, на котором, наряду с нормальными каолинами, широко развиты щелочные каолины. На базе месторождения строится обогатительная фабрика, которая позволит из песчаной фракции получать значительное количество высококалиевого полевого шпата и кварцевый концентрат. Было разведено Дубровское месторождение щелочных каолинов.

При проведении геологоразведочных работ на большей части месторождений, в отличие от прошлых лет, уделялось большое внимание не только собственно каолиновой, но и песчаной фракции с целью ее промышленного использования. С большей комплексностью изучалась и собственно каолиновая фракция. Все это значительно повысило возможную комплексность использования

как собственно каолинов, так и отходов обогащения — песков-отсевов для строительных целей, для кварцевого и полевошпатового концентрата, иногда для стекольной отрасли промышленности, обычно — для керамической.

В 1972 г. ГКЗ СССР рассмотрела и утвердила запасы по Пряжинскому, Алексеевскому, Дубровскому, Кыштымскому месторождениям первичных и Владимировскому месторождению вторичных каолинов. Несколько лет назад были утверждены запасы по Глуховецкому и Чалганскому месторождениям каолина и каолин-содержащих песков.

Практически на всех рассмотренных в последние годы месторождениях каолина постановка детальных разведочных работ была согласована с промышленностью и выполнялась на основании задания в связи с намеченным расширением действующего предприятия или строительством нового. Однако выбор месторождения или участка для детальной разведки, несмотря на согласование его с заказчиком, во многих случаях вызывал сомнение в том, что выбран действительно лучший по горнотехническим условиям разработки, и главное — по качеству и сортности каолинов участок. Сомнение это основывалось на том, что разведуемые участки обычно были приурочены к старым, иногда кустарным разработкам, в которых из-за небольших масштабов добычи, применения ручного труда и выборочной разработки возможна была селективная разработка очень небольших по мощности и простиранию участков каолина высших сортов.

В современных условиях, при механизированной добыче и высокопроизводительных добычных агрегатах, отработка мелких прослойков и линз практически невозможна; сортность каолина при этом неизбежно понижается и уменьшается выход высших сортов. В то же время поисковые работы производятся в ограниченном объеме, охватывая сравнительно небольшие площадки, количество выявленных ими поисковых участков, как правило, небольшое. Предварительная разведка, позволяющая судить о выходе сортов, в частности, высших, определяющих ценность месторождения, как правило, проводится только на одном участке, который затем разведуется детально. Практически выбор участка детальной разведки предопределяется на стадии поисков, что не позволяет провести достаточно обоснованное сравнение таких участков по качеству каолинов и их ценности, а следовательно, не гарантирует и разработку действительно лучшего участка.

Наличие связи вещественного состава и качества каолина с минералого-петрографическим и вещественным составом материнских пород, подвергшихся выветриванию, подтвержденной в последние годы на основных разведенных месторождениях каолинов, предопределяет необходимость начинать поисковые и разведочные работы с изучения особенностей изверженных и метаморфических пород, развитых в районе, а также учитывать степень их тектонической нарушенности и вторичные изменения, оказывающие влия-

ние на интенсивность выветривания. Столь же важно на самых ранних стадиях поисковых и предпоисковых камеральных работ проводить изучение закономерностей распространения в районе площадной и линейной кор выветривания, их особенностей, разреза, характера профиля выветривания, изучение характера распределения окрашенных и белых разностей каолинов.

## О методике разведки

В последние годы нередко подвергается сомнениям, ревизуется, а иногда не соблюдается принцип стадийного проведения геологоразведочных работ, несмотря на то, что опыт последних десятилетий, иногда печальный, достаточно наглядно и убедительно подтвердил необходимость проведения геологоразведочных работ по стадиям, геолого-экономической оценки месторождений после завершения каждой стадии, с тем, чтобы избежать излишних затрат на разведку месторождений, освоение которых в настоящее время экономически нецелесообразно. Это в значительной степени относится и к выявлению и разведке месторождений первичного каолина.

Поэтому еще раз необходимо подчеркнуть важность выделения стадий геологоразведочного процесса, геолого-экономической оценки месторождения после каждой стадии, правильного распределения задач каждой стадии и средств на их осуществление. Учитывая специфику разведки месторождений первичного каолина, требующей для правильной оценки качества каолинов значительных объемов аналитических работ, в большинстве случаев целесообразно между стадиями поисков, предварительной и детальной разведки прерывать полевые работы для производства и обработки анализов, составления отчета и технико-экономического доклада после каждой стадии. Эти перерывы могут быть значительно сокращены, если производство анализов наложено параллельно с полевыми работами в стационарной или полевой лаборатории.

Вопрос о необходимой плотности разведочной сети и ее обосновании в последние годы вызывает очень много споров и разногласий. Чаще всего для этой цели привлекается «способ разряжения сети», который обычно позволяет обосновать только минимальное количество пересечений, необходимых для получения надежных средних данных по участку разведки или подсчетному блоку, или методы математической статистики, которые из-за невозможности учесть не только все, но даже основные факторы, определяющие необходимую плотность сети на конкретном месторождении, иногда приводят к парадоксальным выводам о возможности применения крайне разреженной сети. При этом, как правило, не учитывают необходимости промышленной оценки месторождения, проектирования предприятия и его эксплуатации, получения в результате разведки не только средних данных. Ме-

сторождение не усредняется при эксплуатации, а последовательно отрабатываются участки, площади, горизонты, эксплуатационные блоки, часто имеющие существенные различия в качественной характеристике сырья, горнотехнических условиях и пр. Поэтому при разведке необходимо показать изменения тех или иных параметров, компонентов, показателей по площади, мощности, участкам, блокам, закономерности этих изменений. Вопрос об основании плотности разведочной сети пока нельзя считать удовлетворительно разрешенным.

Наиболее достоверные и полноценные результаты можно было бы получить путем сопоставления данных разведки с детальными сведениями о результатах эксплуатации не только по запасам, но и по качеству сырья, горнотехническим условиям разработки, геологическому строению месторождения, морфологии рудных тел и пр.

При проведении поисков и разведки каолина, как и других полезных ископаемых, необходимая плотность сети обычно наиболее отчетливо выявляется при стадийном проведении работ, при последовательном сгущении разведочной сети.

Следует остановиться и на технологии бурения пород кор выветривания, каолина и глин, которую большей частью нельзя признать вполне удовлетворительной. В настоящее время применяется главным образом колонковое бурение, иногда — шнековое. Но первое часто не обеспечивает получения сплошного разреза; при бурении с промывкой из керна вымываются иногда песчанистые, иногда глинистые частицы, происходит избирательный вынос материала; нередко при его применении очень низок выход керна. Даже при бурении всухую, особенно по коре выветривания, не всегда получается ненарушенный столбик керна. Шнековое бурение не позволяет вести ни послойной, ни поинтервальной документации, и оно практически непригодно для послойного и вообще достоверного опробования; применение его для разведочных целей, как правило, недопустимо.

Давно уже необходим буровой станок для бурения рыхлых пород на глубины до 50—100 м, сочетающий в себе положительные стороны колонкового и ручного бурения, самоходный, легкий, с высокой проходимостью, позволяющий вести обсадку скважин одновременно с бурением, бурить скважины большего диаметра, обеспечивающие получение достаточного количества материала для крупных технологических проб и ненарушенного керна рыхлых пород, на котором можно проследить структурные особенности полезной толщи.

Определенный интерес могут представлять бурение с применением вибраторов, бурение с забивным стаканом и пр. Заслуживает одобрения использование агрегата КШК-30 для проходки шурфов на Алексеевском месторождении каолинов.

Геологическая документация скважин и горных выработок имеет особо важное значение при проведении поисков и разведки

месторождений каолина, особенно в тех случаях, когда производство анализов запаздывает. В последние годы качество документации заметно ухудшилось. Описания пород стали схематичными, не выявляющими особенностей полезного ископаемого в опробуемых интервалах, различий в соседних слоях или интервалах, недостаточно целеустремленными, а длины описываемых столбиков увеличились и захватывают несколько интервалов отбора проб. Таким образом, во многих случаях стала невозможной связка результатов анализов, а, следовательно, и объективно определяемых свойств каолина, с их внешними макроскопическими признаками, что сильно усложнило выявление тех или иных закономерностей в геологическом строении полезной толщи, селективную отработку сортовых и некондиционных прослоев, визуальный контроль за качеством каолина, резко уменьшило информативность разведочных работ.

### Опробование

Изредка еще встречаются случаи выборочного опробования, когда отдельные интервалы, по визуальному определению геолога, представленные некондиционным каолином или глинистым песком, исключались из опробования, как было, например, при разведке Кампановского и некоторых других месторождений. При этом мощность таких неопробованных прослоев иногда была настолько мала, что селективная их добыча вообще невозможна или неподходяща. Вопрос о возможности селективной добычи прослоев той или иной мощности обычно решается на последних стадиях изучения месторождения. Поэтому исключать из опробования слои на основе визуального определения недопустимо.

Выбор оптимального интервала опробования обычно удается обоснованию сделать только после проведения достаточного комплекса лабораторных исследований, т. е. в период проведения предварительной, а иногда и детальной разведки. Поэтому на первых стадиях изучения месторождения приходится применять интервалы опробования в 0,5—1,0 м. При опробовании необходимо стремиться отбирать пробы по интервалам, отличающимся какими-либо признаками — оттенками цвета, пластичностью, песчанистостью, структурными особенностями, ожелезнением и т. п. При большой мощности таких слоев и участков, они разбиваются на несколько интервалов. Неделесообразно отбирать отдельные пробы из слоев мощностью в 10—30 см, кроме тех случаев, когда признаки, отличающие эти слои или интервалы, резко выражены (сильное ожелезнение, например) и могут сильно ухудшить качество более мощного слоя.

Разумеется, во многих случаях такие выделенные визуально-дробные слои не отличаются по своему химическому составу, керамическим свойствам и другим объективным показателям, и при дальнейшем изучении месторождения будут объединяться, но пре-

небрегать ими не следует. В то же время интервалы, между которыми нет явного визуального различия по результатам анализов, могут значительно различаться по тем или иным свойствам. Следует отметить, что отсутствие визуальных различий может быть кажущимся. Результаты анализов или керамических испытаний могут подсказать в каких именно визуальных признаках следует искать различия при проведении дальнейших разведочных работ.

В стадию детальной, а иногда и предварительной разведки, после установления анализами и испытаниями идентичности свойств смежных интервалов или слоев, возможно увеличение интервалов опробования до 1—3 м, редко больше. Такое увеличение следует производить весьма осмотрительно. В ряде случаев целесообразнее производить объединения рядовых проб после определения в них экспресс-анализами содержаний отдельных компонентов, лимитирующих отнесение каолина к тому или иному сорту, и испытывающих наибольшие изменения.

В последние годы все более широко внедряется принцип комплексного изучения месторождений, включающий изучение каолина-сырца и обогащенного каолина почти на каждом разведуемом месторождении первичных каолинов. Одновременно опробуются и изучаются пески-отсевы, содержащие на некоторых месторождениях значительное количество калиевых полевых шпатов, концентрат которых пригоден для использования в производстве керамических и электрокерамических изделий, на других месторождениях — пески, пригодные для строительных, формовочных целей или для керамики, реже — для стекольного производства.

Сокращенные анализы и испытания должны выполняться в рядовых, секционных или послойных пробах, а развернутые анализы — в групповых или объединенных пробах. Однако на разных стадиях геологоразведочного процесса от этого правила могут быть отступления. Так, например, на стадии поисковых работ, когда выявляются участки, перспективные для детального изучения, по сети еще редких в это время скважин желательно производить в послойных и секционных пробах не сокращенные, а развернутые анализы с тем, чтобы выяснить строение полезной толщи и закономерности изменения содержаний в ней основных компонентов, а также предварительно определить возможные области использования каолина и, следовательно, методику дальнейшего изучения месторождения.

Объединенные пробы, как правило, составляются из смежных двух, трех, пяти рядовых проб, обычно близких по составу и свойствам, с таким расчетом, чтобы длина их не превышала возможной высоты уступа или ее половины, т. е. не была бы больше 10 или 5 м. Навески для составления объединенных проб берутся пропорционально длинам рядовых проб.

## Анализы и испытания

Характер и количество компонентов, определяемых сокращенными и развернутыми анализами, зависят от особенностей месторождения и намечаемых областей использования сырья. Они могут изменяться также по мере накопления знаний о вещественном составе каолинов месторождения при его изучении, при переходе от поисков к предварительной, а чаще — от предварительной к детальной разведке.

Разделение каждой пробы на обогащенную, собственно каолиновую часть и так называемые пески-отсевы производится отмучиванием. Полученная при этом каолиновая фракция, как правило, мало отличается от каолина, обогащенного в промышленных условиях. При квартовании, параллельно с пробами, подвергающимися отмучиванию, целесообразно отбирать и пробы каолина-сырца для изучения его качественных показателей и возможности использования в производствах, где может применяться необогащенный каолин.

Сокращенными анализами в пробах каолина-сырца могут определяться содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , иногда  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , реже  $\text{SiO}_2$ , п.и.п. или  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от возможных областей его использования и степени изменчивости этих компонентов. Развернутыми анализами в нем определяются содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в некоторых пробах и  $\text{FeO}$ ),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и п.п.п. Содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$  определяются в части проб, а при значительном их содержании или резких колебаниях — во всех пробах. В некоторых пробах иногда целесообразно определять содержание  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и других красящих окислов.

Гранулярный состав каолина-сырца определяется главным образом на месторождениях, обогащение каолина которых не намечается. На других месторождениях обычно раздельно определяется гранулярный состав собственно каолиновой и песчаной фракций. В связи с тем, что гранулярный состав является одним из показателей, характеризующим и керамические свойства каолина, при таком анализе целесообразно определять как содержание крупных включений, например, +0,5; 1; 2 мм, так и содержание песчаных, пылеватых и собственно глинистых частиц — 0,1; 0,063; 0,056; 0,01; 0,005 и 0,001 мм. В зависимости от выдержанности состава определения дисперсности могут производиться по рядовым или по объединенным пробам. В типичных пробах определяются показатели, характеризующие керамические свойства каолина-сырца: пластичность, общая и огневая усадка, спекаемость, водопоглощение, объемный вес черепка, полученного при оптимальной температуре, интервал спекания, белизна черепка, огнеупорность. Количество таких определений должно быть достаточно большим, если каолин предназначен для тех или иных керамических изделий, и может быть сильно сокращено, если он должен использоваться для других целей.

Однако полная характеристика его керамических свойств необходима.

В пробах отмученного каолина (фракция 0,056 мм) сокращенными анализами определяются содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и белизна, иногда даже п.п.п. или  $\text{H}_2\text{O}$ , реже —  $\text{CaO}$ . Развернутыми анализами в нем определяются содержание  $\text{SiO}_2$  (в некоторых пробах определяются отдельно свободная и связанныя),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{FeO}_{\text{з.общ}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (а в некоторых пробах  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$  определяются отдельно),  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , п.п.п.,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ ; иногда раздельно определяется содержание сульфатной и сульфидной серы,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Кроме того, определяется дисперсность отмученного каолина с выделением фракций +0,020, +0,005, +0,001 и —0,001 мм; определяется пластичность, воздушная и огневая усадка, спекаемость, водопоглощение и объемный вес черепка, механическая прочность отмученного каолина (коржей), огнеупорность.

В пробах песков-отсевов (фракция +0,056 мм) сокращенными анализами определяется содержание  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , в отдельных пробах —  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ , а при значительном их содержании — во всех пробах. Иногда определяются и содержания красящих окислов. Однако характер компонентов, определяемых при сокращенном анализе, в значительной степени зависит от минерального и гранулярного состава песков, определяющих возможные области их использования. В том случае, если в песках содержание микроклина достигает 20—30%, а содержание окиси железа не превышает 0,1—0,2%, они представляют интерес как возможное полевошпатовое сырье и содержание щелочей необходимо определять почти во всех рядовых пробах. Если при этом основная часть зерен имеет размеры от 0,1 до 0,3 или до 0,6 мм кварцевый концентрат может быть использован в производстве стекла или керамики, он требует изучения как стекольное сырье.

Большое значение для изучения месторождения имеет определение минерального состава не только песков-отсевов, но и обогащенного каолина. Для этой цели производятся электронно-микроскопические, рентгеноструктурные и термические определения единичных проб.

В заключение следует отметить необходимость творческого подхода при разработке и осуществлении системы опробования и аналитических работ на каждом новом месторождении. При его изучении нельзя ограничиваться определениями, регламентированными ГОСТами и техническими условиями, вещественный и, в частности, химический состав каолинов должен быть изучен значительно полнее и охватывать все новые основные компоненты, содержащиеся в каолине.

# ГЕОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕСУРСОВ КАОЛИНА В СССР, СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ОСВОЕНИЯ ЗАПАСОВ

И. Л. Шаманский, Н. С. Чуприп, Е. С. Булацель

В данной статье рассматривается существующее и перспективное потребление той части ресурсов каолинового сырья, которая в ежегодных балансах запасов полезных ископаемых СССР учитывается под названиями «каолин первичный» и «каолин в кварцево-каолиновых песках».

Потребителями каолина в СССР и за рубежом являются, как известно, огнеупорная, керамическая, бумажная, химическая, машиностроительная и другие отрасли промышленности.

Все отрасли отечественной промышленности, потребляющие каолин, и внешняя торговля им в текущем пятилетии (1971—1975 гг.) и особенно в будущем получат значительное развитие, произойдут изменения в ассортименте выпускаемых изделий. Изменится и географическое размещение потребителей, которое характеризуется чрезмерно высокой концентрацией в Европейской части СССР (юг, центр, северо-запад) и на Урале. В производстве алюмосиликатных огнеупорных изделий относительно увеличится выпуск шамотных огнеупоров. Будут построены новые заводы огнеупоров в Сибири и Казахстане.

Планом дальнейшего развития производства строительной керамики предусмотрено в 1971—1975 гг. по сравнению с 1966—1970 гг. вдвое увеличить выпуск изделий как за счет пуска и доведения до проектной мощности новых заводов в восточных районах (Томский, Новосибирский, Целиноградский), так и за счет реконструкции Воронежского, Волгоградского, Свердловского, Армавирского, Минского, Тбилисского и других действующих заводов в различных районах страны.

Предусмотрено и дальнейшее значительное увеличение выпуска фарфоровой, фаянсовой, майоликовой посуды. Намечается ввод производственных мощностей на Краснодарском фарфоро-фаянсовом, Киевском керамико-художественном и Дружковском фарфоровом заводах. Строительство ведется в основном в районах со слабо развитым фарфоро-фаянсовым производством.

Производство электрокерамических изделий будет развиваться главным образом за счет увеличения мощности действующих предприятий в Северо-Западном, Центральном экономических районах, на Украине и Урале. Каких-либо существенных изменений в географическом размещении этой отрасли в перспективе не ожидается.

Крупной отраслью народного хозяйства, потребляющей наиболее высокосортный каолин, является целлюлозно-бумажная промышленность. Выпуск только писчей и печатной бумаги к 1970 г.

достиг почти 1 млн т. Территориально производство бумаги тяготеет к районам потребления и преимущественно сосредоточено в Европейской части СССР (более 90%). В дальнейшем намечается увеличить выпуск бумаги в восточных районах страны.

Очень высокими темпами развиваются химическая, нефтехимическая и кабельная промышленность.

В числе потребителей как самостоятельную отрасль, предъявляющую высокие требования к качеству каолина, следует рассматривать внешнюю торговлю. Объем экспорта непрерывно возрастает. Основными импортерами советского каолина в 1970—1971 гг. были Италия, Куба и Япония.

Потребление каолина в народном хозяйстве страны определяется развитием и размещением потребляющих отраслей. В 1970 г. было израсходовано 1051,3 тыс. т обогащенного каолина, из них для производства бумаги 431,5 тыс. т или 41%, изделий строительной керамики — 178,9 тыс. т или 17%, фарфоро-фаянсовых и электрокерамических изделий — 150,2 тыс. т или 14,3%. На нужды химической промышленности ушло 94,9 тыс. т или 9,1% и на экспорт — 2,1%. Прочими отраслями (машиностроение, производство косметических изделий, kleenok, карандашей, каталитического материала для очистки питьевой воды и т. п.) израсходовано 173,4 тыс. т или 16,5% общесоюзного потребления.

Меняется отраслевая структура потребления каолина и в зарубежных странах, в частности в США, но там главным образом сокращается применение каолина в керамической промышленности: он заменяется тальком и другими видами минерального сырья. Наряду с химической промышленностью в США увеличивается использование обогащенного каолина для нужд металлургии и машиностроения, но основным потребителем по-прежнему остается бумажная промышленность (50% в 1969 г.).

На основании тенденций, наметившихся в прошлом, можно ожидать в СССР дальнейший относительный рост потребления каолина химической промышленностью и снижение потребностей в нем бумажной промышленности. Прогнозируя изменения структуры потребления, следует иметь в виду, что современные потребности бумажной промышленности в высококачественном каолине удовлетворяются лишь на 70—75%, и главным образом по этой причине страна вынуждена ввозить бумагу.

По перспективным потребностям в каолинах районы Европейской части СССР и Урал сохранят свое господствующее положение, но темпы роста потребностей будут более высокими в восточных районах страны. Производство обогащенного каолина и добыча сырца практически сосредоточены на Украине и Урале. На трех месторождениях Уральского района добыча составила 13,4% общесоюзной, а на семи месторождениях Юго-Западного района — 38,5%, из них 27,4% приходится на Глуховецкое месторождение. Таким образом, на двух месторождениях Украинской ССР объем добычи составил 75,5% общесоюзной.

Украина является и основным поставщиком обогащенного каолина (90% общесоюзного производства). От 20 до 36% выпускаемой здесь продукции составляет каолин первого сорта, а на предприятиях Урала его получают лишь от 0,1 до 13%.

Высокая концентрация добычи каолина и его обогащения при рассредоточенном потреблении вызывают необходимость дальних перевозок, а производство высокосортного каолина только на Украине создает и встречные перевозки. Глуховецкий и просяновский каолин поступают во все районы страны, в том числе и на Урал, который сам является поставщиком обогащенного каолина в Европейскую часть страны.

Большие объемы перевозок каолина в восточные районы, их высокая стоимость уже давно обращают внимание государственных планирующих и административно-управленческих организаций. Решения, направленные на сокращение перевозок, улучшение географического размещения производства обогащенного каолина принимались еще при разработке семилетнего плана на 1959—1965 гг. В соответствии с ними были разведаны в тот период Чалганское (Дальний Восток), Кампановское (Восточная Сибирь), Туганское (Западная Сибирь) месторождения.

Сырьевые ресурсы каолина, подготовленные для промышленного освоения в целом по стране и каолиноносным провинциям, в пределах которых намечается увеличение добычи, не лимитируют развития производства по самым высоким прогнозам. По среднему уровню прогноза обеспеченность добычи разведенными запасами еще выше, но по отдельным районам и месторождениям, где намечается организация или увеличение размеров добычи, возникает необходимость прироста запасов для поддержания постоянной сорокалетней обеспеченности ими действующих мощностей.

Основные задачи развития и освоения сырьевой базы каолиновой промышленности на 1975—1980 и до 1990 г., по нашему мнению, необходимо решать с учетом следующих принципиальных положений, общих для народного хозяйства в целом, горнодобывающей и, в частности, каолиновой промышленности.

Каждое месторождение каолина (первичного или в кварцево-каолиновых песках) является комплексным и должно быть источником получения всех сопутствующих компонентов, имеющих промышленные концентрации (строительные, формовочные, иногда стекольные пески, полевой шпат, циркон и др.).

Выбор действующих комбинатов, подлежащих первоочередной реконструкции, мест строительства новых комбинатов, определение их мощностей и сроков ввода в эксплуатацию произвести путем оптимального или близкого к нему плана развития и размещения каолиновой промышленности на 1975, 1980, 1985 гг. В плане должны быть учтены состояние и перспективы потребляющих отраслей промышленности, их потребности в каолине различных сортов, потребности в попутно получаемых продуктах, разведанные и прогнозные запасы каолина в недрах. Критерием оптимальности долж-

но быть получение потребителями каолина нужного для них качества с минимальной стоимостью. Разработка оптимального плана развития и размещения каолиновой промышленности должна выполняться параллельно с разработками аналогичных планов по развитию и размещению добычи строительных, формовочных и стекольных песков (сырья наиболее часто сопутствующего каолину). Безусловно, при таком подходе решение будет многовариантным и останавливаться следует на варианте, дающем максимальный народнохозяйственный эффект.

## СОСТОЯНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ КАОЛИНОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ

Б. Ф. Горбачев, В. И. Сивоконь

В настоящее время каолиноносные регионы СССР по степени изученности можно условно подразделить на две группы.

1. Каолиновые провинции, изучение которых проводилось на протяжении длительного времени и привело к выявлению вполне обоснованных и реальных перспектив развития каолиновой промышленности, подтвержденных результатами поисково-разведочных работ и опытом действующих предприятий по добыче и переработке каолинов (Украина, Урал).

2. Каолиноносные территории, планомерное изучение которых проводится лишь в последние десятилетия, причем перспективы развития сырьевой базы выяснены лишь предварительно в связи с недостаточным объемом специализированных поисково-разведочных работ и малым числом каолин добывающих предприятий, действующих или намеченных к пуску (Казахстан, Сибирь, Дальний Восток, Средняя Азия).

### Украинская провинция

В пределах этой провинции сосредоточена основная часть учтенных балансом месторождений (23 из 35), запасы которых составляют около 30% от общесоюзных запасов каолина.

Несмотря на грандиозные запасы каолинов в недрах, общую изученность их следует признать явно недостаточной. Все промышленные месторождения элювиальных каолинов генетически связаны с корой выветривания гранитоидов (граниты, мигматиты, гнейсы). При этом пространственная локализация крупных месторождений, обычно приуроченных к линейной коре выветривания, конт-

ролируется региональными разломами и зонами тектонической раздробленности в гранитоидах. Согласно данным В. Ю. Кондрачука и Л. С. Сонкина, в пределах Турбовско-Глуховецкого каолиноносного района известные (Глуховецкое, Турбовское) и вновь выявленные перспективные (Велико-Гадоминецкое и др.) месторождения приурочены к местам пересечения тектонических зон различного порядка.

Все высококачественные каолины приурочены к верхнему горизонту коры выветривания гранитоидов, содержащих малое количество темноцветных минералов. В результате разведочных работ на Западно-Дубровском участке Просяновского месторождения установлено, что сумма красящих окислов наименьшая в каолинах, возникших при выветривании плагиогранитов и плагиомигматитов. Подобная же закономерность выявлена на Скидянском участке. Можно полагать, что блоки каолинов по плагиопородам требуют особого изучения и оконтуривания в качестве высокосортного сырья.

На западе Украины, в Закарпатье, имеется несколько месторождений и проявлений каолинов, образовавшихся путем гидротермально-метасоматического изменения кислых эфузивов. Наиболее изучено Береговское месторождение. Ввиду ограниченных запасов (~ 5 млн т.) и невыдержанного состава береговские каолины не получили пока промышленного применения, хотя следует признать, что отдельные блоки залежи сложены каолином уникальной белизны и представляют материал для изготовления наиболее ценных изделий тонкой керамики (художественный фарфор).

Украинскую каолиноносную провинцию можно подразделить на четыре субпровинции, соответствующие четырем крупным блокам кристаллического массива: Северо-Западную, Центральную, Приднепровскую, Приазовскую. В свою очередь, в составе субпровинций можно выделить каолиноносные районы, которым соответствуют группы однотипных каолиновых месторождений. Из них максимальное промышленное значение применительно к элювиальным каолинам получили Майдан-Вильско-Дубровский и Турбовско-Глуховецкий районы Северо-Западной субпровинции и Просяновский район Приднепровской субпровинции.

Геологоразведочные работы, направленные на увеличение промышленных запасов высококачественных элювиальных, в том числе щелочных и переотложенных каолинов, целесообразно провести:

1) в Северо-Западной субпровинции — на месторождениях Дермановском и Клессовском в Ровенской области, в Майдан-Вильско-Дубровском каолиноносном районе (на щелочные каолины) и на Велико-Гадоминецком месторождении в Турбовско-Глуховецком каолиноносном районе;

2) в Центральной субпровинции — в Кировоградской и на юге Днепропетровской области (месторождения Вертиева Балка, Шевченковское, Ново-Егоровское);

3) в Приднепровской субпровинции — в южной части Синельниковского каолиноносного района (месторождения Новогупаловское, Владовское и др.);

4) в Приазовье продолжить поиски щелочных каолинов в полосе шириной 15—20 км, проходящей через ранее выявленные месторождения — Белобалковское, Екатериновское и др. Целесообразно продолжить поиски и разведку крупных залежей переотложенных каолинов по окраинам Конско-Яльинской впадины, прилегающим к приподнятым блокам кристаллического массива.

### Урало-Мугоджарская провинция

На Урале и в Мугоджах установлено более 100 месторождений и проявлений каолинов, главным образом элювиальных.

Запасы уральских месторождений составляют 9% от общесоюзных. Запасы всех изученных месторождений представляют собой лишь незначительную часть прогнозных запасов.

Производство обогащенного каолина сосредоточено на Южном Урале, при этом большая часть его (Еленинский комбинат — 90%, Кыштымский комбинат — 70%) вывозится за пределы Урала. Между тем потребности предприятий, расположенных на территории Урало-Мугоджарской провинции, в облагороженных и высококачественных каолинах весьма велики. Особенно ощущается острый дефицит высококачественных каолинов, которые приходится завозить на Урал с украинских месторождений. Наиболее качественные каолины генетически связаны с корой выветривания микроклиновых гранитов Восточно-Уральского тектонического поднятия. Высокое содержание микроклина в этих гранитах (до 40%) свидетельствует о возможности выявления на Урале промышленных запасов щелочных каолинов. Имеются щелочные разности таких месторождений как Еленинское, Полетаевское, Журавлинский Лог, однако специальных работ по их оценке не проводилось.

В составе Урало-Мугоджарской каолиноносной провинции можно выделить три субпровинции — Средне-, Южноуральскую и Мугоджарскую.

Для Среднеуральской субпровинции характерно преобладание слюдистых элювиальных каолинов, некоторые залежи которых не разрабатываются (Невьянское месторождение). В то же время «гранитные» каолины имеют здесь ограниченное распространение и не получили пока промышленной оценки.

В пределах Южноуральской субпровинции выделено несколько каолиноносных районов, представляющих промышленный интерес: Кыштымский, Челябинский, Кочкинский, Джабык-Карагайский. В целом для этой субпровинции основным промышленным типом являются «гранитные» каолины. Наиболее благоприятными предпосылками выявления новых залежей высококачественных каолинов характеризуется Кочкинский каолиноносный район.

Мугоджарская каолиноносная субпровинция имеет в своем составе два ведущих каолиноносных района — Домбаровский и Верхнеиргизский. Последний особенно перспективен, что обусловлено максимальной для Урала сохранностью площадной коры выветривания и широким распространением относительно лейкократовых гранитов в Адамовском интрузивном комплексе. Наиболее интересным является месторождение Союзное.

Весьма актуальной задачей для территории Урала является создание здесь промышленных запасов щелочных каолинов. Первочередным объектом его может служить месторождение Журавлинский Лог, которое целесообразно переразведать.

### Казахская каолиноносная территория

В пределах Казахской складчатой области известно около 100 месторождений и проявлений элювиальных каолинов, генетически связанных с мезозойской корой выветривания алюмосиликатных пород. Наибольший практический интерес представляют белоцветные каолины, образовавшиеся при выветривании гранитоидов. Известны также отдельные залежи переотложенных каолинов в депрессиях и впадинах древнего пепелена. Можно выделить две площади, наиболее перспективные в отношении каолиноносности. Первая из них граничит с полем сплошного развития осадочного кайнозоя Тургая и Западно-Сибирской низменности; кора выветривания здесь слабо размыта.

Наиболее изучена каолиноносность северного склона Кокчетавской глыбы, где можно выделить крупный каолиноносный район, содержащий более 30 пока еще довольно поверхностно обследованных месторождений и проявлений каолинов, в том числе и щелочных. В том же районе расположено крупное по запасам и уникальное по качеству сырья Алексеевское месторождение, промышленные запасы которого составляют 15% от общесоюзных.

Вторая перспективная площадь, каолиноносность которой изучена, однако в гораздо меньшей степени, занимает западную часть северного склона Балхашской впадины и характеризуется обширными выходами выветрелых гранитоидов.

### Западно-Сибирская каолиноносная территория

В Западной Сибири элювий и глинистые продукты его переотложения в большинстве случаев представляют собой низкоогнегупорное и тугоплавкое сырье. Типичные каолины, ввиду малой распространенности гранитоидов, имеют резко подчиненное значение и вряд ли их можно принимать во внимание при решении вопроса об обеспечении предприятий Сибири местными ресурсами каолинового сырья. Наибольшие перспективы в этом направлении имеет использование глинистых концентратов, извлекаемых из каолинсодержащих кварцевых и полевошпатово-кварцевых песков.

## **Восточно-Сибирская каолиноносная территория**

Так же как и в Западной Сибири, здесь пока не найдено промышленных месторождений элювиальных каолинов. Каолиноносные песчаные отложения, включающие линзы отмученного каолинового материала, являются в южной части Восточной Сибири весьма распространенными среди делювиально-пролювиальных отложений нижне-среднеурского возраста и заключает в себе огромные запасы каолинового, песчаного и полевошпатового сырья.

## **Дальневосточная каолиноносная территория**

До настоящего времени весь потребляемый промышленностью Дальнего Востока обогащенный каолин завозится с Украины и Урала, что сопряжено со значительными затратами на его доставку. Если учесть, что к 1980 г. потребности промышленности Дальнего Востока в обогащенном каолине возрастут приблизительно в четыре раза, необходимость развития здесь центров добычи и переработки каолинов становится очевидной. Промышленных залежей элювиальных каолинов на Дальнем Востоке до сего времени не установлено. Наиболее благоприятными предпосылками для их поисков характеризуется территория Ханкайского массива, в первую очередь те районы, где под покровом палеогеновых угленосных осадков сохранились от размыва каолиновые коры выветривания лейкократовых гранитоидов гродековского интрузивного комплекса и вмещающих их сланцев.

Из известных здесь месторождений каолинсодержащих песков наиболее изучено Чалганское, на базе которого идет строительство каолинового комбината. Содержание каолинового концентрата в песках продуктивного горизонта — 22—44% при среднем содержании в нем  $Fe_2O_3$  — 0,7%. По качественным показателям каолиновый концентрат Чалганского месторождения сходен с обогащенными каолинами уральских месторождений.

Территория Приморья, а также северо-западного побережья Охотского моря, Камчатки, Чукотки является перспективной для выявления залежей каолинов и «фарфорового» камня, образовавшихся при гидротермально-метасоматическом преобразовании маложелезистых кислых эффузивов, как это, например, имеет место на разрабатывающемся ныне для нужд тонкокерамического производства Гусевском месторождении каолинизированного фельзит-порфира.

## **Среднеазиатская каолиноносная территория**

Среднеазиатский экономический район является одним из наиболее интенсивно развивающихся в стране. Однако на всей его обширной территории имеется лишь одно крупное месторождение — Ангренское. Его элювиальные каолины пока не используются; переотложенные каолины, значительные массы которых отра-

батываются при зачистке уступов угольного карьера, находят не-значительное применение. За счет ангренского каолина промышленность Узбекистана удовлетворяет лишь около 2% своих потребностей. Необходимый предприятиям республики обогащенный каолин поступает с Украины и Урала.

Рекомендуется в предгорьях и долинах Чаткало-Кураминской горной области провести поисковые работы, направленные на выявление промышленных залежей каолина качеством выше ангренского.

Помимо рассмотренных выше, известно еще несколько каолиноносных регионов. Можно упомянуть месторождения элювиальных и переотложенных каолинов Белоруссии, которые по существу являются продолжением Украинской каолиноносной провинции. Для Закавказья рациональной представляется ориентация поисковых работ на выявление промышленных залежей гидротермально-каолинизированных пород.

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Предисловие . . . . .

**В. А. Ярмолюк.** О задачах геологических работ на керамическое сырье (вступительное слово на Всесоюзном совещании «Каолины, полевошпатовое сырье и их практическое использование», февраль 1973 г., г. Москва) 7

## Часть I

### ГЕОЛОГИЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КАОЛИНА

<b>В. П. Петров.</b> Условия образования каолинов и их свойства . . . . .	10
<b>В. И. Финько, В. С. Коренбаум, В. А. Таццилкии.</b> Первичные каолины Приморья . . . . .	20
<b>В. С. Васильев.</b> Закономерности образования и накопления каолинитовых глин центральной части Сибири . . . . .	29
<b>В. А. Файзуллин.</b> Об особенностях распространения каолиновой коры выветривания на Кокчетавской глыбе . . . . .	47
<b>А. И. Наумов.</b> Особенности геологического строения Алексеевского месторождения каолинов . . . . .	50
<b>А. И. Евсеев, В. А. Зотов, В. А. Лобанчук, В. Н. Хребтенко.</b> Мугоджары — новая сырьевая база высококачественных каолинов . . . . .	59
<b>А. П. Степанов, Л. Ф. Герасименко.</b> Каолины Оренбургского Урала . . . . .	61
<b>К. Г. Дубяга, [В. Ю. Кондрачук], Э. В. Мельничук, И. Н. Ремизов, Ю. А. Русько, В. И. Сивоконь, Л. С. Сонкин.</b> Украинская каолиновая провинция . . . . .	66
<b>Г. А. Иванченко.</b> Дубровское месторождение щелочных каолинов . . . . .	79
<b>А. П. Афанасьев, А. С. Лихачев.</b> Перспективы поисков каолиновых месторождений в восточной части Балтийского щита . . . . .	84

## Часть II

### МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ КАОЛИНА

<b>С. С. Чекин, В. И. Финько, Н. Д. Самотоин.</b> Некоторые особенности преобразования полевых шпатов и мусковита в каолиновых корах выветривания . . . . .	88
<b>Ю. А. Русько.</b> Структурные и морфологические различия каолинита в породах коры выветривания Украинского щита . . . . .	95
<b>Е. Г. Куковский.</b> Структурные особенности каолинитов в оценке качества каолинов . . . . .	107

<b>В. А. Дриц, Б. А. Сахаров.</b> Дифракционные особенности смешано-слойных минералов каолинит-монтмориллонит . . . . .	112
<b>В. Т. Погребной.</b> Баланс кремнезема при формировании каолиновой коры выветривания гранитоидов Украинского щита и процессы пеликанитизации . . . . .	125

### Часть III

#### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАОЛИНОВ В СВЯЗИ С ИХ ВЕЩЕСТВЕННЫМ СОСТАВОМ

<b>М. С. Комская, А. И. Долин.</b> Оценка обогатимости первичных каолинов . . . . .	131
<b>Л. В. Швец, С. С. Чекин, В. В. Лапин.</b> О способности каолина Алексеевского месторождения к химическому отбелыванию . . . . .	136
<b>Г. П. Васянов, Б. Ф. Горбачев, Л. С. Фомина.</b> К вопросу о корреляции вещественного состава и некоторых технологических свойств промышленных каолинов . . . . .	142
<b>П. Я. Токарев, Н. П. Новожилова.</b> Особенности распределения минеральных примесей по фракциям в каолинах Пробояновского и Глуховецкого месторождений . . . . .	148

### Часть IV

#### ПРИМЕНЕНИЕ КАОЛИНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

<b>В. Л. Половинкин, В. В. Лапин.</b> О перспективе использования каолина в целлюлозно-бумажной промышленности . . . . .	154
<b>Д. А. Данилова, В. В. Лапин.</b> Влияние каолина на белизну бумаги . . . . .	158
<b>В. С. Семенов, Л. Н. Грицацуева.</b> Использование кварцевых отходов каолинового производства . . . . .	164

### Часть V

#### ЭКОНОМИКА И СЫРЬЕВЫЕ РЕСУРСЫ КАОЛИНА

<b>Л. М. Гроховский.</b> Об особенностях промышленной оценки месторождений каолина . . . . .	168
<b>И. Л. Шаманский, Н. С. Чуприн, Е. С. Булацель.</b> Геолого-экономическая характеристика ресурсов каолина в СССР, состояние и перспективы освоения запасов . . . . .	176
<b>Б. Ф. Горбачев, В. И. Сивоконь.</b> Состояние сырьевой базы каолиновой промышленности СССР и основные направления геологоразведочных работ . . . . .	179

О задачах геологических работ на керамическое сырье (вступительное слово на Всесоюзном совещании «Каолины, полевошпатовое сырье и их практическое использование», февраль 1973 г., г. Москва). Ярмолюк В. А. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматривается состояние каолиновой и полевошпатовой сырьевой базы в СССР. Указываются первоочередные задачи по разведке и освоению месторождений каолина и полевого шпата.

УДК. 553.612.

Условия образования каолинов и их свойства. Петров В. П. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Каолиновые месторождения повсеместно связаны с древними корами выветривания. Отличие гидротермальных каолиновых проявлений от каолинов выветривания заключается в переходе книзу в измененные породы (проилиты, цеолитовые глины) и наличие сернокислых минералов. В настоящее время удается различить среди каолиновых минералов разновидности, различающиеся упорядоченностью и другими деталями структуры. Предполагается, что эти особенности связаны с различиями в истории развития процесса выветривания на разных материнских породах.

Различие технологических свойств каолинов разных месторождений по имеющимся данным связано с характером выветривания и петрографическим составом материнских пород. Табл. 1. Библ. 8 назв.

УДК. 553.612

Первичные каолины Приморья. Финъко В. И., Коренбаум В. С., Тацкин В. А. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

На территории Приморского края установлено большое количество проявлений первичных каолинов, образовавшихся по различным изверженным и метаморфическим породам. Показано, что все проявления первичных каолинов связаны с корой выветривания мезозойского возраста, реликты которой широко распространены на территории Приморья. Наиболее перспективен для обнаружения промышленных месторождений первичных каолинов Ханкайский массив, где возможно обнаружение небольших и средних по масштабу месторождений нормальных и щелочных каолинов. Табл. 2. Илл. 6. Библ. 4 назв.

\*УДК. 553.612

Закономерности образования и накопления каолинитовых глин Центральной части Сибири. Васильев В. С. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются последевонские каолиновые коры выветривания и связанные с ними отложения и месторождения каолинитовых глин в границах Красноярского края. Выделяется семь эпох мощного отложения каолинитовых глин. Для глин отдельных месторождений дается краткая технологическая характеристика. Табл. 6. Илл. 3. Библ. 3 назв.

УДК. 553.612

Об особенностях распространения каолиновой коры выветривания на Кокчетавской глыбе. Файзуллин В. А. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

В пределах Кокчетавской глыбы широко развиты каолиновые коры выветривания, особенно в северной и северо-западной частях. Показано, что мощность и сохранность каолиновых кор в разрезе зависит от тектоники конкретного района и специфики его развития после эпохи корообразования. По гранитам в зависимости от их состава образуются щелочные или нормальные каолины. Дается оценка перспективности Кокчетавской глыбы в отношении каолиновых месторождений. Илл. 1.

УДК. 553.612

Особенности геологического строения Алексеевского месторождения каолинов. Наумов А. И. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Приведены данные по геологическому строению района нового месторождения каолинов в Северном Казахстане. Показано, что каолиновые залежи связаны с мезозойским выветриванием гранитов фундамента. Описаны каолины, образовавшиеся по различным исходным породам гранитного и диоритового состава. Устанавливается связь промышленных залежей каолинов с выходами плагиогранитов, бедных темноцветными минералами. Приводятся результаты лабораторных и технологических испытаний каолинов. Табл. 1. Илл. 1.

УДК. 553.612

Мугоджары — новая сырьевая база высококачественных каолинов. Евсевьев А. И., Зотов В. А., Лобанчук В. А., Хребтенко В. Н. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Описаны новые месторождения и проявления каолина в Мугоджахах. Приводятся краткие сведения по составу и технологическим свойствам каолина.

Дается оценка перспективности Мугоджар в отношении каолиноносности. Илл. 2.

УДК. 553.612

Каолины Оренбургского Урала. Степанов А. П., Герасименко Л. Ф. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Дается краткая геологическая характеристика месторождений каолина Оренбургского Урала. Приведены сведения по составу и технологическим свойствам каолинов. Описаны проявления дезинтегрированных гранитов в нижних горизонтах коры выветривания, которые могут иметь практическое значение в качестве полевошпатового сырья. Библ. 4 назв.

УДК. 553.612

Украинская каолиновая провинция. Дубяга К. Г., Кондратчук В. Ю., Мельничук Э. В., Ремизов И. Н., Русько Ю. А., Сивоконь В. И., Сонкин Л. С. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются месторождения первичного и вторичного каолина на Украинском щите и закономерности их распределения. Показано, что стратиграфически месторождения приурочены в основном к эоцену, миоцену и нижнему мелу. Рассмотрены особенности состава каолинов отдельных месторождений. Даются рекомендации по дальнейшему изучению каолиновых месторождений Украины. Табл. 1. Илл. 1. Библ. 6 назв.

УДК. 553.612

Дубровское месторождение щелочных каолинов. Иванченко Г. А. Сб. «Каолины», М., «Наука», 1974 г.

Описано геологическое строение Дубровского месторождения щелочных каолинов, приведены данные по вещественному составу и технологическим свойствам каолинов. Показано, что из исходных продуктов можно получить полевошпатовый, кварцевый и каолиновый концентраты. Табл. 2. Илл. 1. Библ. 2 назв.

УДК. 553.612

Перспективы поисков каолиновых месторождений в восточной части Балтийского щита. Афанасьев А. П., Лихачев А. С. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

До недавнего времени считалось, что территория Кольского полуострова и Карелии вследствие сильной ледниковой экзарации неперспективна на каолин. Изучение доледниковой коры выветривания Кольского полуострова показало ошибочность этого представления. В настоящее время идея о целесообразности поисков каолина в этой части Балтийского щита имеет не только теоретическое обоснование, но и практическое подтверждение. Уста-

новлено, что проявления и месторождения каолина в восточной части Балтийского щита приурочены к мезозойским линейным корам выветривания в гибисах и сланцах. Более молодая гидрослюдистая кора выветривания, имеющая часто плющадное залегание, на каолин неперспективна. Задача поисков каолиновых месторождений сводится к выявлению тектонических зон с максимальной мощностью рыхлых образований. Большую роль при этом должны играть геофизические методы. В статье намечены конкретные районы для первоочередных поисков месторождений. Библ. 10 назв.

УДК. 553.612

**Некоторые особенности преобразования полевых шпатов и мусковита в каолиновых корах выветривания.** Чекин С. С., Финенко В. И., Самотоин Н. Д. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Приведены результаты изучения начальных продуктов выветривания полевых шпатов и мусковита, проведенные с помощью электронно-микроскопического метода вакуумного декорирования золотом. Показано, что в каолиновых корах выветривания микроклин и мусковит непосредственно замещаются каолинитом, олигоклаз — галлуазитом, а андезин и лабрадор — монтмориллонитом. Рассматриваются вопросы ориентированного роста каолиновых минералов на полевых шпатах и мусковите и влияние химизма первичных минералов на состав образующихся вторичных минералов. Илл. 12. Библ. 8 назв.

УДК. 549.623.91

**Структурные и морфологические различия каолинита в породах коры выветривания Украинского щита.** Русько Ю. А. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

На основании дифрактометрического изучения показано, что каолиниты из коры выветривания кислых пород обладают более высокой степенью совершенства структуры по сравнению с каолинитами из коры выветривания основных пород. Рассматриваются зависимости между структурными и морфологическими особенностями каолинита и причины различий степени упорядоченности каолинита. Илл. 5. Библ. 9 назв.

УДК. 549.623.91

**Структурные особенности каолинитов в оценке качества каолинов.** Куковский Е. Г. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются возможные причины вариации структурного совершенства каолинитов различных генетических типов. Предполагается существование зависимости несовершенства каолинита от количества молекул воды между слоями и что степень упорядоченности кристаллов каолинита во многом определяет их поведение в дисперсной системе каолинит — вода. Илл. 1. Библ. 3 назв.

УДК. 549.623.91

**Дифракционные особенности смешанослойных минералов каолинит-монтмориллонит.** Дриц В. А., Сахаров Б. А. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Установлены дифракционные критерии, с помощью которых можно идентифицировать смешанослойные структуры каолинит-монтмориллонит по значениям межплоскостных расстояний базальных отражений, регистрируемых на дифрактограммах от насыщенных глицерином и прокаленных при 350° С препаратов. На основании полученных данных проанализированы дифракционные картины всех известных в литературе смешанослойных минералов и для каждого образца установлены соотношение и характер чередования каолинитовых и монтмориллонитовых слоев. Проведено сопоставление рассчитанных и экспериментальных дифрактограмм некоторых смешанослойных образований каолинит-монтмориллонит. Илл. 5. Библ. 8 назв.

УДК. 553.241.9

**Баланс кремнезема при формировании каолиновой коры выветривания гранитоидов Украинского щита и процессы пеликанитизации.** Погребной В. Т. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

В процессе формирования каолиновой зоны коры выветривания на гранитоидах выносится около 900 кг кремнезема из 1 м<sup>3</sup> породы. Рассматриваются вопросы генезиса пеликанитов, образование которых связывается с заключительными этапами выветривания. Табл. 2. Библ. 5 назв.

УДК. 622.771+553.612

**Оценка обогатимости первичных каолинов.** Комская М. С., Долин А. И. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

На основании изучения характера структурообразования в каолиновых суспензиях предлагается метод выбора концентраций обогащаемых каолинов. В качестве основного показателя прочности структурных связей взято предельное динамическое напряжение сдвига. Показано, что оценка обогатимости первичных каолинов по критической концентрации структурообразования позволяет установить целесообразность их обогащения и выбрать оптимальные варианты этого процесса. Табл. 3, Илл. 2.

УДК. 553.612

**О способности каолина Алексеевского месторождения к химическому отбеливанию.** Швец Л. В., Чекин С. С., Лапин В. В. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются возможности химического отбеливания каолина Алексеевского месторождения гидросульфитом натрия в присутствии комплексообразователей. Показано, что белизна исходных проб каолина в основном зависит от общего содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Белизна обработанных проб каолина обратно пропорциональна суммарному содержанию труднорастворимого железа,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{K}_2\text{O}$ . Установлено, что содержание труднорастворимого железа зависит от количества  $\text{K}_2\text{O}$ . Это объясняется тем, что значительная часть этого железа входит в состав серпшита — главной примеси каолинов. В связи с этим указывается, что для оценки способности каолина Алексеевского и других сходных месторождений к химическому отбеливанию, помимо общего содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , необходимо определять содержание  $\text{K}_2\text{O}$ , присутствие которого обусловлено примесью серпшита, включающего значительную часть железа, не удаляемого при отбеливании. Табл. 1. Илл. 8. Библ. 5 назв.

УДК. 553.612

**К вопросу о корреляции вещественного состава и некоторых технологических свойств промышленных каолинов.** Васянов Г. П., Горбачев Б. Ф., Фомина Л. С. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

На примере каолинов уральских месторождений рассматриваются общие зависимости между составом и свойствами каолинов. Показано, что существуют определенные корреляционные зависимости между белизной, огнеупорностью и другими технологическими свойствами каолинов и их химическим составом. Табл. 2. Илл. 4. Библ. 5 назв.

УДК. 553.612

**Особенности распределения минеральных примесей по фракциям в каолинах Просяновского и Глуховецкого месторождений.** Токарев П. Я., Новожилова Н. П. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются особенности распределения минералов железа по фракциям в каолинах Просяновского и Глуховецкого месторождений. Содержание железа в белых каолинах уменьшается с уменьшением размера фракции, тогда как в окрашенных каолинах во фракции  $<1 \text{ мкм}$  возрастает. Табл. 2. Илл. 6.

УДК. 676.044.55361

**О перспективе использования каолина в целлюлозно-бумажной промышленности.** Половинкин В. Л., Лапин В. В. Сб.: «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Изложены основные требования к качеству каолина для наполнения и мелования бумаги. Главными из них являются: постоянство гранулометрического состава, «отсутствие абразивных частиц» (кварца, полевого шпата), химическая инертность, высокая белизна, высокая кроющая способность. В каолине, применяемом для производства высококачественных видов бумаги, где используются оптические отбелители, важно постоянство оттенков каолина, отсутствие в нем поглощающих ультрафиолетовые лучи примесей.

УДК. 676.15+675.16024.76

**Влияние каолина на белизну бумаги.** Данилова Д. А., Лапин В. В. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Изучено влияние белизны каолина на белизну малозольной (6—7%) и высокозольной (16—18%) бумаги. Получены математические зависимости, позволяющие ориентировочно оценить белизну бумаги в зависимости от белизны используемого каолина. Рассмотрено влияние некоторых примесей в каолине, а также содержания каолина в бумаге на эффективность оптической отбелки бумаги. Табл. 2. Илл. 3. Библ. 6 назв.

УДК. 553.612

**Использование кварцевых отходов каолинового производства.** Семенов В. С., Грицацуева Л. Н. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются возможности использования кварцевых песков, получаемых при отмучивании каолинов, в различных отраслях промышленности. Обсуждаются методы получения кварцевого и полевошпатового концентратов. Табл. 6.

УДК. 553.612

**Об особенностях промышленной оценки месторождений каолина.** Гроховский Л. М. Сб. «Каолины», М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются вопросы разведки, опробования и испытания каолинов с учетом специфики этого вида сырья и требований промышленности. Обращается внимание на необходимость комплексного изучения каолиновых месторождений.

УДК. 553.612

**Геолого-экономическая характеристика ресурсов каолина в СССР, состояние и перспективы освоения запасов.** Шаманский И. Л., Чуприн Н. С., Булацель Е. С. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Дается геолого-экономическая оценка ресурсов каолина в СССР. Анализируется географическое распределение месторождений и потребителей каолина. Подчеркивается необходимость комплексной разработки месторождений каолина.

УДК. 553.612

**Состояние сырьевой базы каолиновой промышленности СССР и основные направления геологоразведочных работ.** Горбачев Б. Ф., Сивоконь В. И. Сб. «Каолины». М., «Наука», 1974 г.

Рассматриваются изученность и освоенность каолиноносных провинций СССР. Указываются перспективные районы для поисков новых месторождений.

## **КАОЛИНЫ**

Утверждено к печати  
Институтом геологии, геофизики и геохимии  
АН СССР

Редактор издательства **Н. А. Никитина**

Художник **С. А. Смирнова**

Художественный редактор **В. Н. Тикунов**

Технический редактор **В. Д. Прилепская**

Сдано в набор 20/V-1974 г.

Подписано к печати 23/IX-1974 г.

Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага № 2. Усл. печ. л. 12,75  
Уч.-изд. л. 13,4. Тираж 1100 экз. Т-13172. Тип. зак. 707.  
**Цена 1 р. 34 к.**

Издательство «Наука»

103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21

2-я типография издательства «Наука»,  
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.

ИСПРАВЛЕНИЕ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
192	3 св.	Институтом	Отделением

Каолины

p. 34 к.

1089