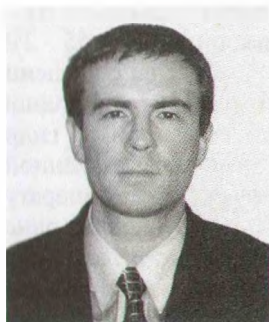


УДК 666.1:666.3:553.623.54(476)

ГЛАУКОНИТОВОЕ СЫРЬЕ БЕЛАРУСИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич

Белорусский государственный технологический университет



Юрий Геннадьевич Павлюкевич
Старший преподаватель,
кандидат технических наук



Иван Адамович Левицкий
Заведующий кафедрой
технологии стекла и керамики,
доктор технических наук, профессор



Софья Александровна Гайлевич
Доцент, кандидат технических наук

Глаукониты — это плотные осадочные породы темно-зеленого, иногда зеленовато-черного цвета, обладающие низкой твердостью и относящиеся по минеральному типу к группе железистых гидрослюд. Исследование глауконитов и глауконитосодержащих пород с целью их применения в производстве силикатных материалов представляет значительный интерес с позиций комплексного использования данного минерального сырья, необходимости развития сырьевой базы промышленности, а также ввиду малоизученности их технологических свойств.

В Республике Беларусь глауконитовое сырье представлено полимиктовыми глауконитовыми песками с высокой долей кварцевой составляющей и распространено в центральной и южных частях территории республики. Оно залегает на небольших глубинах и относится к отложениям верхнемелового и палеогенового возраста. По данным Института геологии НАН Беларуси [1, 2], наиболее перспективными в республике являются южные и юго-восточные месторождения глауконитов (Добрушский, Лоевский, Столинский и другие районы).

Нами исследованы природные и обогащенные комплексным методом глауконитосодержащие породы месторождений “Добруш” (Гомельская обл.) и “Карповцы” (Гродненская обл.). Изучена структура, минералогические особенности и фазовые превращения в процессе термообработки пород от 20 °С до их плавления.

Глауконитосодержащие породы месторождения “Карповцы” представляют собой светло-зеленые или

зеленые с желтовато-серым оттенком осадочные породы, основной частью которых является кварц — 70 – 82 %*. В качестве примесных включений присутствуют калиево-натриевые полевые шпаты — до 2 %. В составе песков они представлены зернами диаметром от одного до нескольких миллиметров. Содержание глауконитов не превышает 23 %.

Глауконитосодержащие породы месторождения “Добруш” характеризуются более насыщенным зеленым цветом и разнообразным минеральным составом. Содержание кварца составляет 85 – 93 %, полевого шпата — 2 – 3 %, глинистых примесей в виде мусковита, биотита, иллита — 3 – 4,5 %. Содержание глауконитов колеблется от 5,5 до 19,0 %, среднее — 12,0 %.

После обогащения исследуемые породы представлены главным образом глауконитом и имеют насыщенный темно-зеленый, почти черный цвет. Результаты рентгенофазового анализа пород приведены на рис. 1.

Глауконитовые пески характеризуются содержанием значительного количества оксида кремния — 70,36 – 89,73 %, оксидов алюминия — 2,72 – 11,15 % и железа (II, III) — 3,22 – 9,20 %, а также оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов — 2,90 – 7,12 %. При обогащении породы количество оксидов железа (II, III) повышается и составляет 21,78 – 25,50 %. Содержание оксида кремния снижается до 49,45 – 54,10 %. Химический состав глауконитосодержащих пород представлен в табл. 1.

Согласно ситовому анализу, основная доля частиц, составляющая 52,50 – 84,20 %, имеет крупность от 0,10 до 0,63 мм. На долю крупных частиц приходится не более 1,5 %. Содержание частиц размером менее 0,63 мм, зависящее от запесоченности глауконитосодержащих пород, в породах месторождения “Карповцы” составляет 35,20 – 47,20 %, а месторождения “Добруш” — 12,20 – 19,36 %.

Результаты анализа, полученные с помощью автоматизированной установки “АСТА-2”, показали, что глауконитосодержащие породы характеризуются полидисперсным составом, включающим частицы и их агрегаты различной формы с размерами от долей до десятков и сотен микрометров. Независимо от глубины отбора проб порода включает крупные частицы размером 150 – 200 мкм, кристаллы длиной 40 – 100 и шириной 10 – 30 мкм, сфероидальные частицы диа-

* Здесь и далее — массовое содержание.

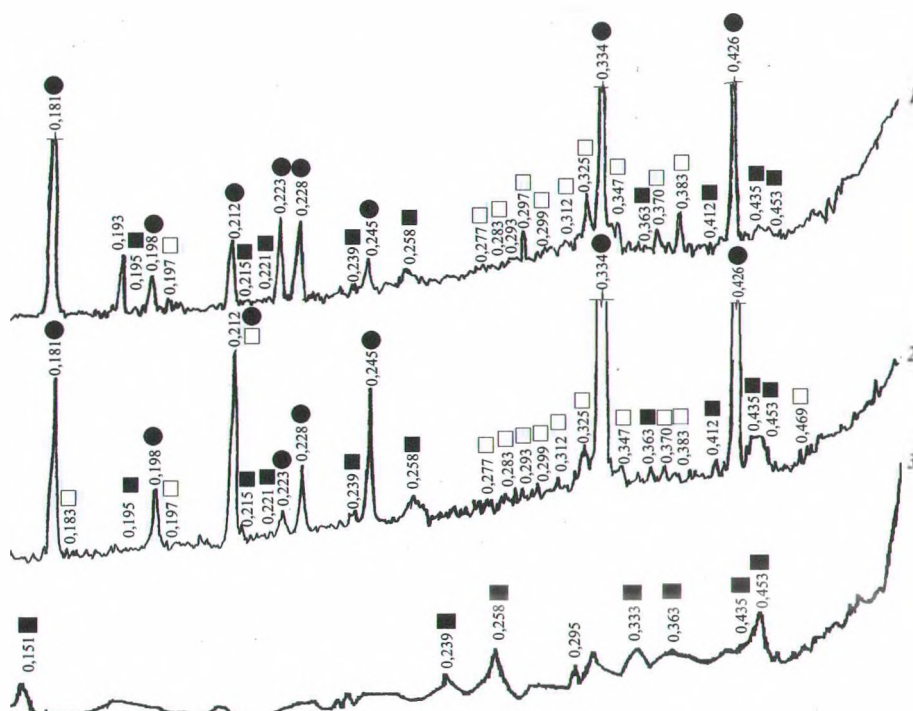


Рис. 1. Рентгенограммы глауконитсодержащих пород месторождений "Добруш" (1), "Карповцы" (2) и обогащенного глауконита (3)
■ — глауконит; □ — полево шпат; ● — кварц

метром 5–10 мкм и их агломераты размером 60–90 мкм. Содержание фракции 0–15 мкм составляет 7,0–9,0 %. Установлено, что образцы глауконитсодержащих песков после их нагревания в интервале температур 400–800 °C имеют более крупные частицы, что является следствием их конгломерации при термообработке.

Насыпная плотность глауконитсодержащих пород в зависимости от содержания кварцевого песка находится в пределах от 1392 до 1572 кг/м³. Эффективная удельная активность не превышает действующих норм содержания радиоактивных веществ в сырьевых материалах (370 Бк/кг) и составляет 67,8–94,5 Бк/кг.

С целью изучения особенностей фазовых и структурных превращений глауконитсодержащих пород и обогащенного глауконита в процессе обжига в температурном интервале 20–1150 °C проведен дифференциально-термический анализ. В интервале температур 1000–1300 °C осуществлена многопозиционная термическая обработка с шагом варьирования температу-

ры 100 °C и выдержкой при каждой экспозиции в течение 60 мин.

По данным ДТА, при нагревании глауконитов эндоэффекты в температурных интервалах 55–210 и 430–680 °C связаны с удалением соответственно адсорбционной (механически связанной) и гидроксильной (химически связанной) воды. Экзоэффект при температурах 330–370 °C обусловлен окислением структурного железа (II) и переходом его в трехвалентное состояние. Процесс образования гематита в температурном интервале 700–970 °C протекает одновременно с удалением второй порции воды. На дериватограммах природных глауконитов дополнительно фиксируются эффекты, отвечающие фазовым переходам кварца. Общие потери массы при прокаливании у природных пород составляют 2,0–4,4 %, у обогащенных — 8,8–11,4 %.

По данным РФА, разрушение кристаллической структуры глауконита происходит сразу после

потери химически связанной воды. Формирующийся при нагревании гематит с повышением температуры обжига частично переходит в вюстит FeO с образованием железосодержащих твердых растворов — алюмоферритов магния, состав которых изменяется от FeO · Fe₂O₃ и MgO · Fe₂O₃ до (Mg, Fe)Al₂O₄. Характерно, что при обжиге глауконитовых песков в интервале температур 1100–1200 °C формируется фаялит, при увеличении температуры свыше 1200 °C наблюдается образование кристобалита. Зависимость изменения интенсивности основных кристаллических фаз от температуры обжига обогащенного глауконита показана на рис. 2.

Как видно из данных табл. 2, образцы обогащенного глауконита спекаются при температурах около 1100 °C, плавятся — в интервале температур 1150–1200 °C. Цвет образцов по мере повышения температуры обжига изменяется от красно-коричневого до черного. При температуре 1200 °C наблюдается вспучивание образцов. Температура спекания глауконито-

Таблица 1

Проба породы	Массовое содержание, %											
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
Месторождения:												
"Добруш"	83,31 – 89,73	0,24 – 0,36	2,72 – 4,72	3,22 – 4,87	0,46 – 0,73	0,77 – 1,55	0,82 – 1,11	0,00 – 0,05	1,17 – 1,99	0,14 – 0,20	0,02 – 0,20	0,60 – 1,02
"Карповцы"	70,36 – 76,38	0,60 – 0,67	9,07 – 11,15	7,11 – 9,20	0,46 – 0,73	0,35 – 0,54	2,43 – 2,48	0,05 – 0,09	3,61 – 3,64	0,38 – 0,37	0,02 – 0,17	0,04 – 0,10
Обогащенный глауконит	49,45 – 54,10	0,98 – 1,10	8,74 – 12,46	19,54 – 23,29	2,24 – 4,60	2,22 – 1,19	3,62 – 2,33	0,04 – 0,09	4,77 – 6,52	0,25 – 0,99	0,10 – 0,58	0,11 – 0,69

Температура обжига, °С	Характеристика пород	
	глауконитовый песок*	обогащенный глауконит
1000	Проба красно-коричневого цвета, сыпучая, жидкая фаза отсутствует. Основные кристаллические фазы: кварц, гематит, полевые шпаты	Отмечены признаки появления жидкой фазы. Образуется непрочный спек, легко разрушающийся при механическом воздействии. Цвет темно-коричневый. Основные кристаллические фазы: гематит, магнетит
1100	Структура рыхлая, цвет породы интенсивный красно-коричневый, отмечены признаки появления жидкой фазы. Основные кристаллические фазы: кварц, гематит, полевые шпаты, фаялит, магнетит, кристобалит	Наблюдается спекание образца, блеск стеклянный, цвет темно-коричневый. Структура плотная, однако по всему объему отмечается образование замкнутых пор размером до 0,5 мм (пористость обусловлена восстановлением оксидов железа). Основные кристаллические фазы: гематит, магнетит
1200	Образуется непрочный спек, отмечены признаки появления жидкой фазы. Цвет изменяется до коричневого. Основные кристаллические фазы: кварц, гематит, полевые шпаты, фаялит, магнетит, кристобалит	Порода плавится, структура образца пористая, цвет неоднородный, меняющийся от коричневого до черного. Блеск стеклянный. Основные кристаллические фазы: гематит, магнетит
1300	Остеклованный спек черного цвета, прочный. Основные кристаллические фазы: кварц, магнетит, кристобалит	Полное плавление и вспучивание образца, цвет черный, блеск стеклянный. Основная кристаллическая фаза — магнетит

* Значительных различий в характере поведения при нагревании глауконитсодержащих пород месторождений “Карповцы” и “Добруш” не отмечено.

вого песка на 100–200 °С выше, чем обогащенного глауконита.

ИК-спектроскопические исследования обогащенного глауконита показали, что несмотря на сложность химического состава у него, как и других слоистых силикатов (например, биотита), обнаружены одна сильная полоса поглощения в интервале 1170–1100 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям связей Si–O и Si–O–Al(IV), и несколько более слабых полос в районе 800–780 см⁻¹, относящихся к колебаниям связей Si–O–Si и Al(IV)–O. Полосы при 620–560 см⁻¹ относятся к колебаниям Al(VI), Mg(VI) и Fe(VI)–O, а при 560–440 см⁻¹ — к деформационным колебаниям связей Si–O–Me²⁺ (Me³⁺) [3]. В спектре исследованных глауконитов OH-полоса отсутствует, что, по-видимому, объясняется наличием слабых водородных связей. При нагревании глауконитов характер спектров сохраняется, несколько активизируются по мере изменения соотношения Fe²⁺:Fe³⁺ полосы при 588–585 и 516–512 см⁻¹. Смещение данных полос на 5–8 см⁻¹, видимо, обусловлено замещением в структуре соединений Fe²⁺ на Mg²⁺, а также нарастанием количества стеклофазы в исследуемой пробе [3].

Результаты анализа химического, гранулометрического и минерального составов исследованных пород и обогащенного глауконита свидетельствуют о перспективности их использования в составах керамических масс для изготовления стеновой керамики, плиток для облицовки стен и пола, майолики и т. д. В связи с высоким содержанием в породах свободного кварца существует реальная возможность их использования одновременно как в качестве флюсующих (глауконитовая составляющая), так и отошающих (кварцевая составляющая) компонентов керамических масс, а также в качестве добавок, обеспечивающих объемную окраску изделий вследствие повышенного содержания красящих оксидов. Высокое содержание в глауконитах оксидов железа и щелочных металлов, ве-

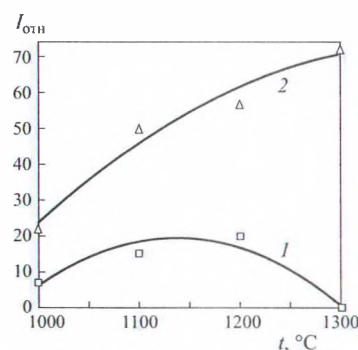


Рис. 2. Зависимость интенсивности основных кристаллических фаз от температуры обжига глауконита
1 — гематит; 2 — магнетит

роятно, позволит интенсифицировать спекаемость керамических масс, а также обеспечить заданные физико-химические характеристики материалов за счет образования при термообработке до 1100 °С маловязкого расплава и требуемых кристаллических фаз.

Наличие в составе глауконитсодержащих пород красящих оксидов железа обуславливает возможность создания на их основе стекол и стекловидных покрытий широкой цветовой гаммы без дополнительного введения красящих компонентов. При этом такие породы могут служить источником кварцевого сырья. Обогащенные глаукониты после соответствующей подшифтовки можно использовать для получения керамических пигментов, цветных глазурей, каменного литя и петроситаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полезные ископаемые Беларуси. — Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. — 528 с.
2. Мурашко Л. И. Глауконит в палеогеновых отложениях Беларуси // Литосфера. — 1998. — № 4. — С. 111–119.
3. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: Из-во МГУ, 1967. — 289 с.