

ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ РУДНОГО ГОРИЗОНТА ОРДЖОНИКИДЗЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ МАРГАНЦА (УКРАИНА)

М.Л. Куцевол, Государственное ВУЗ «Национальный горный университет», Украина

Изложены результаты исследований вмещающих пород рудного горизонта Орджоникидзевского месторождения марганца. Выполнена диагностика минерала группы цеолитов по данным рентгеновской дифрактометрии. Охарактеризованы минеральные типы цеолитсодержащих пород.

Группа алюмосиликатов под названием цеолиты широко известна благодаря уникальным адсорбционным, молекулярно-ситовым и ионно-обменным свойствам, обусловленным особенностями кристаллической структуры и химического состава этих минералов. Многие представители группы цеолитов и их синтетические аналоги используются для очистки от вредных примесей отходящих газов металлургических и химических предприятий, для осушки природного газа, очистки природных вод, в качестве катализаторов при синтезе различных веществ, цеолитсодержащие породы применяют при производстве строительных цементов и в сельском хозяйстве.

В составе продуктивного горизонта Никопольского марганцеворудного бассейна присутствие представителей группы цеолитов установлено еще в 1957 г. [1], однако целесообразность и возможность попутного извлечения этих ценных минералов до настоящего времени не обсуждалась специалистами, занимающимся добычей и технологической переработкой марганцевых руд.

В течение последних лет для диагностики цеолитов и сопутствующих им минералов стала использоваться новая аппаратура для выполнения рентгенофазового анализа. Кроме того, геологоразведочными скважинами и горнодобычными выработками вскрыты новые участки рудной залежи и, естественно, появилась необходимость переоценки представлений о цеолитсодержащих парагенетических ассоциациях.

Минеральный состав вмещающих пород рудной залежи Никопольского бассейна изучался многими исследователями [1 - 4]. В настоящее время известно, что главными составными частями глинистой фракции этих пород являются монтмориллонит и гидрослюды, а глауконит и продукты его изменения (гидратации) имеют подчиненное значение. Среди перечисленных минералов больше всего вопросов вызывает термин «гидрослюда». Согласно современной систематике минералов в семействе слюд выделяется подсемейство гидрослюд, состоящее из тетракремниевых, высококремниевых и обычных гидрослюд [5]. Номенклатурный подкомитет по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации предложил заменить название «гидрослюда» на термин «слюды с дефицитом межслоевых катионов» [6]. К таким слюдам отнесены иллит, глауконит, браммаллит и вонезит. С учетом этого, требуется уточнение диагностики минеральных видов, сопутствующих цеолитам в Никопольском бассейне.

Цель данной работы — получение новых данных о цеолитах и сопутствующих им минералах глин в рудном пласте Орджоникидзевского месторождения, что представляет интерес для понимания геологической истории месторождения, а также может быть основанием для рекомендации извлечения цеолитовых пород как попутного минерального сырья.

Для достижения этой цели необходимо решить две главные задачи: 1) изучение текстурно-минералогических колонок рудного пласта по данным геологоразведочных скважин и по геологической документации выемочных траншей добычных карьеров с целью минералогического картирования; 2) диагностика цеолитов и фазовый анализ вмещающих пород рудного пласта с привлечением комплекса специализированных лабораторных методов исследования горных пород.

Продуктивный горизонт Никопольского марганцеворудного бассейна представляет собой пласт, что характерно для осадочных комплексов. Основная масса рудного вещества в про-

дуктивным горизонте имеет характер вкраплений в агрегатах нерудных минералов. Количественные отношения масс или объемов магранцеворудных тел и цементирующих их вмещающих пород? изменяются в широких пределах как по пересечению рудного пласта, так и по латерали. Изменчивыми являются также текстурный характер и вещественный состав рудной составляющей и пластовой или вмещающей породы. В рудном слое всегда более или менее четко выделяются отдельные прослои и линзы, отличающиеся по цвету, составу и строению.

Вмещающие породы в большинстве случаев являются алеврито-глинистыми или песчано-алеврито-глинистыми. Реже встречаются прослои и линзы, сложенные глиной, песком и песком глинистым.

Все нерудные минералы продуктивного горизонта можно разделить на две группы: 1) образовавшиеся в рудном пласте на различных этапах его формирования (аутигенные и гипергенные); 2) привнесенные в морской водоем с суши и затем образовавшие механические осадки (терригенный материал). Основная масса терригенного материала это обломки зерен кварца, составляющие песчаную и алевритовую фракции вмещающих пород. Во многих пересечениях рудного пласта отмечается возрастание процентного содержания грубообломочного кварцевого материала по направлению от кровли к почве пласта.

Минерал из группы цеолитов как составная часть песчано-глинистой породы в марганцеворудном пласте впервые установлен Н.В. Костылевой [1] и диагностирован как «соединение, промежуточное между феррьеритом и морденитом». В качестве единственного спутника названного алюмосиликата из числа аутигенных минералов, сопровождающих оксиды и гидроксиды марганца, этим автором был отмечен гидратированный глауконит. Представитель каркасных алюмосиликатов, содержащих в своем составе молекулы воды, был обнаружен также на Восточной рудоносной площади Никопольского бассейна (Марганецкое месторождение, Грушевско-Басанский участок) и определен как «соединение, близкое к десмину» [4].

Для получения новых данных о вещественном составе алеврито-глинистых агрегатов был выполнен рентгенофазовый анализ большого числа проб, отобранных в выемочных траншеях действующих карьеров, также из керна буровых скважин, расположенных на площади Орджоникидзевского марганцевого месторождения. Рентгеновские анализы были выполнены в лабораториях Института минеральных ресурсов Академии наук Украины (г. Симферополь) и Днепропетровского государственного университета. Использовались рентгеновские аппараты ДРОН-УМ-1, ДРОН-2,0 и УРС-2,0. Отдельные пробы изучались в лаборатории дифференциального термического анализа Государственного химико-технологического университета и с применением электронной микроскопии.

В результате проведенных исследований установлено, что в пределах Западной рудоносной площади Никопольского бассейна (Орджоникидзевское месторождение) в изученных пробах присутствует только один минерал из группы цеолитов, который уверенно диагностируется как клиноптилолит (таблица 1). Теоретическая химическая формула этого минерала имеет такой вид: $(Na, K, Ca)_{2-3} Al_3[(Al, Si)_2 Si_13 O_{36}] \cdot 12H_2O$.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (d, нм) и интенсивности рентгеновских рефлексов (I, %) для иллит-цеолитовых пород и эталонных минералов

1		2		3		4	
d	I	d	I	d	I	d	I
0,990	12			0,988	30	0,990	30
0,891	80	0,900	100	0,889	60		
0,781	19	0,794	40	0,787	30		
0,674	5	0,677	30				

0,653	10	0,664	20				
0,527	8	0,524	30				
0,507	9	0,511	10	0,508	10		
0,494	6			0,498	12	0,490	60
0,461	10	0,469	20	0,464	8		
0,447	30	0,448	20	0,448	6	0,445	100
0,430	25	0,434	20	0,424	16	0,428	40
0,394	60	0,396	100	0,396	100	0,410	40
0,388	30	0,390	80	0,390	15	0,387	60
0,375	7	0,373	10			0,364	50
0,353	6	0,355	20				
0,347	15	0,346	20				
0,340	17	0,342	60				
0,333	100			0,333	80	0,335	100
0,316	23	0,312	30	0,312	10		
0,310	10	0,307	20	0,304	20	0,309	50
0,306	5	0,304	20				
0,296	31	0,297	50	0,298	40		
0,279	22	0,282	30	0,280	35	0,285	60
0,271	7	0,272	10	0,273	12		
0,270	10	0,268	10				
0,255	32			0,256	12	0,256	100
0,244	20	0,244	10	0,245	16	0,245	50
0,237	8	0,238	10			0,239	60
0,226	15	0,229	10	0,228	4	0,224	50
0,222	8			0,212	8	0,214	60
0,169	10			0,189	14	0,198	60
0,149	15			0,183	11	0,150	80

Примечание: 1 — проба ш-228/33, фракция 0,01-0,005 мм; 2 — клиноптилолит по [7]; 3 — проба 12/210, фракция менее 0,01 мм; 4 — иллит по [8].

Все рентгеновские отражения, свойственные эталонному клиноптилолиту [7], проявились на дифрактограмме цеолитсодержащей породы, представленной пробой ш-228/33 (размерная фракция 0,01-0,005 мм, место отбора Шевченковский карьер). Значения межплоскостных расстояний для сравниваемых отражений полностью совпадают или же их различие не превышает допустимого (не более 1%). Поскольку анализировался не мономинеральный препарат, а материал указанной выше размерной фракции, на дифрактограмме пробы ш-228/33 кроме рефлексов, характерных для цеолита, зафиксированы также отражения, вызванные механическими примесными фазами кварцем (0,333 нм) и представителем группы гидрослюд — иллитом (0,99 нм и другие, которые не перекрываются отражениями цеолита).

По рентгеновским данным установленный минерал четко отличается от цеолитов, названных в цитированных выше работах [1, 3]. Отличие состоит, прежде всего, в том, что на изученных дифрактограммах не проявились наиболее сильные рефлексы, характерные для феррьерита ($d=0,961$ нм) и десмина (стильбита) $d=0,408$ нм, а также свойственная мордениту линия в области малых углов отражения ($d=1,37$ нм). Названные минералы существенно отличаются от изученного нами цеолита и по общему мотиву их рентгенограмм [7]. В частности, только дифракционная картина клиноптилолита содержит два сближенных рефлекса с высокой интенсивностью, которые соответствуют кристаллическим сеткам с межплоскостными расстояниями $0,396$ нм и $0,390$ нм.

Детальное исследование пробы, в которой был идентифицирован клиноптилолит, показало, что материал размерных фракций $0,01-0,005$ мм и $0,005-0,001$ мм имеет одинаковый фазовый состав, а собственно глинистая составляющая (частицы $0,001$ мм) сложена только представителем группы гидрослюдов, который установлен как механическая примесь в более крупных фракциях. Рентгеновские данные этого минерала удовлетворительно совпадают со всеми основными рефлексами иллита [8]. Это, прежде всего, главные диагностические отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям $0,99$; $0,494$; $0,333$ и $0,255$ нм (таблица 1).

Среди частиц размером более $0,01$ мм встречается глауконит, а также редкие чешуйки гидромусковита. В тонких фракциях в качестве примеси, а в более крупных в качестве главной составляющей содержится кварц терригенного происхождения.

На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) препарата, отобранного из размерной фракции менее $0,001$ мм пробы ш-228/31, содержится сильный эндотермический эффект с максимумом при 122 С, два слабых эндотермических прогиба при 645 и 730 С, а также слабый экзотермический эффект в области $905-910$ С. Изученная проба по данным ДТА имеет сходство с кривыми нагревания иллитов, но отличается от последних более низкой температурой эндотермического эффекта, соответствующего разрушению кристаллической решетки.

Химический анализ фракции менее $0,001$ мм из пробы ш-228/31 показал следующие содержания составляющих ее компонентов (масс.%): SiO_2 - $57,33$; FeO - $0,15$; Fe_2O_3 - $5,84$; TiO_2 - $0,66$; P_2O_5 - $0,02$; Al_2O_3 - $15,62$; MnO - $0,09$; CaO - $1,63$; MgO - $4,20$; K_2O - $3,98$; Na_2O - $0,75$; п.п.п. - $7,80$; сумма $98,62$; SiO_2 свободн. - $5,76$; H_2O гигроскопич. - $6,72$. По содержанию главных компонентов: глинозема, кремнезема, железа, суммы щелочных и щелочно-земельных элементов изученный минерал очень близок к иллиту из Иллинойса [7].

Цеолитсодержащие породы рудного пласта, в составе которых глинистая составляющая представлена иллитом, мы объединяем в группу **иллит-цеолитовых пород**. Прослои таких пород встречены в зонах распространения оксидных и оксидно-карбонатных (с реликтами карбонатов) марганцевых руд.

В центральной части Орджоникидзевского месторождения на фоне плавного погружения рудного слоя в направлении с севера на юг отмечен резкий корытообразный прогиб пласта вблизи от выступа кристаллических пород докембрия. Продуктивный горизонт в этой зоне сложен глинисто-алевритовой породой с включениями угловатых стяжений гидроксидов марганца. Здесь отмечена повышенная мощность рудного слоя ($3,3$ м), а иллит-цеолитовая порода прослежена от кровли до почвы пласта (проба 12/210, табл. 1).

Цеолитсодержащие породы, в которых глинистая составляющая представлена преимущественно минералами группы монтмориллонита (**монтмориллонит-цеолитовые породы**) встречены на площади названного месторождения в составе оксидных и карбонатных руд.

По рентгенометрическим данным никопольский монтмориллонит четко отличается от других слоистых силикатов вмещающих пород. На дифрактограммах содержится характерный для этого минерала базальный рефлекс, соответствующий $0,148-0,151$ нм, который смещается в область малых углов отражения после насыщения пробы гликолем. Наибольшая интенсивность главного диагностического рефлекса наблюдалась у проб, отобранных на юге месторождения (Покровский участок). Интенсивность общих рефлексов обычно более низ-

кая по сравнению с данными для эталонного монтмориллонита (проба 10/9212, таблица 2). На кривых дифференциального термического анализа отмечаются эндотермические эффекты с максимумами при 150-170 °С, 545-580 и 800-850 °С.

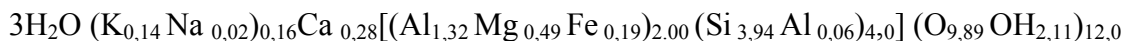
Таблица 2

Межплоскостные расстояния (d, нм) и интенсивности рентгеновских рефлексов (I, %) для цеолит-монтмориллонитовых пород

1		2		3		4		5	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
1,620	13	1,590	100					1,620	15
1,460	35	1,480	80	1,480	100	1,490	100		
0,980	20	0,980	40	0,990	10	0,970	15	1,150	3
0,880	100	0,880	60	0,880	10				
0,780	26	0,780	30	0,710	10	0,701	15		
0,667	10								
0,521	10	0,510	20					0,517	8
0,504	9			0,490	13	0,496	7		
		0,460	20	0,450	20			0,457	100
0,440	20	0,440	30			0,444	16		
0,420	20	0,420	20	0,420	20	0,427	10		
0,390	70	0,394	40	0,394	15				
0,387	40	0,388	40	0,388	10			0,387	13
0,348	8								
0,340	5								
0,330	98	0,333	50	0,333	60	0,321	77		
0,315	13	0,316	20						
0,311	9							0,313	17
0,302	30								
0,295	33	0,296	30	0,296	6	0,296	8		
0,279	20	0,279	20						
0,272	13	0,272	10						
0,255	24	0,255	20	0,254	20	0,254	44	0,259	54
0,244	12	0,245	20			0,252	35	0,243	15
0,228	12			0,212	15			0,228	5
0,181	20	0,181	20			0,181	6	0,201	5
						0,150	5	0,171	19

Примечание: 1 — проба 23/9186 из манганит-карбонатной марганцевой руды; 2 — проба 8/9128 из зоны окисления карбонатов марганца; 3 — проба 3/9130 из оксидной марганцевой руды; 4 — проба 10/9212 из зоны карбонатных руд; 5 — проба Ч2-71 из оксидной руды. Все пробы приготовлены из размерной фракции меньше 0,005 мм.

Содержание главных видообразующих компонентов в составе минерала в пределах изученной площади изменяется не существенно. Кремнезем обычно составляет 52-53%, глинозем – около 16-18 %. Характерно повышенное содержание Fe_2O_3 – 7-10%. Из щелочных элементов преобладает калий, а содержание щелочноземельных элементов невысокое. Состав монтмориллонита для пробы 10/9212, рентгеновские данные для которой приведены в таблице 2, показан ниже в виде формулы, полученной из расчета 6 катионов в тетраэдрической и октаэдрической координации:



Как видно, состав минерала отвечает алюминиевому монтмориллониту.

Нередко в центре и на юге месторождения встречается особая подгруппа монтмориллонит-цеолитовых пород, в которых глинистый компонент (частицы менее 0,001 мм) является смесью алюминиевого монтмориллонита и железистого представителя этой группы минералов – нонтронита (базальный рефлекс на дифрактограммах — в области 1,59-1,65 нм). В отдельных пробах была установлена только **нонтронит-цеолитовая** ассоциация.

В большинстве проб монтмориллонит-цеолитовых пород отмечается небольшая примесь иллита (таблица 2). В препаратах под электронным микроскопом наблюдались свойственные для монтмориллонита тончайшие частицы, образующие агрегаты с нечеткими, расплывчатыми контурами. Примесь иллита на электронных снимках обнаруживалась появлением изометрично-пластинчатых индивидов или даже кристаллов с псевдогексагональными очертаниями, а в случае примеси нонтронита в препарате наблюдались кристаллические индивиды щепковидной формы.

В рудном пласте обнаружены конкреционные агрегаты железистого монтмориллонита с высоким содержанием Fe_2O_3 и низким содержанием Al_2O_3 (соответственно 26,8% и 2,15%). На рентгенограммах этого минерала наибольшей интенсивностью обладает отражение, соответствующее межплоскостным расстояниям 0,451 нм (проба Ч2-71, табл.2).

В зоне распространения оксидных марганцевых руд цеолитсодержащие породы иногда вмещают мономинеральные включения метагаллуазита (главные диагностические отражения в области 0,72-0,74 нм и 0,44 нм). В рудовмещающих породах содержится небольшое количество гетита, а в зоне развития карбонатных руд наблюдались сульфиды железа.

Между охарактеризованными выше двумя типами цеолитсодержащих пород установлено различие по гранулометрическому составу. В изученных пробах содержание размерной фракции менее 0,005 мм для монтмориллонитовых пород (были взяты пробы из Покровского участка) составляет 58,03%, для иллитовых – 36,5 %, а содержание алеврито-песчаной фракции (+ 0,01 мм), соответственно, 28,03 и 37,63%.

Для Восточной рудоносной площади Никопольского марганцеворудного бассейна (Марганецкое месторождение) в работе [4] приводится общая схема размещения главных составных частей глин рудного пласта в его вертикальном разрезе. В припочвенной пачке преобладающим в составе глин назван глауконит, выше по разрезу размещается пачка цеолитсодержащих глин, а верхняя часть пласта содержит преимущественно монтмориллонит и гидрослюды.

По нашим данным, на Западной рудоносной площади Никопольского бассейна (Орджоникидзевское месторождение) цеолитсодержащие монтмориллонитовые породы часто слагают те прослои рудного пласта, в которых присутствуют конкреционные образования манганита. При выклинивании манганит-содержащих пачек рудного пласта цеолитсодержащие породы могут концентрироваться вблизи почвы пласта или прослеживаются по всему его разрезу, как было отмечено выше для иллит-цеолитовых пород.

На примере вмещающих пород в пределах Покровского участка (юг Орджоникидзевского месторождения) было установлено, что наиболее высокое содержание клиноптилолита в составе размерной фракции менее 0,005 мм приурочено к манганит-карбонатным рудным прослоям, а наиболее низкое – к оксидным рудам. Это подтверждается интенсивностью главно-

го диагностического рефлекса, соответствующего 0,88 нм (таблица 2, пробы 23/9186 и 3/9130).

Результаты исследования можно свести к следующим выводам:

- 1) в продуктивном горизонте Орджоникидзевского месторождения марганцевых руд установлен только один представитель группы цеолитов, который уверенно диагностирован как клиноптилолит;
- 2) в ассоциациях с клиноптилолитом установлен иллит – минеральный вид из группы гидрослюд (слюд с дефицитом межслоевых катионов);
- 3) по минеральному составу выделены такие группы цеолитсодержащих пород: иллит-цеолитовые; монтмориллонит-цеолитовые и нонтронит-цеолитовые;
- 4) при технологической переработке сырой марганцевой руды цеолитсодержащие породы накапливаются в шламах, из которых можно получать концентрат в высоком содержании клиноптилолита.

Список литературы

1. Костылева Н.В. Цеолит из рудной залежи Никопольского марганцевого месторождения / Н.В. Костылева // Изв. Днепропетр. Горн. Ин-та. – 1957. – Т. 34. – С.55-58.
2. Никопольский марганцеворудный бассейн. – М.: Недра, 1964. – 535 с.
3. Станкевич Л.О. О минеральном составе и происхождении Никопольских марганцевых руд / Л.О. Станкевич // Изв. Днепропетр. Горн. Ин-та. – 1957. – Т.34. – С. 3-53.
4. Шнюков Е.Ф. Никопольский бассейн / Е.Ф. Шнюков, Н.А. Панченко, Г.Н. Орловский // Марганцевые руды Украины. – Киев: Наукова думка, 1993. – С.20-60.
5. Годовиков А.А. Минералогия / А.А. Годовиков. – М.:Недра, 1983. – 647 с.
6. Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // ЗВМО. – 1998. – №5.– С. 55-65.
7. Дир У.А. Пороодообразующие минералы: в 5 т./ У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман – М.: Мир, 1966. – Т.3. – 318 с.; - Т.4. – 482 с.
8. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – 868 с.
9. Котельников Д.Д. Глинистые минералы осадочных пород / Д.Д. Котельников., А.И. Конюхов – М.: Недра, 1986. – 247 с.