

УДК 542.06 + 661.68

DOI: 10.15372/ChUR20180104

Вермикулит Кокшаровского месторождения (Приморский край) и его свойства

Л. А. ЗЕМНУХОВА¹, А. Е. ПАНАСЕНКО^{1,2}, Н. В. ПОЛЯКОВА¹, В. Г. КУРЯВЫЙ¹, О. Д. АРЕФЬЕВА², В. А. ЗЕМНУХОВ³¹Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, Россия

E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

²Дальневосточный федеральный университет,
Владивосток, Россия³ЗАО «Алюмосиликат»,
с. Кокшаровка, Приморский край, Россия

(Поступила 12.07.17; после доработки 23.01.18)

Аннотация

Представлены результаты исследования химического и фазового состава, ИК-спектроскопического анализа, морфологии, удельной поверхности, рН водной вытяжки и магнитной восприимчивости образцов вермикулита Кокшаровского месторождения Приморского края (минерала, концентрата и вспученного продукта). Проведен сравнительный анализ образцов вермикулита Кокшаровского и Ковдорского месторождений, имеющих разное происхождение.

Ключевые слова: вермикулит, Кокшаровское месторождение, Ковдорское месторождение, элементный состав, морфология, фазовый состав, ИК-спектры поглощения, удельная поверхность, магнитные свойства

ВВЕДЕНИЕ

Минерал вермикулит входит в состав большой группы слоистых силикатов, которые в зависимости от физико-химических свойств находят применение в самых разных областях. На территории России к настоящему времени открыто около 20 месторождений вермикулитовых руд. Различными способами из них сначала получают концентраты, а далее, путем их нагревания, – вспученный пористый материал, обладающий целым комплексом полезных свойств. В промышленности экономически развитых стран из вспученного вермикулита производится более ста наименований продукции. В России же это направление находится на этапе становления [1]. Минерала-

лы вермикулита из разных месторождений различаются между собой генетически, следовательно, их химический состав и свойства непостоянны. В литературе имеются сведения о вермикулите Ковдорского [2–4], Инаглинского [5], Потанинского [6], Каратас-Алтынтасского [7] и Татарского [8] месторождений. В Приморском крае с 1994 г. периодически предпринимаются попытки по переработке руды Кокшаровского месторождения, сведения о котором скудны [9, 10]. В 2010 г. было организовано воздушное (сухое) обогащение руды и производство вермикулитовых концентратов разных марок (Large, Medium, Fine, Super Fine) с производительностью до 700 т/мес., а также вспученного вермикулита (более 1000 м³/мес.). Вермикулит Кокшаровского место-

рождения ранее рассматривался в качестве вторичного минерала, приуроченного к коре выветривания ультраосновных пород и образованного за счет гидратации биотита. Однако в настоящее время установлено, что это минерал эндогенного (гидротермального низкотемпературного) происхождения, в отличие, например, от вермикулита Ковдорского месторождения. Минералами-спутниками вермикулита Кокшаровского месторождения являются титаномагнетит, сфен и апатит [9].

Цель настоящей работы – изучение состава и физико-химических свойств вермикулита Кокшаровского месторождения Приморского края (минерала, концентрата и вспученного продукта).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил вермикулит Кокшаровского месторождения – минерал (образец 1) и вспученный продукт (образец 2). В качестве образцов сравнения исполь-

зовали вспученный вермикулит Ковдорского месторождения (образец 3) и синтетический алюмосиликат калия состава $KAlSi_3O_8$ (образец 4), описанный в [11]. Образцы вспученного вермикулита соответствовали ГОСТ 12865–67.

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр Shimadzu EDX 800 HS (Япония), трубка с Rh-анодом, время экспозиции 100 с). Концентрацию элементов рассчитывали с использованием градуировочного графика. Содержание азота в минерале кокшаровского вермикулита определяли титриметрически методом Кьельдаля по стандартной методике. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в CuK_{α} -излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA, банк порошковых данных PDF-2. ИК-спектры поглощения образцов, суспендированных в вазелиновом масле, записывали в области $400–4000\text{ см}^{-1}$ на спектрофотометре с Фурье-преобразованием Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония). Потери при прокаливании (п. п. п.) определяли путем прокаливания образца в муфельной печи при 1000 °C в течение 1 ч. Морфологию образцов вермикулита исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S 5500 (Япония). Удельную поверхность ($S_{уд}$) и пористость определяли по адсорбции азота на анализаторе Micromeritics Instrument Corporation ASAP 2020 (США). Значения $S_{уд}$ рассчитаны с использованием метода БЭТ, а распределение пор по размерам – по методу БДХ (Баррета, Джойнера, Халенды). Магнитные свойства образцов исследовали на вибрационном магнитометре (VSM), входящем в состав системы измерения физических свойств Quantum Design PPMS 9T ECI, в диапазоне температур 3–300 К и диапазоне полей ± 5 Тл.

Для определения величины рН водной вытяжки 5 г образца вспученного вермикулита помещали в колбу, добавляли 50 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 3 мин в колбе с обратным холодильником. Затем содержимое колбы отфильтровывали, фильтрат охлаждали и определяли значение рН, используя рН-метр Mettler Toledo FiveEasyPlus 20 (Швейцария).

ТАБЛИЦА 1

Состав концентрата и минерала вермикулита Кокшаровского месторождения, мас. %

Показатели	Концентрат [10]	Минерал (образец 1)
SiO ₂	37.84–42.42	34.52
Al ₂ O ₃	9.37–10.58	12.12
MgO	11.36–12.82	11.87
CaO	4.17–6.07	4.14
Fe ₂ O ₃	12.98–15.57	25.05
FeO	1.71–1.78	
K ₂ O	0.66–1.68	4.61
Na ₂ O	0.97–0.98	–
TiO ₂	2.76–4.59	5.21
Cr ₂ O ₃	0.10	–
V ₂ O ₃	0.094	–
MnO ₂	0.13	0.21
S	0.017–0.025	0.51
H ₂ O общ.	1.89–16.74	н/о
рН	7.27–7.45	н/о
P	0.10	–
F	0.16	н/о

Примечания. 1. Прочерк означает, что данный компонент не обнаружен. 2. н/о – не определяли.

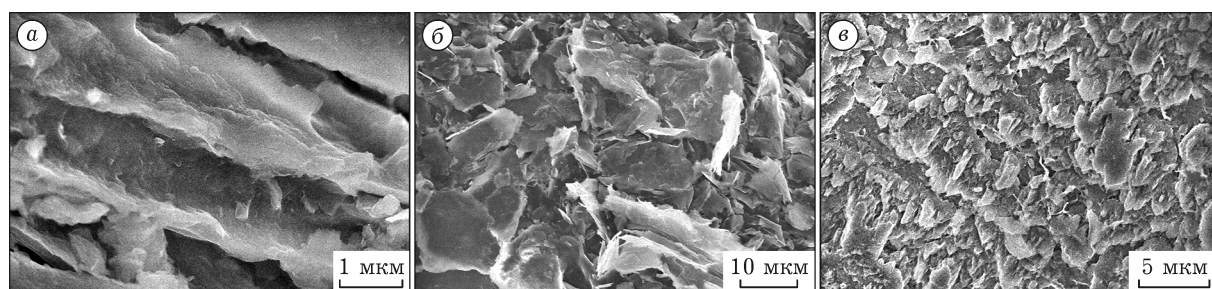


Рис. 1. Микрофотографии вермикулита Кокшаровского месторождения: минерала (а) и вспученного продукта (б), а также вспученного вермикулита Ковдорского месторождения (в).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Минерал вермикулит

Вермикулит, согласно [12], представляет собой слоистый глинистый минерал с общей формулой $(Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(Al, Si)_4O_{10} \cdot (OH)_n \cdot 4H_2O$. Кокшаровский вермикулит относится к биотитовому ряду, но, в отличие от вермикулита Татарского месторождения [8] (тоже из этого ряда), представлен среднечешуйчатым вермикулитом с плотностью примерно 2.7 г/см³ [9]. Минерал вермикулит Кокшаровского месторождения имеет темно-коричневую окраску и, по данным СЭМ, слоистую структуру (рис. 1, а); расстояние между пластинами составляет 1–1.5 мкм.

В табл. 1 приведен состав кокшаровского вермикулита, концентрата [10] и минерала (образец 1). По сравнению с концентратом Татарского [8] месторождения он содержит значительно больше титана и кальция, меньше – магния и марганца. Отметим также, что в образце 1 обнаружен азот (0.264 %), что, по-видимому, связано с загрязнением минерала гуминовыми веществами из почвы.

На рис. 2 представлены ИК-спектр поглощения и рентгенограмма минерала. В области 400–1200 см⁻¹ наблюдаются полосы, отвечающие валентным (1003, ~683 см⁻¹) и деформационным (~457 см⁻¹) колебаниям силоксановых связей Si–O–Si и Si–O–M (M = Al, Mg, Fe), характерным для силикатных соедине-

ТАБЛИЦА 2

Состав образцов вспученного вермикулита Кокшаровского и Ковдорского месторождений

Показатели	Месторождения			
	Кокшаровское (образец 2)		Ковдорское (образец 3)	
	2-005	2-025	3-005	3-025
SiO ₂	30.30	30.59	31.64	33.46
Al ₂ O ₃	18.75	18.49	11.73	17.34
MgO	21.53	21.16	36.21	37.87
CaO	1.87	1.62	9.55	0.54
Fe ₂ O ₃	17.15	16.60	8.90	7.99
K ₂ O	4.54	5.10	0.08	0.05
Na ₂ O	0.28	0.25	0.49	1.27
TiO ₂	4.33	4.77	0.86	1.12
MnO ₂	0.11	0.12	0.20	0.09
BaO	1.42	0.88	н/о	н/о
П. п. п.*	7.5	3.7	9.5	7.7
pH**	6.69	6.77	11.04	7.67

Примечание. Н/о – не определено.

*П. п. п. – потери после прокаливании при 1000 °С.

**рН водной вытяжки.

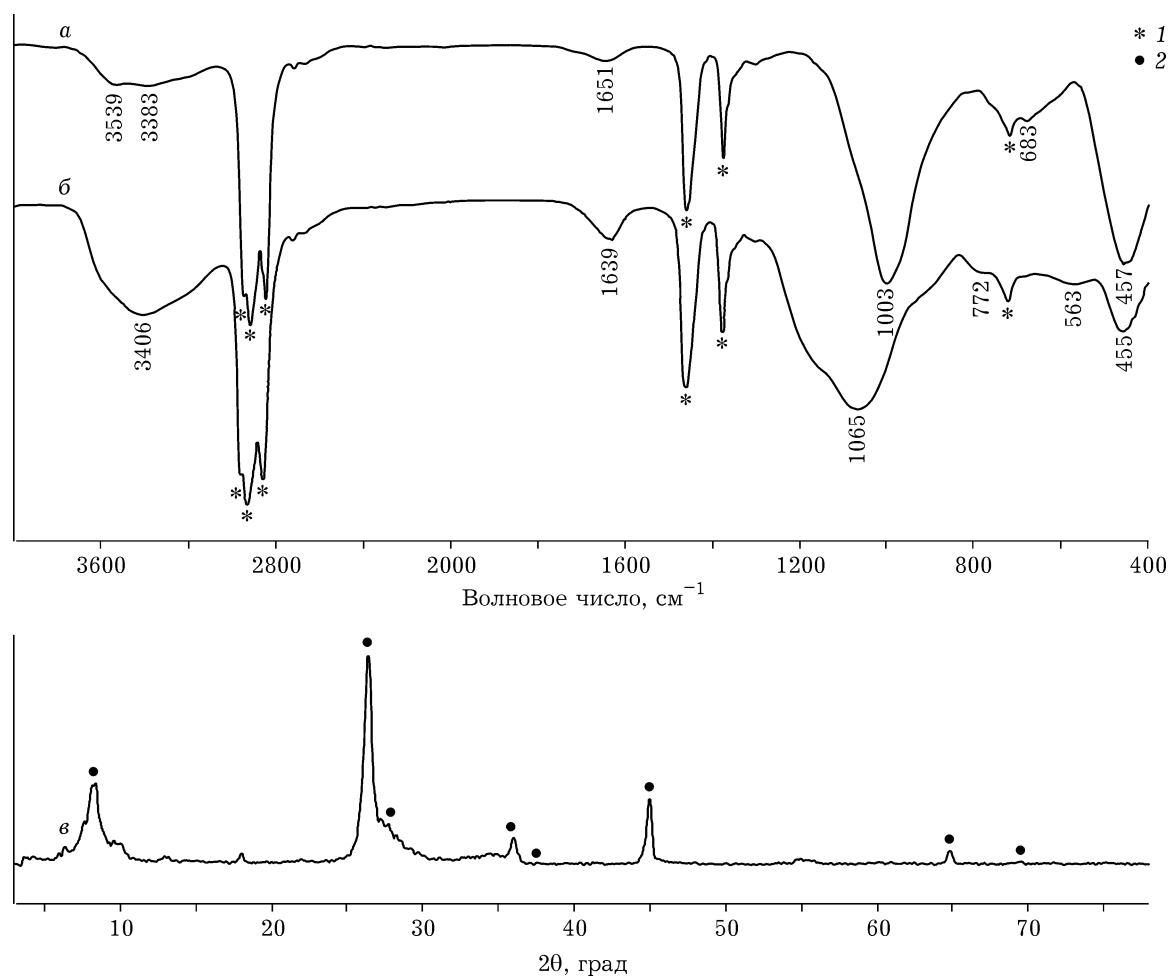


Рис. 2. ИК-спектр (а) и рентгенограмма (в) минерала вермикулита Кокшаровского месторождения и ИК-спектр синтетического алюмосиликата (б) [10]. 1 – полосы поглощения вазелинового масла; 2 – положение рефлекса вермикулита по база данных PDF 2.

ний [13]. Полосы поглощения при 3200–3700 (валентные) и 1651 см⁻¹ (деформационные) указывают на наличие связей О–Н. Для сравнения здесь же приведен ИК-спектр синтетического образца 4, отличающийся формой и максимумом полосы поглощения силоксановых связей. Рентгенограмма минерала указывает на кристаллическое состояние образца 1. Основные рефлексы, согласно банку порошковых данных PDF-2, отвечают вермикулиту состава $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Следует отметить, что в зоне окисления (на глубине 2–3 м от поверхности земли) содержание гидратированной воды в вермикулите Кокшаровского месторождения составляет 5–16,7 %, в более глубоких слоях оно уменьшается до 1,9–3,7 %; признаков наличия других слюдястых минералов нет. Насыпная плотность вспученно-

го вермикулита не зависит от содержания воды и изменяется от 100 до 200 кг/м³ [9, 10].

Технологическая схема получения вермикулитового концентрата, применяемая при разработке Кокшаровского месторождения, включает дробление и магнитную сепарацию сырья. Из немагнитного продукта получают вермикулитовый концентрат, который затем подвергают фракционированию. Из фракции меньше 2 мм производят вспученный вермикулит [10]. При получении концентрата ковордорского вермикулита, в отличие от кокшаровского, используется флотационная схема.

Вспученный вермикулит

Вспученный вермикулит обладает полезными в практическом плане теплоизоляционными

и сорбционными свойствами, что определяет его широкое использование в сельском хозяйстве и промышленности. Он химически инертен, долговечен, экологически безопасен, имеет золотистый или серебристый цвет, может применяться при температурах от -240 до 1100 °C [1].

Вспучивание вермикулита Кокшаровского месторождения при нагревании происходит сначала медленно (в диапазоне температур 150 – 350 °C), а затем скачкообразно, вплоть до 900 °C. Объемная насыпная масса вспученного вермикулита варьирует от 98 до 342 кг/м³. Цвет его золотистый, с коричневым оттенком [9, 10].

По данным СЭМ, вспученный вермикулит Кокшаровского месторождения (образец 2) сложен хаотично ориентированными пластинами неправильной формы размером 5 – 50 мкм, толщиной менее 1 мкм (см. рис. 1, б). Пластины частично соединены друг с другом в более массивные агломераты; их тонкие части несколько изогнуты, т. е. материал эластичен. Вспученный вермикулит Ковдорского месторождения (образец 3) образован более мелкими пластинами вытянутой формы с размером 0.5 – 5 мкм, расположенными параллельно друг другу и ориентированными в одном направлении (см. рис. 1, в). Во всех образцах содержится множество мелких бесформенных обломков, расположенных между более крупными частицами.

На рис. 3 показаны рентгенограммы образцов 2 и 3 с хорошо разрешенными рефлексамми, указывающие на их разный фазовый состав. Первый рефлекс в рентгенограммах обоих образцов соответствует межслоевому расстоянию в 14.18 (образец 2) и 14.35 Å (образец 3). Согласно банку порошковых данных PDF-2, образец 2 содержит две основные фазы: флогопит $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ и вермикулит состава $\text{Mg}_x(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а образец 3 – вермикулит состава $(\text{Mg}_{2.36}\text{Fe}_{0.48}\text{Al}_{0.16})(\text{Al}_{1.28}\text{Si}_{2.72})\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{4.32}\text{MgO}_{0.32}$. Разный фазовый состав образцов 2 и 3 отражается также и в их ИК-спектрах поглощения (рис. 4, кривые а, в): образец 2, в отличие от образца 3, характеризуется более слабыми полосами поглощения в области валентных (3200 – 3600 см⁻¹) и деформационных (1670 см⁻¹) колебаний ОН-групп, более узкими полосами в области валентных и деформационных колебаний силоксановых связей Si–O–Si(M) (1004 и 457 см⁻¹), характерных для силикатов. (Отметим, что в работе [4] вместо ИК-спектра вспученного ковдорского вермикулита ошибочно приведен спектр образца после его обработки кислотой.)

Природный вермикулит всегда неоднороден по составу и может быть загрязнен примесями, обладающими различной плотностью и твердостью, поэтому свойства вспученного

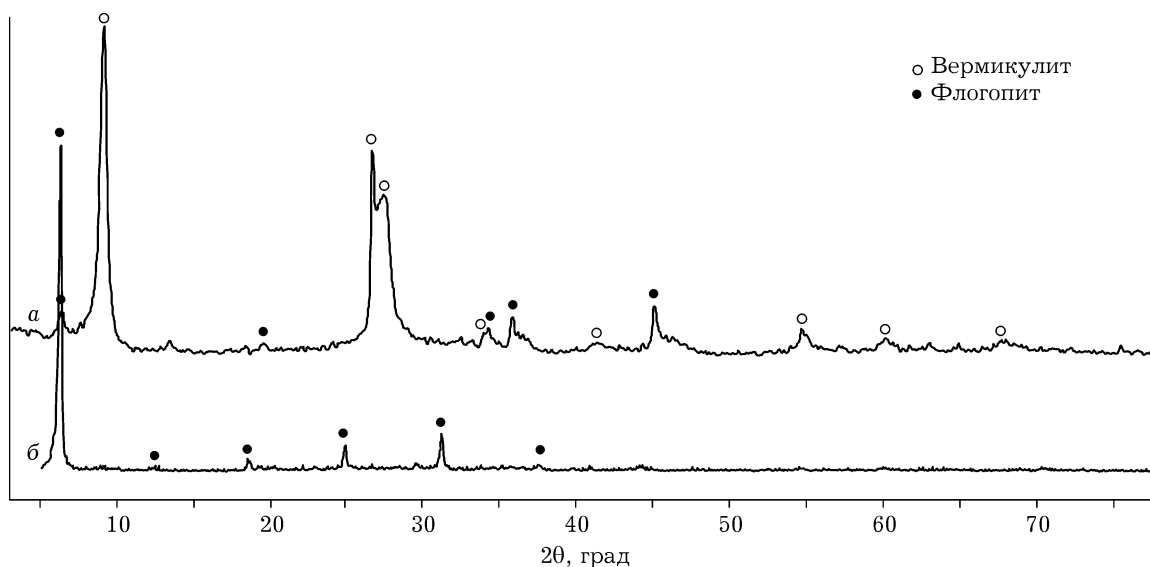


Рис. 3. Рентгенограммы вспученного вермикулита Кокшаровского (а) и Ковдорского (б) месторождений.

вермикулита будут зависеть от размера его частиц. Для выявления этой зависимости образцы вспученного вермикулита Кокшаровского и Ковдорского месторождений рассеивали на ситах, отбирали фракции размером менее 0.05 мм (образцы 2-005 и 3-005) и крупнее 0.25 мм (образцы 2-025 и 3-025). Элементный состав этих образцов, значения п.п.п. и рН водной вытяжки приведены в табл. 2. Видно, что образец 2 отличается значительно большим по сравнению с образцом 3 содержанием железа, калия, титана, наличием бария и меньшим – магния. Наблюдаются существенные отличия в химическом составе фракций, особенно для образца 3. Так, в крупной фракции (3-025) содержание алюминия, кремния и натрия в 1.3–1.5 раза выше, чем в мелкой (3-005), а содержание кальция – в 16 раз меньше. Соответственно, мелкая фракция (3-005) имеет намного более щелочное значение рН водной вытяжки, чем крупная.

ТАБЛИЦА 3

Фазовый состав образцов кокшаровского (2-005, 2-025) и ковдорского (3-005, 3-025) вспученного вермикулита после прокаливания при 1000 °С

Образцы	Фазовый состав
2-005	Флогопит $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Энстатит MgSiO_3
	Альбит $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
	Гематит Fe_2O_3
2-025	Флогопит $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Энстатит $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	Рибекит $\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
	Диопсид $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
3-005	Энстатит MgSiO_3
	Оливин $\text{Mg}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}(\text{SiO}_4)$
	Барбьерит $2\text{AlNaSi}_3\text{O}_8/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2$
3-025	Энстатит $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$
	Оливин $\text{Mg}_{1.784}\text{Fe}_{0.216}\text{SiO}_4$

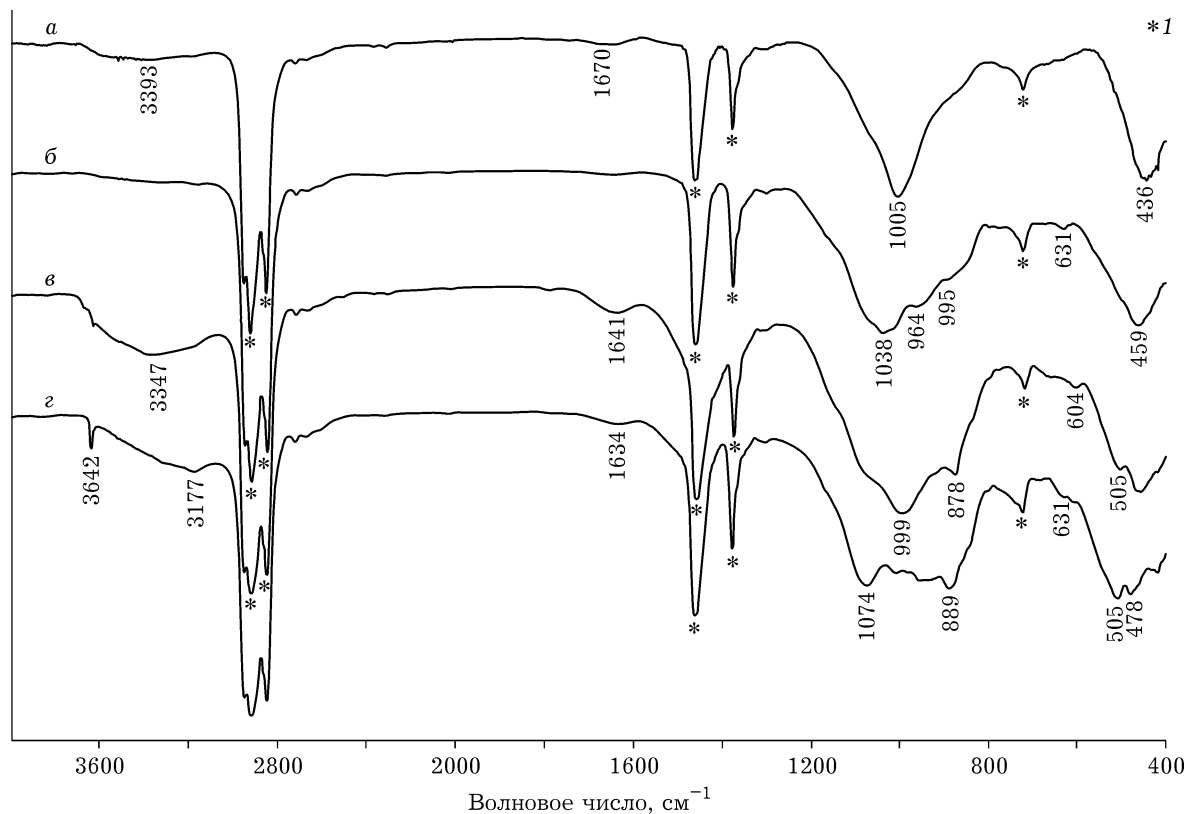


Рис. 4. ИК-спектры образцов (фракция <0.05 мм) вспученного вермикулита Кокшаровского (а, б) и Ковдорского (в, г) месторождения: а, в – исходный, б, г – после обжига при 1000 °С. I – полосы поглощения вазелинового масла.

ТАБЛИЦА 4

Характеристики поверхности образцов кокшаровского (2-005, 2-025) и ковдорского (3-005, 3-025) вспученного вермикулита

Образцы	$S_{уд}$, м ² /г	d , нм	V , см ³ /г
2-005	8.94	2.98	0.0470
2-025	8.07	2.97	0.0369
3-005	3.14	3.15	0.0196
3-025	8.14	5.34	0.0374

Примечание. $S_{уд}$ – удельная поверхность, d – диаметр пор, V – удельный объем пор.

После прокаливания при 1000 °С рентгенограммы образцов 2 и 3 усложняются, так как продукты представляют собой смесь фаз, преимущественно силикатов магния (табл. 3), идентифицированных по банку порошковых данных PDF-2. Происходящая при высокой температуре кристаллизация образцов отражается и в изменении ИК-спектров в длинноволновой области 400–1200 см⁻¹ (см. рис. 4, кривые б, г). В ИК-спектре образца 2 исчезают полосы поглощения, отвечающие гидроксильным группам, в отличие от образца 3, в спектре которого присутствуют полосы с максимумами при 3177 и 1634 см⁻¹. Вероятно, это связано с большей гигроскопичностью образца 3, обусловленной высоким содержанием кальция. Известно, что оксид кальция на воздухе сорбирует воду с образованием гидро-

ксида Ca(OH)₂, наличие которого подтверждается появлением полосы поглощения в области 3641 см⁻¹ (см. рис. 4, кривая г), отвечающей валентным колебаниям ОН-группы.

Характеристики поверхности разных фракций образцов 2 и 3, исследованные по адсорбции азота (табл. 4), показывают, что мелкая фракция ковдорского вермикулита (3-005) имеет минимальные значения удельной поверхности, диаметра и объема пор, тогда как для кокшаровского вермикулита, напротив, параметры мелкой фракции (2-005) превышают данные для крупной фракции (2-025).

Высокое содержание железа в образцах вспученного вермикулита Кокшаровского месторождения (16.60–17.15 %, см. табл. 2) определяет интерес к его магнитным свойствам. Исследование полевой зависимости намагниченности показало, что в диапазоне температур 3–300 К образец 2 проявляет типично парамагнитные свойства, величина коэрцитивной силы составляет 50–66 Э (рис. 5). После прокаливания на рентгенограмме образца 2-005 появляются рефлексы гематита Fe₂O₃ (см. табл. 3), следовательно, можно предположить, что во вспученном вермикулите железо находится в виде разрозненных немагнитных оксидных центров, аналогично [14], расположенных между алюмосиликатными слоями. Под действием высокой температуры происходит их кристаллизация и образование фазы гематита.

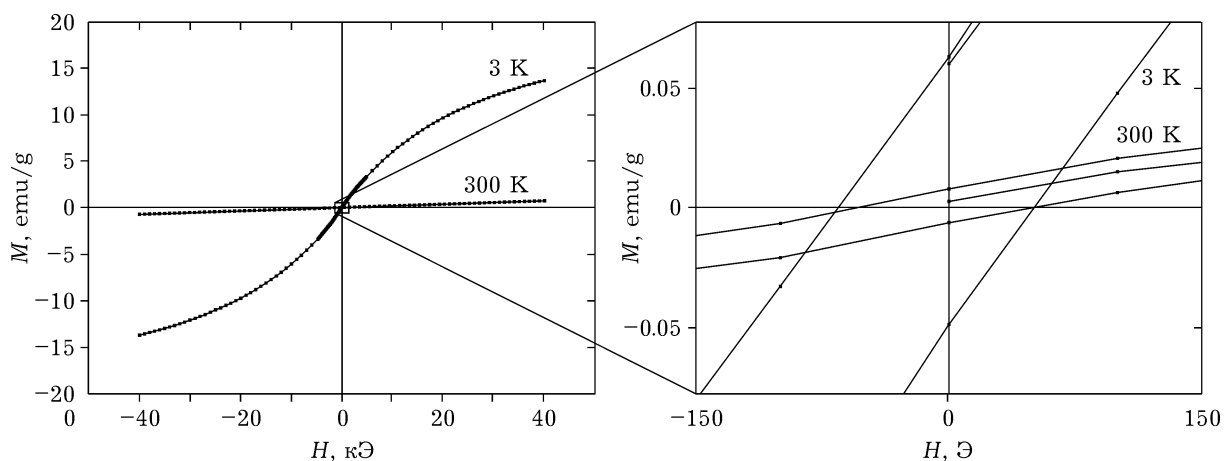


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности вспученного вермикулита (образец 2) Кокшаровского месторождения при температурах 3 и 300 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы химический и фазовый состав минерала, концентрата и вспученного вермикулита Кокшаровского месторождения Приморского края. Обнаружено наличие в минерале азота. Проведен сравнительный анализ фракционированных образцов вспученного вермикулита Кокшаровского и Ковдорского месторождений. Их разное происхождение определяет различия в морфологии частиц, характеристиках поверхности (удельная поверхность, диаметр и удельный объем пор), элементном и фазовом составе. Установлено, что вспученный вермикулит Кокшаровского месторождения является типичным парамагнетиком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Нижегородов А. И. Вермикулит и вермикулитовые технологии: исследования, производство, применение. Иркутск: Бизнес-Строй, 2008. 96 с.
- 2 Афанасьева Р. Ф., Каменская К. М., Козлова Т. К. // Сб.: "Геология, свойства и применение вермикулита". М.: Наука, 1967. С. 137–142.
- 3 Кольцов А. И. Безобжиговые теплоизоляционные изделия из вермикулита: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2005. 18 с.
- 4 Шапкин Н. П., Майоров В. И., Леонтьев Л. Б., Шкура-тов А. Л., Шапкина В. Я., Хальченко И. Г. // Коллоид журн. 2014. Т. 76, № 6. С. 708–804.
- 5 Дубенецкий К. Н., Пожнин А. П. Вермикулит. Свойства, технология и применение в строительстве. Л.: Стройиздат, 1971. 176 с.
- 6 Львова И. А. К вопросу о генезисе Потанинского месторождения вермикулита: Тр. ВСЕГЕИ. 147. 1969. С. 165–190.
- 7 Макбузов А. С. Вермикулит Каратас-Алтынтасского месторождения (Западный Казахстан) и его применение в производстве аэрированных легких бетонов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2009. 24 с.
- 8 Васильевская Н. Г., Енджиевская И. Г., Слакова О. В., Баранова Г. П. // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. Vol. 3, No. 5. P. 294–300.
- 9 Земнухов В. А. Отчет о результатах разведочных работ, проведенных ЗАО "Алюмосиликат" в 2006–2009 гг. на вермикулитовых залежах участков Калугина и Гарнизонном Кокшаровского месторождения с подсчетом запасов по состоянию на 1 января 2009 г. Фонды Роснедра.
- 10 Земнухов В. А. Новые данные о Кокшаровском вермикулитовом месторождении. Владивосток. Геолфонды. 2013.
- 11 Гордиенко П. С., Ярусова С. Б., Буланова С. Б., Шабалин И. А., Курявый В. Г. // Хим. технол. 2013. Т. 14, № 3. С. 185–192.
- 12 Геологический словарь. В двух томах. Т. 1. М.: Недра, 1973. 486 с.
- 13 Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.
- 14 Панасенко А. Е., Ткаченко И. А., Квач А. А., Земнухова Л. А. // Журн. неорг. химии. 2017. Т. 62, № 7. С. 972–976.