

Основные типы и условия формирования каолинитов из глин осадочного чехла Воронежской антеклизы

©2023 А. В. Крайнов[✉], А. Д. Савко

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл. 1, 394018 Воронеж, Российская Федерация*

Аннотация

Введение: Каолинит является основным минералом огнеупорных и тугоплавких керамических глин, ценного и одновременно дефицитного сырья. Кроме того, этот минерал входит в состав полиминеральных глин в качестве одного из компонентов. В осадочном чехле Воронежской антеклизы (ВА) глины разновозрастных отложений отличаются по условиям образования, вещественному составу и качеству. Поэтому основной целью настоящей статьи было установление распространения и генезиса этого минерала в глинах осадочного чехла ВА для прогноза их месторождений в качестве керамического сырья на территории этой структуры.

Методика: При изучении каолинитов использован комплекс методик. Были проведены полевые исследования, камеральные построения фациальных карт и разрезов, лабораторные и технологические испытания. В процессе проведения работ задокументирован и опробован керн более 50 скважин, описаны и опробованы породы свыше 90 точек наблюдений (обнажения и карьеры) в пределах Воронежской, Курской, Липецкой, Орловской областей. Подготовлены пробы, с помощью прецизионных методов (дифрактометрический и электронно-микроскопический) изучен минеральный и химический составы глин около 200-х образцов.

Результаты и обсуждение. Установлено, что каолинитовые глины приурочены к отложениям мамонской толщи верхнего девона, аптского яруса нижнего мела, свитам: киевской эоцена, берекской олигоцена, шапкинской миоцена и усманской плиоцена. Выделено шесть генетических типов каолинитовых глин: первичные каолины коры выветривания (КВ); вторичные каолины; сухарные глины типа «флинт-клей»; озерно-болотные огнеупорные; лагунно-морские тугоплавкие; прибрежно-морские полиминеральные керамические, преимущественно легкоплавкие, глины. Первичные каолины формировались при выветривании пород кристаллического фундамента и в последующем были размыты. Вторичные каолины образовались в мамонское время позднего девона при размыве КВ. Формирование раннекаменноугольных глин типа «флинт-клей» в озерных водоемах связано с синхронным выветриванием в источниках сноса. Оттуда с подземными поверхностными водами поступали растворенные компоненты, из которых Al и Si в виде каолинита выпадали в осадок. В раннем мелу и неогене на аллювиальных равнинах в верховых болотах с восстановительно-кислой средой полиминеральные глинистые осадки подвергались процессам «проточного диагенеза» с образованием огнеупорных каолинитовых глин. Глины лагунно-морского генезиса формировались в аптском веке и имеют иллит-каолинитовый состав. Они унаследовали свой состав от пород источников сноса и представляют собой тугоплавкие разности. И, наконец, мелководно-морские глины формировались в палеогене, имеют каолинит-монтмориллонит-иллитовый состав и относятся к низкосортному легкоплавкому сырью. Эти условия не благоприятны для накопления каолинита, в результате чего были сформированы низкосортные керамические глины.



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Крайнов Алексей Владимирович, e-mail: aleksey_vsuo_geo@mail.ru

Выводы: Наиболее важными для наращивания минерально-сырьевой базы керамического сырья являются вторичные каолины, озерно-болотные огнеупорные и лагунно-морские тугоплавкие глины.

Ключевые слова: каолинит, иллит, монтмориллонит, керамические глины, Воронежская антеклизы.

Для цитирования: Крайнов А. В., Савко А. Д. Основные типы и условия формирования каолинитов из глин осадочного чехла Воронежской антеклизы // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология.* 2023. № 4. С. 18–27. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2023/4/18-27>

Введение

Каолинит является основным минералом огнеупорных и тугоплавких керамических глин, ценного и одновременно дефицитного сырья. Кроме того, этот минерал входит в состав полиминеральных глин в качестве одного из компонентов. В осадочном чехле Воронежской антеклизы (ВА) глины разновозрастных отложений отличаются по условиям образования, вещественному составу и качеству. Поэтому основной целью настоящей статьи было установление распространения и генезиса этого минерала в глинах ВА для прогноза их месторождений в качестве керамического сырья на территории этой структуры.

Каолинитовые глины применяются для изготовления огнеупорных, санитарно-фаянсовых изделий, электротехнического фарфора, керамической плитки, черепицы, лицевого терракотового кирпича. Каолины используются для изготовления кислотостойких огнеупоров, огнеупорного кирпича, шамотных изделий,

фаянса, строительной керамики, белого кирпича. Применяются они при производстве мыла, резины, в парфюмерии, для отбеливания бумаги.

Сырьевая база Российской Федерации практически полностью покрывает внутренние потребности в глине общестроительного назначения, однако, в сегменте более качественных каолинитовых глин ярко выражена зависимость от импортного сырья. Поэтому вопрос наращивания минерально-сырьевой базы данного вида сырья актуален.

На территории Воронежской антеклизы разведанные месторождения керамических глин связаны с отложениями апта и кайнозоя, вторичных каолинов – с мамонской толщей верхнего девона (рис. 1). Важным свойством керамических глин является показатель огнеупорности. По нему они делятся на огнеупорные, тугоплавкие и легкоплавкие. Их состав определен условиями формирования, рассматриваемыми в настоящей статье.

Стратиграфический уровень [Stratigraphy]	Месторождения [Deposits]	Генезис [Genesis]	Товарная продукция [Commercial products]	Промышленная освоенность [Industrial development]	
Кайнозойский	Усманский (плиоцен) [Usmanian (Pliocene)]	Байгоровское [Baigora]	Озерно-болотные [Limno]	Производство грубой керамики [Production of low-grade ceramics]	
	Шапкинский (миоцен) [Shapkinsky (Miocene)]	Краснояржское [Krasnoyaruzhskoye]	Озерно-болотные [Limno]	Глины для керамических изделий [Clays for ceramic products]	Не распределенный фонд [Not a distributed fund]
	Берекский (олигоцен-миоцен) [Berek (Oligocene-Miocene)]	Шрамовское [Shramovskoye]	Мелководно-морские [Sublitoral]	Производство грубой керамики [Production of low-grade ceramics]	Не распределенный фонд [Not a distributed fund]
	Киевский (эоцен) [Kievsky (Eocene)]	Сергиевское [Sergievskoye] Горшеченское [Gorshchennoye]		Производство грубой керамики [Production of low-grade ceramics]	
Аптский (K ₁) [Apt]	Латненское [Latnoe]	Озерно-болотные [Limno]	Огнеупорные глины для металлургии [Refractory clays for metallurgy]	Sibelco Group	
	Лукошкинское [Lukoshkino]	Лагунно-морские [lagoon]	Глины для керамических изделий [Clays for ceramic products]	ЗАО «Лукошкинский карьер» [Lukoshkinsky Quarry CJSC]	
	Чибисовское [Chibisovka]			ООО «Недра-Керамика» [Nedra-Ceramics LLC]	
Девонский (D _{3mm}) [Devon]	Большая Карповка [Bolshaya Karpovka]	Озерно-болотные [Limno]	Каолин [Kaolin]	ООО «Пластимпульс» [Plastimpulse LLC]	
	Малоархангельское [Maloarkhangel'sk]			ОАО «КМГГрупп» [JSC "KMGGROUP"]	
	Козынка [Kozynka]			Разведано, поставлено на баланс в ГКЗ [Explored, put on balance in the SCR]	

Рис. 1. Месторождения керамических глин Воронежской антеклизы.
[Fig. 1. Deposits of ceramic clays of the Voronezh anteclise.]

Методика и объемы работ

Решение задач по выявлению генезиса керамических глин определило использование комплекса методик. Их можно разделить на четыре группы. Первая включает методы проведения полевых исследований с отбором фактического материала, вторая – построение фациальных карт и разрезов. Третья группа методов использовалась для исследования вещественного состава глин, четвертая – для изучения технологических свойств глин. Сбор фактического материала

производился путем выполнения поисковых маршрутов, бурения скважин с опробованием. При описании пород особое внимание отводилось текстурно-структурным особенностям.

При камеральных исследованиях проводилось составление фациальных карт. Составление фациальных карт состоит из нескольких этапов. На первом этапе строились сопоставительные колонки, на которые выносились фациальные признаки пород: структурно-текстурные, минералогические остатки флоры и фауны и т.д. Следующий этап заключается в построении фациальных разрезов. На них выносятся границы фациальных обстановок и литологические типы пород данных обстановок. Индекс литологического типа характеризует условия формирования осадков: I – глубоководноморские (на изученной территории не выделяются), II – мелководноморские, III – прибрежно-морские, IV – переходные (лагунно морские), V – континентальные. Огромное влияние на формирование тех или иных фаций оказывает гидродинамический режим, обозначаемый буквами. Литологический состав пород на сопоставительных колонках, разрезах и картах показан соответствующим знаком.

При определении генетических типов глин использовался ряд аналитических методов. Главные из них: гранулометрический (устанавливалась засоренность глинистых пород), рентгеноструктурный (определение минерального состава), химический (определение сортов глин по содержанию Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3), электронномикроскопический (определения морфологии глинистых частиц) анализы.

В процессе проведения работ задокументирован и опробован керн более 50 скважин, описаны и опробованы породы свыше 90 точек наблюдений (обнажения и карьеры) в пределах Воронежской, Курской, Липецкой, Орловской областей. Подготовлены пробы, с помощью прецизионных методов (дифрактометрический и электронно-микроскопический) изучен минеральный и химический составы глин около 200-х образцов. При проведении технологических испытаний особое внимание уделялось показателям огнеупорности и интервалу спекаемости. Дополнительно изучались пластичность, степень белизны, цвет черепка после обжига, водопоглощение, связанность, прочностные характеристики.

Обсуждение результатов

В фанерозое на территории ВА неоднократно отмечаются континентальные перерывы, когда формировались каолиновые КВ, при размыве которых в различ-

ных фациальных условиях образовались каолинитсодержащие глины и их месторождения.

Процессы выветривания, приводящие к масштабной гипергенной дифференциации вещества, происходили в течении всей геологической истории Земли. В неогее (рифей и фанерозой) на территории ВА неоднократно доминировали процессы планации и корообразования [1, 2]. В рифее они проявились в допозднерифейское и предвендское время [3, 4] (рис. 2). В коррелятных КВ отложениях широко представлены «зрелые» породы, к которым относятся и каолинитовые глины (рис. 3).

Таким образом, в истории ВА выделено восемь этапов каолиниитообразования (рис. 4), имеющих разную перспективность для нахождения месторождений каолинитовых глин: 1 – доверхнерифейский; 2 – раннепалеозойский; 3 – позднеэйфельско-раннефранский; 4 – позднефранско-фаменский; 5 – раннекаменноугольный; 6 – раннемезозойский; 7 – раннемеловой (аптский); 8 – палеоген-неогеновый. Как было показано ранее (см. рис. 4), в пределах ВА можно выделить 6 генетических типов каолинитовых глин:

1. *Первичные каолины*, связанные с КВ по породам кристаллического фундамента до позднедевонского возраста;

2. *Вторичные каолины*, связанные с ближним переносом вещества КВ по породам кристаллического фундамента (позднедевонские отложения мамонской песчано-каолиновой толщи);

3. Глины типа «*флинт-клей*» раннекаменноугольного возраста;

4. *Озерно-болотные огнеупорные* глины латненского типа аптского возраста;

5. *Лагунно-морские тугоплавкие* глины лукошкинского типа аптского возраста;

6. *Морские полиминеральные керамические*, преимущественно *легкоплавкие*, глины кайнозоя.

Условия образования каолинитовых глин определяют вещественный состав, технологические свойства, а также возможность открытия новых месторождений для наращивания минерально-сырьевой базы керамических глин и каолинов.

Первичные каолины связаны с тремя этапами корообразования: доверхнерифейским, раннепалеозойским и позднеэйфельско-раннефранским. В связи с тем, что КВ были в последующие этапы размывы и сохранились спорадически, вероятность обнаружения месторождений первичных каолинов отсутствует.

Вторичные каолины мамонской песчано-каолиновой толщи (ПКТ) образовались преимущественно за счет размыва КВ на распространенных южнее кристаллических породах докембрия. Здесь глины имеют преимущественно иллит-каолинитовый состав с весомым преобладанием последнего минерала (до 99.5 %). Такой состав определяет возможность использования вторичных каолинов ПКТ в качестве сырья для высококачественных огнеупорных изделий. Примером месторождений вторичных каолинов в пределах ВА является **Козынка**. Его площадь имеет сложную форму вытянутого многоугольника: длиной 3.0–3.3 км с севера-

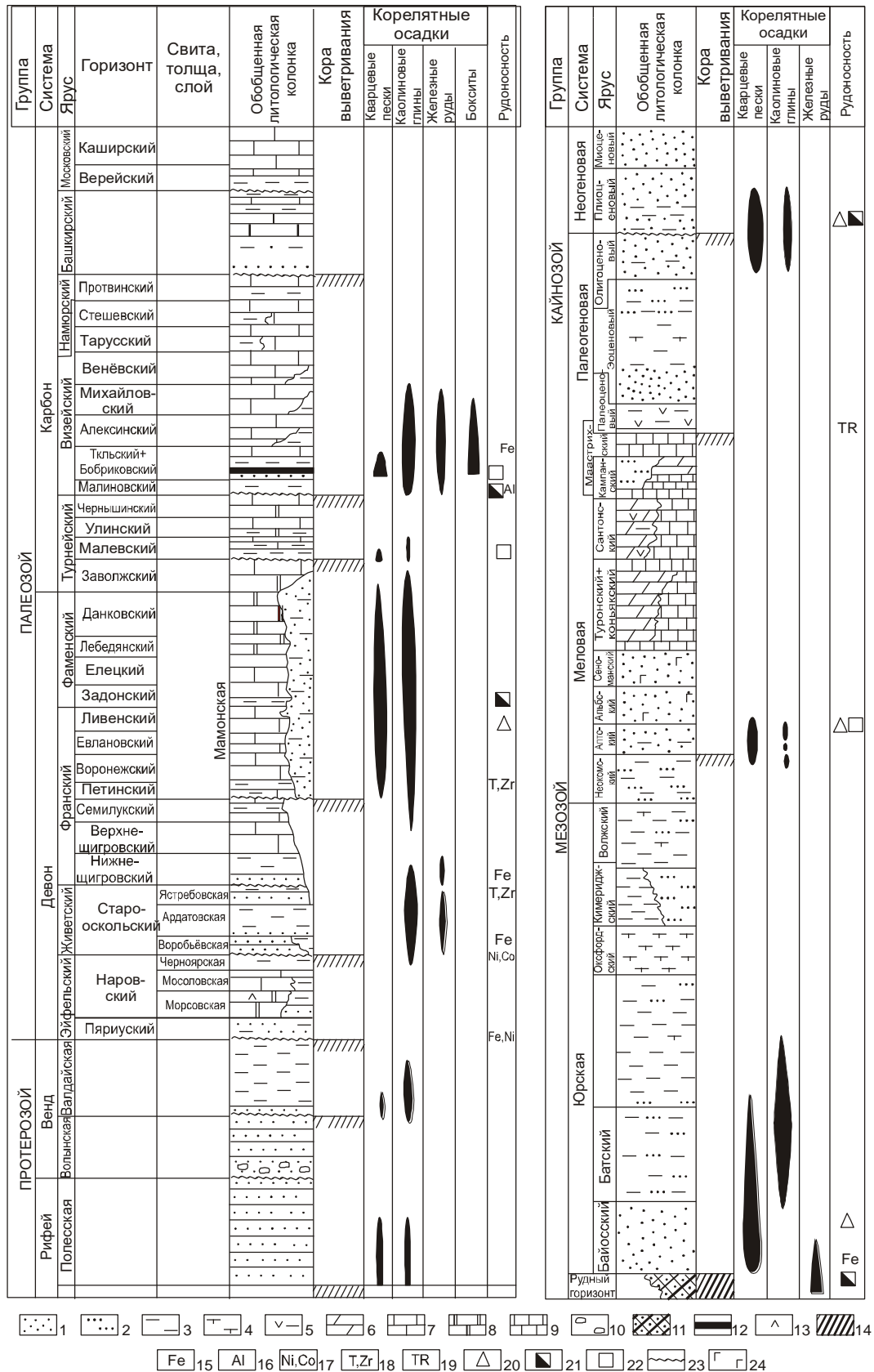


Рис. 2. Эпохи корообразования в фанерозе Воронежской антеклизы по [3]: 1 – пески; 2 – алевроиты; 3 – глины; 4 – карбонатные глины; 5 – опоковидные глины; 6 – мергели; 7 – известняки; 8 – доломиты; 9 – мел писчий; 10 – глауконит; 11 – железные руды; 12 – угли; 13 – гипс; 14 – эпохи корообразования. 15–24 – полезные ископаемые, в т.ч.: 15 – железные руды; 16 – бокситы; 17 – кобальт-никелевые руды; 18 – титан-циркониевые россыши; 19 – редкие и рассеянные элементы; 20 – строительные пески; 21 – каолины; 22 – огнеупорные глины; 23 – перерывы в осадконакоплении; 24 – глауконит.

[Fig. 2. Epochs of crust formation in the Phanerozoic in Voronezh anteclise according to [3]: (1) – sands; (2) – silts; (3) – clay; (4) – carbonate clays; (5) – opoka-like clays; (6) – marls; (7) – limestones; (8) – dolomites; (9) – writing chalk; (10) – glauconite; (11) – iron ores; (12) – coals; (13) – gypsum; (14) – era of crust formation. (15–24) – minerals, including: (15) – iron ores; (16) – bauxite; (17) – cobalt-nickel ores; (18) – titanium-zirconium placers; (19) – rare and dispersed elements; (20) – construction sands; (21) – kaolins; (22) – fire-resistant clays; (23) – breaks in sedimentation; (24) – glauconite.

Translation of symbols from the map: Грунна: палеозой, протерозой – Group: Palaeozoic, Proterozoic; Система: рифей, венд, девон, карбон – System: Riphean, Vendian, Devonian, Carbonic; Ярус: полесская, волынская, валдайская, эйфельский, живетский, франский, фаменский, турнейский, визейский, намюрский, бакирский, московский – Stage: Polesye, Volhynian, Valday, Eifelian, Givetian, Frasnian, Famennian, Tournaisian, Visean, Namurian, Baskirian, Moscovian; Горизонт: пярнуский, наровский, старооскольский, нижнецигровский, верхнецигровский, семилукский, петинский, воронежский, евлановский, ливенский, задонский, елецкий, лебедянский, данковский, заволжский, малевский, улинский, чернышинский, малиновский, тульский+бобриковский, алексинский, михайловский, веневский, тарусский, стешевский, протвинский, верейский, каширский – Horizon: Pernau, Narova, Starooskolsky, Nizhneschigrovsky, Verkhneschigrovsky, Semiluki, Petino, Voronezh, Evlanovo, Livny, Zadonsk, Elets, Lebedyan, Dankov, Zavolzhsky, Malevsky, Ulinsky, Chernyshkhinsky, Malinovsky, Tula + Bobrikovian, Aliksinsky, Mikhailovsky, Venyov, Tarusa, Steshevo, Protvino, Vereiskian, Kashirskian; Свита, толща, слой: морсовская, мосоловская, черноморская, воробьевская, ардатовская, ястребовская, мамонская – Formation, strata, layer: Morsov, Mosolov, Chernomor, Vorobiev, Ardatov, Yastrebov, Mamon; Обобщенная литологическая колонка – Generalised lithological column; Кора выветривания – Weathering crust; Коррелятные осадки – Correlative sediments; Кварцевые пески – Quartz sands; Каолиновые глины – Kaolin clays; Железные руды – Iron ores; Бокситы – Bauxites; Рудность – Presence of ore; Грунна: мезозой, кайнозой – Group: Mesozoic, Cenozoic; Система: юрская, меловая, палеогеновая, неогеновая – System: Jurassic, Cretaceous, Paleogene, Neogene; Рудный горизонт – Ore horizon; Ярус: байосский, батский, оксфордский, кимериджский, волжский, неокомский, альбский, сеноманский, туронский+коньякский, сантонский, маастрихский, кампанский, палеоценовый, олигоценовый, плиоценовый, миоценовый – Stage: Bajocian, Bathonian, Oxfordian, Kimmeridgian, Volgian, Neocomian, Albian, Cenomanian, Turonian+ Coniacian, Santonian, Maastrichtian, Campanian, Paleocene, Oligocene, Pliocene, Miocene.]

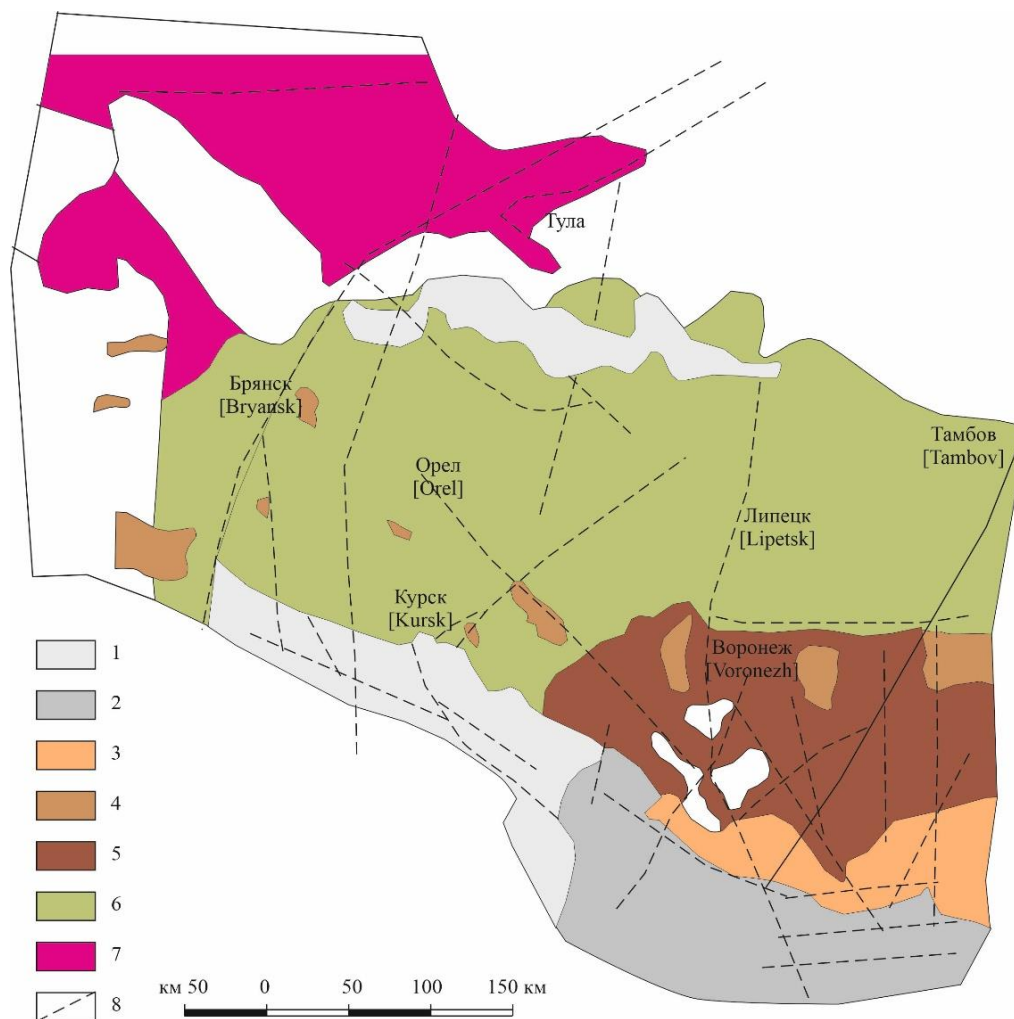


Рис. 3. Схема распространения домезозойских КВ Воронежской антеклизы [по 5]: 1–7 коры выветривания: 1 – визейская; 2 – турнейская; 3 – позднефранская; 4 – раннефранская; 5 – позднейфельская-раннеживетская; 6 – раннепалеозойская; 7 – доверхнерифейская; 8 – разломы.

[Fig. 3. Scheme of distribution of pre-Mesozoic WC of the Voronezh anteclise [after 5]: 1–7 weathering crust: (1) – Visean; (2) – Tournaisian; (3) – Late Frasnian; (4) – Early Frasnian; (5) – Late Eifelian-Early Givetian; (6) – Early Paleozoic; (7) – pre-Upper Riphean; (8) – faults.]

	The source of the substance			The source of the substance			The source of the substance		
The stage of kaolinite education	Pre-Riphean	Early Paleozoic	Late Eiffel – Early Fran	The Late Fran – Famen	Early Carbon	Early Mesozoic	Aptian	Paleogene–Neogene	
The dominant process of kaolinite formation	Weathering crusts by rocks of the crystalline basement	Weathering crusts by rocks of the crystalline basement	Weathering crusts by rocks of the crystalline basement+ erosion of previously formed weathering crusts	Sedimentation in continental facies	Weathering crusts by rocks of the crystalline basement+ erosion of previously formed weathering crusts	Weathering crusts by sedimentary rocks	Sedimentation in lake-marsh and lagoon-marine facies	Sedimentation in marine facies in the Paleogene and continental facies in the Neogene	
Distribution	Northwest Voronezh anticline (VA)	North and Northeast VA	Southeast and East VA	Southeast and East VA	South and Southwest VA	Southwest VA	The central and northwestern part VA	The central and southwestern part VA	
Features	The weathering crusts were eroded only preserved their roots are in linear zones	The climate was changing from humid to arid. The weathering crust was eroded over a significant part	2 stages of weathering Stage 1 – on granitoids, shales, basites and hyperbasites the crystal foundation Stage 2 – kaolinite weathering crust by granitoids of shales	Formation of the Mamon layer due to erosion and re-deposition of Early Paleozoic and Devonian weathering crusts in the south of the Voronezh Anticline	The formation of kaolinite-bearing straits associated with the ancient relief. 1. The alevritewathering crust is developed on positive forms 2. In negative conditions in lake-marsh conditions, dry clays of the flint-glue type were formed	At the base of the deposits of the Balthian Stage, kaolincloys are developed, tending to erosion valleys. They are silty and baked. Kaolinite clays are replaced by polyminerals	In the lake-marsh facies of the elevated alluvial plain, the "maturation" of the substance as a result of low diagenesis played a significant role. The clays of the lagoon-marine facies inherited their composition from the demolition site	Paleogene clays were formed in marine pools, while Neogene clays were formed in alluvial plains. The Lower Miocene clays tended to the coastal plain, while the Lower Pliocene clays ended to the intercontinental plain.	
Thickness of kaolinite-bearing rocks	–	20–100 m	10 m	1–200 m	15 m	1–10 m	< 15 m	1–10 m	
Prospects for the identification of mineral resources	No	No	No	Secondary kaolins, quartz sands, sand-kaolin	They may be of interest in hydro-borehole production	No	Refractory clays	Fusible clays	

Рис. 4. Этапность каолинитонакопления Воронежской антеклизы. [Fig. 4. Stages of kaolinite accumulation in the Voronezh anteclise.]

северо-запада на юг-юго-восток и шириной 0.7–1.0 км с запада-юго-запада на восток-северо-восток.

ПКТ месторождения Козынка представлена переслаиванием кварцевых разнозернистых каолинистых песков и каолинитовых, в различной степени алевритистых, запесоченных ожелезненных глин. Подчиненное значение в разрезе занимают каолинистые алевриты и песчаники с кварцево-глинистым цементом. Пески обычно плохо сортированы, от тонких до грубых, с включениями гравия и гальки кварца. Они относятся к аллювиальным русловым или нерасчлененным делювиально-пролювиальным и аллювиальным образованиям.

Характер внутреннего строения тел полезных ископаемых, распределение в них основных и попутных компонентов, а также вредных примесей, оценены на участке Козынка с учетом неоднородного песчано-глинистого сложения полезной толщи. Выделено 7 продуктивных горизонтов, слагающих разрез мамонской толщи, I – кварцевые пески, III, V и VII – кварцевые каолинитсодержащие пески; II, IV, VI – горизонты каолинов [5].

Глины приурочены к пролювиальным, озерно-болотным или аллювиальным пойменно-старичным фациям. В нижней части разреза они пролювиальные пестро-цветные, залегающие выше разности озерно-болотные серые, темно-серые, сильно гумусированные, алевритистые, жирные мамонской, с раковистым изломом, с автохтонными растительными остатками, часто углефицированными и пиритизированными. В них отмечаются неясная волнистая текстура и пятнистая окраска, обусловленная неравномерным распределением гумуса. Пойменно-старичные глины светло-серые до серых, алевритистые, в разной степени запесоченные, жирные на ощупь, с раковистым изломом, редкими аллохтонными УРО и присыпками светло-серого песка по плоскостям напластования. Содержат прослойки мелкозернистых песков мощностью от 0.2–0.5

до 20–30 см.

Слои каолинов отличаются неоднородным качеством минерального сырья. Два верхних горизонта (IV, VI) близки по внутреннему строению и качеству полезного ископаемого. Это каолины светло-серые до серых, с раковистым изломом, от слабо алевритистых до алевритовых, в различной степени запесоченные, иногда с прослоями песка и редкими растительными остатками. Средневзвешенное значение выхода обогащенного каолина (фракция < 63 мкм) по блокам (C₁–IV, C₂–IV, C₁–VI, C₂–VI) достаточно выдержано – 80.41–81.37 %. Средневзвешенное содержание оксидов по этим блокам, определяющих керамические свойства каолина, тоже слабо изменяется: Al₂O₃ – 31.81–32.44 %; Fe₂O₃ – 1.57–2.15 %; TiO₂ – 1.42–1.45 %.

По классификации сырья для керамической промышленности глины относятся к группам основных, огнеупорных со средним содержанием красящих оксидов; низко- и среднесперсных, умереннопластичных, высокотемпературного спекания, сильно спекающихся. По техническим условиям они соответствуют различным маркам огнеупорных глин Латненского месторождения. Вмещающие кварцевые пески являются ценным стекольным, формовочным и строительным (песчано-гравийные смеси) попутно добываемым сырьём. Технологическими испытаниями определена пригодность каолинов как огнеупорного и тугоплавкого минерального сырья для керамических изделий различного назначения. Общие авторские запасы каолинов по категориям C₁+C₂ – 10155, по P₁ – 8634 тыс. т, песков по C₁+C₂ – 20755, по P₁ – 37012 тыс. т.

Глины типа «флинт-клей» связаны с раннекаменноугольным этапом корообразования, следы которого отмечены на юге Воронежской антеклизы. Распространение различных типов КВ тесно связано с древним рельефом [6]. На положительных формах рельефа, сложенных железистыми кварцитами и переслаивающимися с ними сланцами, отмечается латеритный

профиль. В отрицательных формах рельефа, в непосредственной близости от площадей развития латеритных КВ, формировались озерно-болотные глины с прослоями бурых углей. Среди них встречаются линзы сухарных глин типа флинт-клей, и они являются огнеупорными. В настоящее время эти глины не имеют практического значения из-за большой глубины залегания. Но при развитии и усовершенствовании технологии гидроскважинной добычи минерального сырья они смогут представлять интерес.

Озерно-болотные *огнеупорные глины Латненского типа* и лагунно-морские *тугоплавкие глины Лукошкского типа* формировались преимущественно за счет размыва отложений мамонско песчанно-каолиновой толщи, но разные фациальные условия их образования определяют разный вещественный состав. *Огнеупорные* глины аптского возраста имеют преимущественно монтмориллонит-каолиновый состав [7–10], а *тугоплавкие* – иллит-каолиновый [11–12]. В огнеупорных глинах установлены как терригенный, так и аутигенный каолиниты, в тугоплавких – только первая разновидность этого минерала. Это свидетельствует о том, что значительную роль в пределах озерно-болотных фаций возвышенной аллювиальной равнины играло «дозревание» вещества в результате промывного диагенеза в условиях теплого гумидного климата при наличии значительного количества органики. Это привело к каолинизации иллита и монтмориллонита в результате трансформационных и синтетических процессов, появлению гиббсита. Иллит-каолиновый состав глин лагунно-морской зоны унаследован от размываемых образований источников сноса – мамонской ПКТ.

Помимо хорошо изученного Латненского месторождения, примером озерно-болотных глин, сформировавшихся под влиянием процессов проточного диагенеза, может служить Байгоровское месторождение. Его полезную толщу слагает значительное количество каолинита (37.5–72.5 %) и монтмориллонита щелочно-земельного типа (25.0–47.5 %) при малом содержании иллита (0–10%) [13–14]. Такой состав свидетельствует о переработке глин процессами «проточного диагенеза» в условиях раннеплиоценовой аллювиальной равнины, хотя и в значительно меньшей степени, чем для таковой аптского возраста.

Морские полиминеральные керамические, преимущественно легкоплавкие, глины формировались в мелководно-морских фациях за счет более древних каолинитсодержащих отложений. Мелководно-морские фации неблагоприятны для формирования керамических глин, так как каолинит – главный минерал, определяющий их свойства, не устойчив в щелочной морской среде. Поэтому эти глины наименее перспективные из рассматриваемых для выявления в них месторождений керамического сырья. Тем не менее, с морскими фациями связаны месторождения низкосортных керамических глин палеогенового возраста (киевская свита эоцена и берекская свита олигоцена-миоцена).

Глины киевской свиты имеют преимущественно иллит-монтмориллонитовый состав и перспективны на

бентонитовое сырье. О глинах, имеющих повышенное содержание каолинита и которые могут рассматриваться в качестве керамических, имеются крайне скудные сведения [15, 16]. Они развиты в верхних частях разрезов киевской свиты (верхнекиевская подсвита) и приурочены к мелководно-морским образованиям, тяготеющим к районам выклинивания рассматриваемых образований и источникам сноса. Геология и вещественный состав верхнекиевских глин изучены на примере Сергиевского месторождения и Горшеченского проявления.

Глины коричневые, красно-коричневые, пестроцветные, среднепластичные (число пластичности 19.9–23.0 ед.), низко- и среднедисперсные (содержание частиц менее 0.001 мм – 35.9–41.9 %). По химическому составу глины кислые и полукислые: Al_2O_3 10.27–23.15 %, SiO_2 57.80–73.93 %; с высоким содержанием красящих оксидов: Fe_2O_3 – 3.55–5.65. Показатель огнеупорности – 1400–1480 °С. На дифрактограммах устанавливается каолинит-иллит монтмориллонитовый состав с преобладанием последнего минерала. При обжиге дают черепок светло-оранжевого и оранжевого цвета.

В берекское время при регрессии палеогенового бассейна в прибрежно-морской зоне мелководного бассейна образовались полиминеральные керамические глины Шрамовского месторождения. Источником сноса для них, помимо содержащих каолинит аптских и палеозойских пород, были палеогеновые, особенно киевские, отложения. По данным рентгеноструктурного анализа состав глин монтмориллонит-иллит-каолиновый.

Они серые, зеленовато-серые, желтовато-серые, желтоватые, темно-серые, состоят из каолинита, монтмориллонита и иллита, содержание которых меняются по площади. Каолинит преобладает в серых глинах, монтмориллонит – в зеленовато-серых. Темно-серые глины распространены на юге Воронежской области, они иллит-каолиновые с примесью монтмориллонита. Невысокие технологические свойства керамического сырья обусловлены значительным содержанием в нем монтмориллонита и иллита.

Заключение

Формирование каолиновых глин ВА связано с континентальными перерывами, формированием КВ и коррелятных с ними осадочных пород. В истории региона как положительной структуры это происходило неоднократно, но для образования месторождений указанных полезных ископаемых необходимы были благоприятные палеогеографические и тектонические условия. Они сложились в позднедевонское, визейское, батское, аптское, позднеэоценовое, олигоценовое, раннемиоценовое и раннеплиоценовое время.

Вместе с тем, фациальные обстановки формирования глин на каждом стратиграфическом уровне существенно различались, что сказалось на вещественном составе, технологических свойствах сырья и масштабах месторождений.

В пределах ВА выделено 6 генетических типов каолинитовых глин. Наиболее значимыми для наращивания минерально-сырьевой базы являются вторичные каолины верхнего, озерно-болотные и лагунно-морские глины нижнего мела (апта).

Вторичные каолины верхнедевонского возраста развиты в мамонской ПКТ (месторождение Козынка). Она расположена в эрозионно-тектонической депрессии на юге ВА. Толща образовалась за счет размыва КВ на кристаллических породах докембрия, распространенных южнее поля развития ПКТ. В меньшей степени размывались КВ на осадочных породах и базальтах.

Огнеупорные глины латненского типа образовались в пределах аллювиальной равнины, тугоплавкие лукошкинского – в лагунно-морской зоне. Источником сноса при формировании глин были породы верхнего девона, в том числе ПКТ, в меньшей степени юры и неокома. Значительную роль в озерно-болотных условиях возвышенной аллювиальной равнины играло «дозревание» вещества в результате проточного диagenеза в условиях теплого гумидного климата при наличии значительного количества органики. Это привело к каолинизации иллита и монтмориллонита в результате трансформационных и синтетических процессов, появлению гиббсита. Иллит-каолинитовый состав глин лагунно-морской зоны унаследован от размывных образований источников сноса.

Мелководно-морские фации неблагоприятны для формирования керамических глин, так как каолинит – главный минерал, определяющий их свойства не устойчив в щелочной морской среде. Это подтверждается дифрактограммами, на которых содержание каолинита, смектита и иллита примерно одинаковое. Такие условия существовали в киевское и берекское время, поэтому отложения этих стратиграфических уровней наименее перспективны из рассматриваемых для выявления в них месторождений керамических глин.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савко А. Д., Щеголев И. Н. Эпохи корообразования в докембрии Воронежской антеклизы // *Литология и полезные ископаемые*. 1979. С. 64–78.
2. Савко А. Д. Эпохи корообразования в истории Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1979. 120 с.
3. Савко А. Д., Додатко А. Д. Коры выветривания в геологической истории Восточно-Европейской платформы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1991. 232 с.
4. Никулин И. И., Савко А. Д. Железорудные коры выветривания Белгородского района Курской магнитной аномалии. Труды научно-исследовательского института геологии: Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та. Вып. 85. 2015. 102 с.
5. Савко А. Д., Мануковский С. В., Крайнов А. В., Корабельников Н. А., Милаш А. В. Вторичные каолины девона Воронежской антеклизы на примере месторождения Козынка // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2018. № 2. С. 20–28
6. Сиротин В. И. Закономерности визейского бокситообразования (на примере КМА и других провинций Русской платформы): дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. Воронеж, 1988. Т. 1. 353 с.
7. Бортников Н. С., Минеева Р. М., Савко А. Д., Новиков В. М., Крайнов А. В., Беркета А. Г., Сперанский А. В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР // *Докл. РАН*. 2010. Т. 433. № 2. С. 227–230.
8. Бортников Н. С., Новиков В. М., Боева Н. М., Савко А. Д., Крайнов А. В., Дмитриев Д. А., Жегалло Е. А., Бушуева Е. В. Структурно-морфологические особенности каолинита различных стадий литогенеза глинистых пород (на примере Воронежской антеклизы) // *Литология и полезные ископаемые*. 2013. № 5. С. 426–440.
9. Савко А. Д. Огнеупорные глины и каолины Воронежской антеклизы // *Генезис и ресурсы каолинов и огнеупорных глин*. М: Наука, 1990. С. 35–47.
10. Савко А. Д., Новиков В. М., Крайнов А. В., Давыдов Д. Н., Ратников В. Ю. Минерогения аптских отложений Воронежской антеклизы. Статья 1. Огнеупорные и керамические глины // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2011. № 2. С. 116–136.
11. Крайнов А. В. Геология и минерогения керамических и огнеупорных глин аптского яруса Воронежской антеклизы: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Москва, 2016. 132 с.
12. Савко А. Д., Крайнов А. В. Керамические глины Центрально-Черноземного района. Труды научно-исследовательского института геологии: Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та. Вып. 88. 2015. 109 с.
13. Холмовой Г. В. Верхний плиоцен бассейна Верхнего Дона. Воронеж, 1985. 137 с.
14. Холмовой Г. В. Неоген-четвертичный аллювий и полезные ископаемые бассейна Верхнего Дона. Воронеж, 1993. 99 с.
15. Крайнов А. В., Дмитриев Д. А. Керамические глины кайнозой // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2019. № 2. С. 81–87.
16. Бартнев В. К., Савко А. Д. Литология, фации и полезные ископаемые палеогена ЦЧЭР. Труды научно-исследовательского института геологии: Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та. Вып. 7. 2001. 146 с.

Main types and conditions for the formation of kaolinites from clays of the sedimentary cover of the Voronezh antecline

©2023 A. V. Krainov[✉], A. D. Savko

Voronezh State University, 1, Universitetskaya pl., 394018 Voronezh, Russian Federation

Abstract

Introduction: Kaolinite is the main mineral of refractory and refractory ceramic clays, a valuable and at the same time deficient raw material. In addition, this mineral is included in polymineral clays as one of the components. In the sedimentary cover of the Voronezh antecline (VA), clays of sediments of different ages differ in terms of formation conditions, material composition and quality. Therefore, the main goal of this article was to establish the distribution and genesis of this mineral in the clays of the sedimentary cover of VA in order to predict their deposits as ceramic raw materials in the territory of this structure.

Methodology: A complex of techniques was used to study kaolinites. Field research, desk construction of facies maps and sections, and laboratory and technological tests were carried out. During the performed work, core samples of more than 50 wells were documented and tested, rocks from over 90 observation points (outcrops and quarries) were described and tested within the Voronezh, Kursk, Lipetsk, and Oryol regions. Samples were prepared, and the mineral and chemical composition of clays from about 200 samples was studied using precision methods (diffractometric and electron microscopic).

Results and discussion. It has been established that kaolinite clays are confined to the deposits of the Mamon stratum of the upper Devonian, the Aptian tier of the lower Cretaceous, and the formations of the Kiev Eocene, the Berek Oligocene, the Shapkinskaya Miocene, and the Usman Pliocene. Six genetic types of kaolinite clays have been identified: primary kaolin weathering crust (WC); secondary kaolins; rusk clays of the “flint-glue” type; lake-swamp fire-resistant; lagoon-sea refractory; coastal-marine polymineral ceramic, mainly fusible, clays. Primary kaolins were formed during the weathering of crystalline basement rocks and were subsequently eroded. Secondary kaolins were formed during the Mamonian period of the Late Devonian during the erosion of the WC. The formation of Early Carboniferous clays of the “flint-glue” type in lake reservoirs was associated with synchronous weathering in the sources of demolition. From there, dissolved components were transported by underground surface waters and Al and Si precipitated from them in the form of kaolinite. In the Early Cretaceous and Neogene, on alluvial plains in raised bogs with a reducing-acidic environment, polymineral clayey sediments underwent processes of “flowing diagenesis” with the formation of fire-resistant kaolinite clays. Clays of lagoon-marine origin were formed in the Aptian Age and have an illite-kaolinite composition. They inherited their composition from the source rocks and are refractory varieties. Finally, shallow marine clays were formed in the Paleogene, they have a kaolinite-montmorillonite-illite composition and belong to low-grade fusible raw materials. These conditions were not favourable for the accumulation of kaolinite, resulting in the formation of low-grade ceramic clays.

Conclusions: Secondary kaolins, lake-swamp refractory and lagoon-sea refractory clay are the most important for increasing the mineral resource base of ceramic raw materials.

Keywords: kaolinite, illite, montmorillonite, ceramic clay, Voronezh antecline.

For citation: Krainov A. V., Savko A. D. Main types and conditions for the formation of kaolinites from



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Aleksey V. Krainov, e-mail: aleksey_vsu_geo@mail.ru

clays of the sedimentary cover of the Voronezh anteclise // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2023, no. 4, pp. 18–27. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2023/4/18-27>

Conflict of interests: The authors declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

REFERENCES

1. Savko A. D., Shhegolev I. N. Jepohi koroobrazovaniya v dokembrii Voronezhskoj anteklizy [Epochs of crust formation in the Precambrian of the Voronezh Anteclise]. *Litologiya i poleznye iskopaemye – Lithology and Mineral Resources*, 1979, pp. 64–78 (In Russ.)
2. Savko A. D. *Epokhi koroobrazovaniya v istorii Voronezhskoj anteklizy* [Epochs of crust formation in the history of the Voronezh anteclise]. Voronezh, VGU publ., 1979, 120 p. (In Russ.)
3. Savko A. D. *Kory vyvetrivaniya v geologicheskoi istorii Vostochno-Evropejskoi platformy* [Weathering crusts in the geological History of the East European Platform]. Voronezh, VGU publ., 1991. – 232 p. (In Russ.)
4. Nikulin I. I., Savko A. D. Zhelezorudnye kory vyvetrivaniya Belgorodskogo rajona Kurskoi magnitnoi anomalii. [Iron ore weathering crusts of the Belgorod region of the Kursk magnetic anomaly]. *Trudy Nauchno-issledovatel'skogo Instituta Geologii* [The work of the Research Institute of Geology]. Voronezh, VSU publ., 2015, vol. 85, 102 p. (In Russ.)
5. Savko A. D., Manukovskij S. V., Kraynov A. V., Korabel'nikov N. A., Milash A. V. Vtorichnye kaoliny devona Voronezhskoj anteklizy na primere mestorozhdenija Kozynka [Secondary kaolins of the devon of the Voronezh anteclise by the example of the Kozynka deposit]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya. – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2018, no. 2, pp. 20–28 (In Russ.)
6. Sirotnin V. I. *Zakonomernosti vizeiskogo boksitoobrazovaniya (na primere KMA i drugikh provintsii Russkoi platformy): diss. d-ra geol.-min. nauk* [The regularities of Vise bauxite formation (by the example of the KMA and other provinces of the Russian Platform): diss. ... Dr. geol. min. Sciences]. Voronezh publ., 1988, no. 1, 353 p. (In Russ.)
7. Bortnikov N. S., Mineeva R. M., Savko A. D., Novikov V. M., Krajnov A. V., Berketa A. G., Speranskij A. V. Istorija kaolinita v kore vyvetrivaniya i svjazannyh s nej mestorozhdenijah glin po dannym JePR [Kaolinite history in the weathering crust and associated clay deposits: EPR data]. *Dokl. RAN – Dokl. RAS.*, 2010, vol. 433, no. 1, pp. 927–930 (In Russ.)
8. Bortnikov N. S., Novikov V. M., Boeva N. M., Savko A. D., Krainov A. V., Dmitriev D. A., Zhegallo E. A., Bushueva E. B. Strukturno-morfologicheskie osobennosti kaolinita razlichnyh stadij litogeneza glinistykh porod (na primere Voronezhskoj anteklizy) [Structural-morphological features of kaolinite from clayey rocks subjected to different stages of lithogenesis: evidence from the Voronezh anteclise]. *Litologija i poleznye iskopaemye – Lithology and mineral resource*, 2013, no. 5, pp. 384–397 (In Russ.)
9. Savko A. D. Ogneupornye gliny i kaoliny Voronezhskoj anteklizy [Refractory clay and kaolin of Voronezh anteclise]. *Genesis i resursy kaolinov i ogneupornykh glin – Genesis and resources of kaolins and refractory clays*, 1990, pp. 35–47 (In Russ.)
10. Savko A. D., Novikov V. M., Kraynov A. V., Davydov D. N., Ratnikov V. Yu. Mineragenija aptskih otlozhenij Voronezhskoj anteklizy. Stat'ja 1. Ogneupornye i keramicheskie gliny [Minerageny of aptsk sediments of the Voronezh anteclise]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya. – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2011, no. 2, pp. 116–136 (In Russ.)
11. Kraynov A. V. *Geologiya i minerageniya keramicheskix i ogneupornykh glin aptskogo yarusa Voronezhskoj anteklizy: diss. d-ra geol.-min. nauk* [Geology and minerageny of ceramic and refractory clays of the aptian stage of the Voronezh Anteclise: diss. ... Dr. geol. min. Sciences]. Moscow publ., 2016, 132 p. (In Russ.)
12. Savko A. D., Kraynov A. V. Keramicheskie gliny Centralno-Chernozemnogo rajona. [Ceramic clay Central Black Earth region]. *Trudy Nauchno-issledovatel'skogo Instituta Geologii* [The work of the Research Institute of Geology]. Voronezh, VSU publ., 2015, vol. 88, 109 p. (In Russ.)
13. Holmovoy G. V. Verhnij pliocen bassejna Verhnego Dona. [Upper Pliocene of the Upper Don basin]. Voronezh publ., 1985, 137 p. (In Russ.)
14. Holmovoy G. V. Neogen-chetvertichnyj allyuvij i poleznye iskopaemye bassejna Verhnego Dona. [Neogene-Quaternary alluvium and minerals of the Upper Don basin]. Voronezh publ., 1993, 99 p. (In Russ.)
15. Krajnov A. V., Dmitriev D. A. Keramicheskie gliny kajnozoja [Cenozoic ceramic clay of the Central Black earth region]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya. – Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2019, no. 2, pp. 81–87 (In Russ.)
16. Bartenev V. K., Savko A. D. *Litologiya, fatsii i poleznye iskopaemye paleogena TsChER*. [Lithology, facies and minerals of the Paleogene of the CCER]. *Trudy Nauchno-issledovatel'skogo Instituta Geologii* [The work of the Research Institute of Geology]. Voronezh, VSU publ., 2001, vol. 7, 146 p. (In Russ.)

Крайнов Алексей Владимирович, д. г.-м. н., доцент, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская федерация; e-mail: aleksey_vsu_geo@mail.ru; ORCID 0000-0003-0038-0990

Савко Аркадий Дмитриевич, д. г.-м. н., профессор, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская федерация; e-mail: savko@geol.vsu.ru; ORCID 0000-0003-2133-3317

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Aleksey V. Kraynov, Dr. habil. in Geol.-Min, Associate Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: aleksey_vsu_geo@mail.ru; ORCID 0000-0003-0038-0990

Arkady D. Savko, Dr. habil. in Geol.-Min, Professor, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation; e-mail: savko@geol.vsu.ru; ORCID 0000-0003-2133-3317

All authors have read and approved the final manuscript.