

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Убаськина Ю.А., канд. хим. наук, н. с.
ФГУП «ИРЕА», г. Москва
Арсентьев И.В., н. с.
ФГУП «ЦИАМ им П. И. Баранова», г. Москва
Фетюхина Е.Г., в. н. с.,
Коростелева Ю.А., канд. хим. наук, в. н. с.,
Адаев Т.В., н. с.
ООО НТЦ «СМИТ», г. Ульяновск

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ДИАТОМИТА ДЛЯ ЕГО БЕЗОПАСНОЙ ДОБЫЧИ И ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

juliabasjo@gmail.com

В работе приведены результаты исследования минералогического состава диатомита. Найдено, что аморфный кремнезем, представленный устойчивыми к растворению панцирями диатомей и более растворимыми глобулами опала, составляет около 70 % всего кремнезема диатомита. Обнаружено, что содержание кристаллического кремнезема в диатомите не превышает 7 %. Найдено, что кристаллический кремнезем представлен в диатомите кварцем в виде мелкодисперсного кварцевого песка, кристаллы которого сопоставимы с размерами диатомовых панцирей. Сделан вывод, что нативный диатомит является безопасным материалом при добыче и применении его в промышленности, так как количество в нем кристаллического кремнезема соответствует принятым гигиеническим нормативам.

Ключевые слова: диатомит, минералогический состав, кристаллический кремнезем, гигиенические нормативы.

Введение. Свойства диатомита – легкой пористой высококремнистой породы, состоящей из панцирей древних водорослей – диатомей, обусловлены его биогенным происхождением. К ним относятся: хорошая проницаемость (примерно 20–50 мДарси), достаточно высокая дисперсность, большая удельная поверхность (около 30 м²/г) и высокое водонасыщение, небольшая насыпная плотность и низкая теплопроводность. Благодаря данным свойствам, диатомит активно применяется для изготовления легких диатомитовых кирпичей, заполнителей и наполнителей строительных материалов, сухих строительных смесей, фильтровальных и сорбционных материалов.

Между тем, применение диатомита серьезно ограничено тем, что его минералогический состав до сих пор однозначно не определен. Диатомит содержит до 80 % кремнезема [1], кристаллические модификации которого – кварц и кристобалит, согласно СанПиН 1.2.2353-08, отнесены к канцерогенным веществам. В соответствии с гигиеническими нормативами данного стандарта, если в материале содержится более 70 % кристаллического кремнезема, то его максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны не должна превышать 3 мг/м³. Учитывая высокую дисперсность и низкую насыпную плот-

ность диатомита, максимальная разовая ПДК в воздухе рабочей зоны может быть достигнута даже при обычном транспортировании породы из карьера или при пересыпании породы в бункеры хранения.

Однако, на сегодняшний день, кремнезем в составе диатомита не отнесен ни к одной из известных модификаций, имеющих как кристаллическую (кристобалит, тридимит, кварц), так и аморфную структуру (опал).

В связи с этим, целью данной работы стало исследование минералогического состава диатомита для подтверждения его безопасной добычи и применения в промышленности.

Методология. Материалом для исследования был выбран карьерный диатомит Инзенского месторождения Ульяновской области. Химический анализ диатомита производили при помощи рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Для анализа минералогического состава использовали рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA. Диатомит исследовали с применением аналитической просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с анализом картин точечной микродифракции электронов (на микроскопе JEM 2100). Также для исследований использовали световой микроскоп.

Для выделения глинистой фракции из диатомита образец карьерного диатомита был просеян через сито диаметром 63 мкм, распределен в воде при помешивании с диспергатором – 0,3 % пирофосфата натрия, обработан в ультразвуковой ванне. После этого была произведена сепарация грубой фракции центрифугированием. Тонкая фракция была выделена в результате высушивания центрифугата. Были проанализированы химический и минералогический состав полученных фракций.

Для выделения песчано-алевритовой фракции из диатомита образец карьерного диатомита подвергали классификации. Сначала исследуемый образец был распределен в воде. Затем полученная суспензия была декантирована, из осадка была получена грубая фракция. Декантат был центрифугирован. Средняя фракция была выделена высушиванием осадка. Тонкая фракция была выделена в результате высушивания центрифугата. Были проанализированы химический и минералогический состав трех полученных фракций.

Для изучения воздействия раствора щелочи на панцири диатомей образец карьерного диатомита был распределен в концентрированном растворе КОН и выдержан при температуре кипения раствора в течение 2 ч.

Для исследования воздействия термощелочной обработки на панцири диатомей образец карьерного диатомита был перемешан с 7 % карбоната натрия и прокален при 1200 °С в течение 30 мин.

Для изучения воздействия раствора ортофосфорной кислоты на диатомит образцы карьерного диатомита были смешаны с 20 %-ным раствором ортофосфорной кислоты, высушены при 200 °С в течение 2 ч и прокалены при 600 и 800 °С в течение 2 ч.

Основная часть. Анализ химического состава исследуемого образца диатомита показывает, что в нем содержится около 80 % кремнезема (82,95–83,54 %) и около 8 % полуторных оксидов (Al_2O_3 – 4,43 – 5,23 %, Fe_2O_3 – 2,03 – 2,56 %), что соответствует ранее приведенным данным [1].

Как показывает микроскопический анализ, основная часть кремнезема диатомита – кремнезем панцирей диатомей. Эти микроскопические водоросли аккумулируют кремнезем из воды в везикулы отложения кремнезема (SDVs), где, кроме раствора кремнезема, присутствуют полиамины [2–4]. В везикулах образуется монослой эмульсии из гексагонально расположенных капель полиаминов, разделенных раствором кремнезема. На границе этих капель происходит осаждение кремнезема в виде сфер. При этом

происходит дробление крупной капли на более мелкие капли, также расположенные гексагонально. После осаждения кремнезема на границе раствор/полиамин возникает похожая на соты структура панциря. Данные полиамины специфичны для каждого вида диатомей, поэтому панцири разных видов отличаются [3].

При удалении органической составляющей из живой диатомовой водоросли остается гладкая стенка панциря, состоящая из плотноупакованных сфер кремнезема размерами около 40 нм [5]. Картины микроdifракции электронов кремнезема этих сфер представлены концентрическими кольцами [6], что свидетельствует об аморфной структуре кремнезема.

Органическая часть стенки панциря чрезвычайно устойчива к действию различных химических реагентов [5]. Следует предположить, что благодаря устойчивости органической части стенки панциря к внешним воздействиям, при образовании диатомового ила происходит уплотнение панцирей без разрушения их стенок, состоящих из плотноупакованных сфер, несмотря на повышенную растворимость аморфного кремнезема в воде, по сравнению с кварцем. Возможно, процессы биосилификации органической части панциря, описанные в работах [7, 8] также способствуют укреплению панциря и устойчивости кремнезема панцирей диатомей к внешним воздействиям. Это подтверждается микроскопическими исследованиями диатомита: в световой микроскоп можно увидеть, что данная порода состоит из целых или лишь частично разрушенных панцирей. Необходимо также отметить, что в процессе генезиса и метаморфизма диатомита происходит частичное разрушение и растворение панцирей, которые вызывают пересаживание кремнезема в виде глобул опала на поверхность целых панцирей, повышая их устойчивость к растворению. Об этом свидетельствуют данные картин точечной микроdifракции электронов поверхности целых панцирей, а также снимки, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На снимках видны глобулы опала, расположенные на поверхности панцирей, а дифракционные картины данных глобул представлены концентрическими кольцами, что говорит об их аморфной структуре.

Физические и химические свойства кремнезема диатомита таковы, что он занимает промежуточное положение между кристаллическим и аморфным кремнеземом. Растворимость кремнезема диатомита в воде составляет 52 мг/л (в отличие от кварца – 5 мг/л и аэросила – 120 мг/л), в растворе щелочи – 37 % (кварц нерастворим в растворе щелочи, тогда как аэросил

растворяется в нем полностью) [9]. Кремнезем диатомита имеет более низкую температуру плавления (1500 °С), чем α -тридимит (1680 °С), β -кварц (1610 °С), β -кристобалит (1723 °С). Между тем, его плотность (2,30 г/см³) [10] меньше плотности α -кварца (2,65 г/см³), но сравнима с плотностью α -форм тридимита (2,30 г/см³) и кристобалита (2,33 г/см³) [11]. Применение же стандартных методов исследования минералогического состава, в частности рентгеновской дифрактометрии, усложняется неопределённостью получаемых результатов.

Анализ рентгеновской дифрактограммы карьерного диатомита с применением качественного и количественного рентгенофазового анализа показывает, что кремнезем в диатомите представлен так называемым опалом-А (около 70 %) (гало в диапазоне 2θ 18–25° с условным максимумом 4,10 Å), описанным в работе [12], и кварцем (не более 7 %) из песчано-алевритовой фракции, которому соответствуют рефлексы 4,26 и 3,34 Å.

Несмотря на многочисленные исследования, нет единого мнения по поводу появления гало, отвечающего за опал-А, на дифрактограмме. Прежде всего, это связано с уже упомянутым несоответствием кремнезема диатомита какой-либо модификации кристаллического или аморфного кремнезема по физико-химическим свойствам. В связи с этим, данное гало трактуется как сочетание рефлексов чередующихся кристобалитовых и тридимитовых структур в стенке панциря [13], наложение рефлексов различных модификаций кристаллического и аморфного кремнезема [14] и т. д. Однако на дифрактограмме отсутствуют рефлексы, характерные для тридимита (4,30, 4,28 Å) и кристобалита (4,05 Å (α -кристобалит); 4,5 Å (β -кристобалит)), а полученное гало не может быть идентифицировано ни с одним из веществ, имеющих кристаллическую решетку.

Необходимо отметить, что минералогический состав мало изменяется при прокаливании диатомита вплоть до 1000 °С. После прокаливания диатомита выше 1000 °С на дифрактограмме появляется размытый, смещенный рефлекс кристобалита (4,083 Å). Появление рефлекса кристобалита в диатомите, по мнению авторов работы [15], свидетельствует об его отсутствии в нативной породе. Анализ снимков, полученных через световой микроскоп, показывает целостность панцирей диатомей в диатомите, прокаленном при 1000 °С. На основании этого можно предположить, что в кристобалит переходит в основном опал, представленный в диатомите в свободном виде, в виде глобул. Опал глобул также составляет растворимую в раство-

ре щелочи часть кремнезема (до 37 % , как указано в работе [9]). Об этом свидетельствуют данные снимков, полученных через световой микроскоп. Согласно этим данным, целостность панцирей диатомей после кипячения диатомита в растворе щелочи сохраняется.

Необходимо отметить, что в рентгеновских дифрактограммах более древнего диатомита встречается рефлекс кристобалита (4,083 Å) в нативной породе [13]. Это может быть связано с постепенным переходом аморфного кремнезема диатомита в кристобалит в процессе диагенеза и катагенеза.

Было найдено, что при добавлении к диатомиту раствора ортофосфорной кислоты, температура перехода аморфного кремнезема в кристобалит снижается до 800 °С, причем в кристобалит переходит практически весь аморфный кремнезем диатомита, так как на дифрактограмме присутствуют только рефлексы кристобалита (4,083 Å) и кварца (4,26, 3,34 Å). В образце, обработанном раствором ортофосфорной кислоты и прокаленном при 600 °С, рефлексов кристобалита в дифрактограмме не наблюдается.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что исследуемый нативный диатомит содержит не более 7 % кристаллического кремнезема, представленного кварцем из примесной песчано-алевритовой фракции, который определяется на рентгеновской дифрактограмме рефлексами 4,26 и 3,34 Å, что значительно меньше ПДК кристаллического кремнезема по СанПиН 1.2.2353-08.

Остальной кремнезем, составляющий панцири диатомей и глобулы опала, не является кристаллическим. Опал-А в диатомите представлен аморфным кремнеземом панцирей диатомей и глобулами опала, его содержится в диатомите около 70 %, согласно данным качественного и количественного рентгенофазового анализа. Полученное гало в диапазоне углов 2θ 18–25°, соответствующее опалу-А, с условным максимумом 4,10 Å, характерно для дифрактограммы вещества с отсутствием кристаллической решетки. Следует отметить, что данное гало не мешает идентификации кристаллических соединений, так как какие-либо рефлексы в диапазоне углов 2θ 18–25° отсутствуют.

Устойчивость же аморфного кремнезема к внешним воздействиям, возможно, обусловлена, помимо метаморфических процессов, протекающих в диатомите, влиянием глинистой и песчано-алевритовой фракций.

Глинистая фракция диатомита, согласно анализу рентгеновской дифрактограммы и дифракционных картин, полученных методом точечной микродифракции электронов, представле-

на монтмориллонитом, иллитом, галлуазитом, мусковитом, каолинитом.

Было обнаружено, что глинистая фракция диатомита обладает цементирующим эффектом по отношению к панцирям диатомей и практически не может быть удалена из породы механическим путем. После сушки грубой и тонкой фракций диатомита не были обнаружены значительные различия между химическими и минералогическими составами этих фракций. Это согласуется с результатами анализа снимков, полученных с помощью электронной микроскопии. На снимках заметно, что панцири диатомей содержат плотно припаянные к ним частицы, по форме и дифракционным картинам соответствующие глинистым минералам.

Было выдвинуто предположение, что песчано-алевритовая фракция может быть выделена из диатомита классификацией, так как плотность полевого шпата и кварцевого песка выше плотности диатомовых панцирей. Однако анализ рентгеновских дифрактограмм трех фракций, полученных классификацией диатомита, показал, что все три фракции имеют приблизительно одинаковый химический и минералогический состав. Анализ снимков, полученных с помощью электронной микроскопии, показывает, что частицы песчано-алевритовой фракции имеют приблизительно те же размеры, что и панцири диатомей, что значительно усложняет выделение песчано-алевритовой фракции из диатомита классификацией. Можно также предположить, что песчано-алевритовая фракция не отделяется от диатомовых панцирей классификацией вследствие возможного заполнения пор скелетов диатомей мелкодисперсным кварцевым песком и полевым шпатом. Об этом свидетельствуют данные анализа точечной микродифракции электронов. В отдельно взятых точках пористой поверхности целых панцирей и крупных обломков получены дифракционные картины, содержащие четкие, расположенные гексагонально относительно друг друга точки, характерные для монокристаллов кварца.

На основании этих данных, можно сделать вывод, что глинистая, песчано-алевритовая фракции диатомита, а также глобулы опала повышают устойчивость панцирей диатомей к растворению за счет процессов переосаждения, цементирования, плотного припаявания частиц примесных пород к стенкам панцирей.

Выводы. Исследован минералогический состав диатомита. Найдено, что аморфный кремнезем, представленный устойчивыми к растворению панцирями диатомей и более растворимыми глобулами опала, составляет около 70% всего кремнезема диатомита. Обнаружено, что

содержание кристаллического кремнезема в диатомите не превышает 7 %. Найдено, что кристаллический кремнезем представлен в диатомите кварцем в виде мелкодисперсного кварцевого песка, кристаллы которого сопоставимы с размерами диатомовых панцирей. Таким образом, нативный диатомит является безопасным материалом при добыче и применении его в промышленности, так как количество в нем кристаллического кремнезема соответствует принятым гигиеническим нормативам.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дистанов У.Г. Кремнистые породы СССР. Казань, Татарское кн. изд-во, 1976, 412 с.
2. Kröger N., Deutzmann R., Bergsdorf C., Sumper M. Species-specific polyamines from diatoms control silica morphology // PNAS. 2000. V. 97. P. 14133–14138.
3. Sumper M.A. Phase separation model for the nanopatterning of diatom biosilica // Science. 2002. V. 295. P. 2430–2433.
4. Meldrum F.C., Cölfen H. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 4332–4432.
5. Crawford S.A., Higgins M. J., Mulvaney P., Wetherbee R. Nanostructure of the diatom frustule as revealed by atomic force and scanning electron microscopy // Journal of Phycology. 2001. V. 37. I.4. P. 543–554
6. Desikachary T.V., Dweltz N.E. The chemical composition of the diatom frustule // Proceedings of the Indian Academy of Sciences, Section B. 1961. V. 53. I. 4. P. 157–165.
7. Shi J.-Y., Yao Q.-Z., Li X.-M., Zhou G.-T., Fu S.-Q. Formation of asymmetrical structured silica controlled by a phase separation process and implication for biosilicification [Электронный ресурс]. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: <http://www.plosone.org/article/Comments/info:doi/10.1371/journal.pone.0061164> (дата обращения: 20.05.15)
8. Saw J.H., Mountain B.W., Feng L., Omelchenko M.V., Hou S., Saito J.F., Stott M.B., Li D., Zhao G., Wu J., Galperin M.Y., Koonin E.Y., Makarova K.S., Wolf Y.I., Rigden D.J., Dunfield P.F., Wang L., Alam M. Encapsulated in silica: genome, proteome and physiology of the thermophilic bacterium *Anoxybacillus flavithermus* [Электронный ресурс]. Систем. требования: Adobe Acrobat Reader. URL: <http://genomebiology.com/2008/9/11/R161> (дата обращения: 20.05.15)
9. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. Влияние

опал-кристаллитовых пород на содержание растворимых форм кремнезема в природных водах //Известия Самарского НЦ РАН. 2011. Т. 13. № 4(2). С. 558–563.

10. International Programme on Chemical Safety and the European Commission [Электронный ресурс]. Систем. требования: браузер Google Chrome, Internet Explorer, Windows XP, 7. URL: <http://www.inchem.org> (дата обращения: 15.05.2015)

11. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.

12. Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases //Journal of the Geological Society of Australia. 1971. V.18. P. 57–68.

13. Elzea J.M., Rice S.B. TEM and X-ray diffraction evidence for cristobalite and tridymite stacking sequences in opal //Clays and Clay Minerals. 1996. V. 44. P. 492–500.

14. Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З. Интерпретация данных рентгенографического исследования опал-кристаллит-тридимитовой фазы //Материалы Международного минералогического семинара «Минералогические перспективы». Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 51–52.

15. Elzea J.M., Odom I.E., Miles W.J. Distinguishing well-ordered opal-CT and opal-C from high-temperature cristobalite by X-ray diffraction //Analytica Chimica Acta. 1994. V.286. P. 107–116.

Ubaskina J.A., Arsentiev I.V., Fetyukhina E.G., Korostelyova J.A., Adaev T.V.
STUDY OF MINERALOGICAL COMPOSITION OF DIATOMITE FOR ITS SAFE MINING AND INDUSTRIAL USAGE

This paper performed the results of study of diatomite mineralogical composition. It is found that amorphous silica is about 70 % of all silica in diatomite. The amorphous silica has two forms, which are the resistant to dissolution diatom shells and more soluble globules of opal. It is found that the crystalline silica is represented by less than 7 % of quartz in the form of thin disperse quartz sand. The sizes of these quartz particles are comparable to sizes of diatom shells. These allows to conclude, that native diatomite is a safe material for mining and industrial usage, so as the amount of crystalline silica in it complies with hygienic standards.

Key words: diatomite, mineralogical composition, crystalline silica, hygienic standards.

Убаськина Юлия Александровна, кандидат химических наук, научный сотрудник.
ФГУП «ИРЕА».

Адрес: Россия, 107076, г. Москва, Богородский вал, д. 3.
E-mail: juliabasjo@gmail.com

Арсентьев Илья Валерьевич, научный сотрудник.
ФГУП «ЦИАМ им П.И. Баранова».

Адрес: Россия, 111116, г. Москва, Авиамоторная, д. 2
E-mail: ilya.anry@gmail.com

Фетюхина Екатерина Геннадьевна, ведущий научный сотрудник.
ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии».
Адрес: Россия, 432017, Ульяновск, ул. Кузнецова, д. 4 Б.
E-mail: nauka@diamix.ru

Коростелева Юлия Александровна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.
ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии».
Адрес: Россия, 432017, Ульяновск, ул. Кузнецова, д. 4 Б.
E-mail: nauka@diamix.ru

Адаев Тимофей Владимирович, научный сотрудник.
ООО Научно-технологический центр «Силикатные материалы и технологии».
Адрес: Россия, 432017, Ульяновск, ул. Кузнецова, д. 4 Б.
E-mail: ntc_inza@mail.ru