

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КРЕМНЕЗЕМА КРАСНОСЛОБОДСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАМБОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Д. М. Мордасов, М. Д. Мордасов

*Кафедра «Материалы и технология», mit@tstu.ru;
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия*

Ключевые слова: дифрактограмма; дифракционный пик; кремнезем; рентгенофазовый анализ; трепел; химический состав.

Аннотация: Осуществлено исследование химического и фазового составов трепела Краснослободского месторождения Тамбовской области с использованием современного оборудования. На основе рентгенофлуоресцентного анализа установлен основной элементный состав изучаемой породы, определяемый, главным образом, соединениями Si, Al, Fe, K, Mg, Ca, Ti, P, S, Na. Показано, что доля диоксида кремния в исследуемом образце превосходит его содержание в трепелах многих Российских месторождений и стран ближнего зарубежья. Рентгенофазовый анализ с последующей расшифровкой дифрактограммы показал, что в состав трепела входят минералы аморфного опала, микрокристаллические α - и β -кристаллиты, как структурные формы кремнезема, а также в малых количествах примеси кварца, иллита и монтмориллонита.

Кремнезем является одним из самых распространенных в природе веществ. В земной коре содержится 58,3 % кремнезема, который встречается в формах кристаллического кварца, скрытокристаллического (халцедона, агата, яшмы, кремня), аморфного и др.

Аморфный кремнезем представлен горными породами вулканического происхождения (пемзой, перлитами, обсидианами) и породами осадочного происхождения (диатомитом, опокой, трепелом).

Трепел – легкая кремнистая тонкопористая порода, состоящая в основном из мельчайших бесструктурных частиц опала и кристобалита. Светло-серая окраска в значительной степени связана с присутствием органического материала и гидроксидов железа. Объемный вес трепела составляет 0,7...0,9 г/см³.

В отличие от диатомита в трепелах содержится меньше органических остатков. Кроме аморфного кремнезема, в них присутствуют кремнезем в силикатной форме, кварц, а также глинистые минералы. Характерной особенностью данной породы является, с одной стороны, наличие активной аморфной кремнекислоты, с другой – тонкодисперсная структура. Совокупность указанных свойств обуславливает высокую гидравлическую активность трепела и возможность его использования в качестве структурирующих и функциональных добавок и наполнителей.

Развитие промышленности строительных материалов и индустриального домостроения тесно связано с обеспечением строительного рынка в достаточных объемах высококачественными, конкурентоспособными строительными материалами, изделиями и конструкциями местного производства. Следует отметить, что наличие и рациональное использование местных сырьевых ресурсов является определяющим фактором регионального развития производства конкурентоспособных строительных материалов, изделий и конструкций на основе современных наукоемких технологий.

В зависимости от места залегания трепелы имеют различные химический и фазовый составы. В ряде отечественных работ [1 – 3] приводятся исследования трепелов соответствующих конкретных регионов. Разработка технологий их использования требует дифференцированного подхода, основанного на всесторонних исследованиях состава, структуры и свойств [4 – 6]. На территории Тамбовской области в результате геологоразведочных работ выявлено десять участков залегания трепелов, наибольшее число которых локализовано в рамках Краснослободского месторождения.

Цель работы – изучить химический и фазовый составы трепела Краснослободского месторождения Тамбовской области.

В таблице 1 представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа трепела. Анализ выполнен в Институте геологии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук на спектрометре VRA-30 (Германия) при следующих параметрах: напряжение на аноде 30 кВ, ток 40 мА, материал анода – вольфрам. Измерения проводились в вакууме. При проведении исследований анализируемые пробы истирали целиком, затем по 5 г из них истирали со связующим (ПВС-8) и прессовали при давлении 25...27 т/см² на подложке из борной кислоты.

Анализ содержания компонентов и отклонений их величин (см. табл. 1) показывает, что начиная с Ag относительная погрешность определения содержания элемента, определяемая по формуле $\delta_s = \frac{s}{C_s} \cdot 100 \%$, увеличивается с 7,3 до 27,3 %

у Nb. Можно считать, что данные элементы содержатся в следовых концентрациях и не влияют на технологические и функциональные свойства кремнезема. Относительная погрешность определения содержания элементов Si, Al, Fe, K, Mg, Ca, Ti, P, S, Na не превышает 5 %. Эти элементы входят в состав породообразующих минералов, определяющих поведение трепела в различных технологических процессах его переработки, обработки и модификации.

Результаты исследований показывают, что доля диоксида кремния (79,01 %), превосходит его содержание в трепелах многих Российских месторождений и стран ближнего зарубежья.

В таблице 1 представлен весьма приблизительный компонентный состав трепела. В действительности его состав более сложный и может включать как простые оксиды в различных полиморфных модификациях, так и сложные соединения.

Природу и количество кристаллических фаз позволяет установить метод рентгенофазового анализа, который основан на том, что каждое кристаллическое соединение дает рентгенограмму со специфическим набором линий (дифракционных пиков) определенной интенсивности. Рентгенограмма представляет собой графическую зависимость распределения интенсивности отраженных от образца рентгеновских лучей при изменении угла отражения. Если вещество кристаллическое, то на рентгенограмме наблюдается ряд четких максимумов, аморфное – пики размытые.

**Результаты рентгенофлуоресцентного анализа трепела
Краснослободского месторождения Тамбовской области**

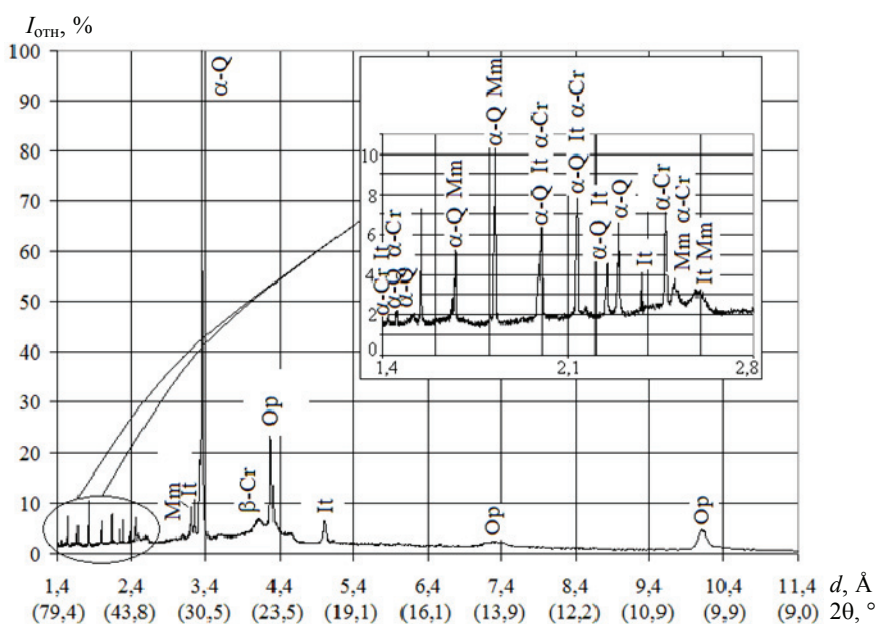
Компонент	C_k	s	Элемент	C_s	s
SiO ₂	79,01000	0,20000	Si	36,94000	0,10000
Al ₂ O ₃	10,79000	0,16000	Al	5,71000	0,08000
Fe ₂ O ₃	3,83000	0,10000	Fe	2,68000	0,07000
K ₂ O	2,09000	0,07000	K	1,73000	0,06000
MgO	1,38000	0,06000	Mg	0,83000	0,03500
CaO	0,92500	0,04600	Ca	0,66100	0,03300
TiO ₂	0,50400	0,02500	Ti	0,30200	0,01500
P ₂ O ₅	0,50100	0,02500	P	0,21900	0,01100
SO ₃	0,37300	0,01900	S	0,15000	0,00700
Na ₂ O	0,12100	0,00600	Na	0,09000	0,00450
Ag ₂ O	0,01920	0,00140	Ag	0,01790	0,00130
V ₂ O ₅	0,01460	0,00120	V	0,00820	0,00070
Cr ₂ O ₃	0,01320	0,00100	Cr	0,00900	0,00070
MoO ₃	0,01130	0,00060	Mo	0,00750	0,00040
TeO ₂	0,00560	0,00220	Te	0,00450	0,00180
PbO	0,00560	0,00060	Pb	0,00520	0,00060
MnO	0,00460	0,00070	Mn	0,00360	0,00050
ZnO	0,00400	0,00060	Zn	0,00320	0,00050
Bi ₂ O ₃	0,00280	0,00060	Bi	0,00250	0,00050
Co ₃ O ₄	0,00140	0,00070	Co	0,00100	0,00050
Rb ₂ O	0,00120	0,00030	Rb	0,00110	0,00030
Y ₂ O ₃	0,00110	0,00030	Y	0,00087	0,00023
Nb ₂ O ₅	0,00110	0,00030	Nb	0,00077	0,00021

Сущность рентгенофазового анализа сводится к сопоставлению экспериментально определенных значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей $I_{отн}$ рефлексов с эталонными рентгенограммами. Если на полученной при исследовании образца рентгенограмме присутствуют дифракционные максимумы со значениями d и I , характерными для определенного соединения, то это значит, что оно присутствует в исследуемом материале.

В настоящей работе при расшифровке рентгенограмм использовалась база данных RRUFF, а также таблицы межплоскостных расстояний, приведенные в справочной литературе [7, 8].

На рисунке 1 представлена рентгенограмма трепела Краснослободского месторождения Тамбовской области. Рентгенограмма получена в Центре высоких технологий ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA Thermo Fisher Scientific. Сканирование осуществлялось в диапазоне углов 2θ от 8 до 80° с шагом 0,02°, длина волны рентгеновского излучения $\lambda = 1,788996 \text{ \AA}$.

Трепел относится к опал-кристаллитовым породам. В результате длительного протекания процессов рекристаллизации осадков (продуктов выветривания пород, остатков вымерших организмов и т.п.), формирования минералов, процессов



**Рис. 1. Рентгенограмма трепела
Краснолободского месторождения Тамбовской области:**
 α -Q – α -кварц; α -Cr – α -кristобалит; β -Cr – β -кristобалит;
 Op – опал; It – иллит; Mm – монтмориллонит

гидратации и дегидратации, в трепелах происходит растворение кремнистых панцирей организмов и нарушение биоморфной структуры. Такая структурная трансформация сопровождается изменением минерального и фазового составов. За счет реакций растворения, осаждения, перекристаллизации и полиморфных изменений кремнезема опал-А (аморфный) трансформируется в опал-СТ (микрористаллический), а впоследствии в опал-С, характеризующийся большей степенью упорядоченности кремнезема.

В подавляющем большинстве трепелов сочетаются сферы опала из аморфного кремнезема и сферы, состоящие из нанокристаллических пластинок α -кristобалита с большой разупорядоченностью упаковки. Глобулы опал-кristобалитовой структуры контактируют как друг с другом, так и с примесными частицами других минералов (глинозема, кварца).

Наличие на дифрактограмме диагностических пиков опала (4,284; 7,298; 10,082 Å) указывает, что преобладающей модификацией кремнезема в трепеле Краснолободского месторождения Тамбовской области является опал с начальными признаками формирования фазы β -кristобалита, о чем свидетельствует размытый пик (4,133 Å), характерный для неупорядоченного кристобалита (см. рис. 1). Присутствие высокотемпературной модификации кристобалита β в условиях, несоответствующих термодинамическим пределам его образования, объясняется метастабильностью данной фазы.

Низкая степень упорядоченности опал-кristобалитовых слоев подтверждается аморфным гало в диапазоне углов рассеяния 22...27°.

В работах ряда исследователей [9, 10] о степени кристалличности опал-кristобалитовых структур судят по наличию и высоте пика при $2\theta = 36^\circ$. Данный пик называют «пиком кристалличности». Его отсутствие на дифрактограмме рис. 1 говорит о высокой степени структурной разупорядоченности опала.

Нанокристаллическая фаза α -кristобалита диагностируется по пикам в области малых межплоскостных расстояний: 2,466; 2,134; 1,996; 1,662; 1,455; 1,420 Å. В результате расчета размера области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Дебая–Шеррера для характерного пика α -кristобалита 2,466 Å получено значение 54 нм. Поскольку размер ОКР можно рассматривать как средний размер кристаллитов, расчеты подтвердили низкие размеры частиц α -кristобалита, находящегося на начальной стадии формирования.

Присутствующий в породе α -кварц диагностируется, главным образом, по пику 3,360 Å, имеющему на дифрактограмме максимальную интенсивность. Отсутствие некоторых диагностических пиков α -кварца, а также снижение интенсивности присутствующих пиков в два раза, по сравнению со справочными значениями, говорит о незначительном количестве данной фазы.

В исследуемом образце трепела по пикам 5,017; 4,510; 3,260; 2,579; 2,380; 2,244; 2,134; 1,996; 1,420 Å диагностируется иллит, представляющий собой продукт взаимодействия мусковита ($\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) с водой. По малой интенсивности данных пиков можно сделать вывод о незначительном содержании этой фазы.

Другим глинистым минералом, входящим в состав трепела, является монтмориллонит ($\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$). Данный минерал имеет непостоянный химический состав, который зависит от содержания воды. Монтмориллонит диагностируется по слабым рефлексам 3,212; 2,579; 2,499; 1,822; 1,675 Å, некоторые из которых совпадают с более сильными рефлексам α -кварца, α -кristобалита и иллита. Низкая интенсивность рефлексов свидетельствует о малом содержании монтмориллонита в породе.

Таким образом, в ходе исследований установлено, что в состав изучаемой породы входят минералы кварца, α - и β -кristобалитов, опала, иллита и монтмориллонита.

Полученные в работе результаты позволят в дальнейшем, при разработке технологий переработки и модификации трепела, обоснованно осуществить выбор технологических параметров, с учетом специфики поведения породообразующих минералов при термическом, механическом или химическом воздействии на них.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Тамбовской области в рамках научного проекта № 19–43–680003.

Список литературы

1. Ходырев, В. М. Перспективы использования трепелов в производстве строительных материалов / В. М. Ходырев // Сухие строительные смеси. – 2013. – № 2. – С. 24–25.
2. Пат. 2561437 Российская Федерация, МПК С04В 28/26, С04В 38/10, С04В 111/40. Безобжиговый теплоизоляционный материал на основе трепела Сухоложского месторождения Свердловской области / С. С. Радаев, О. И. Селезнева, М. В. Кудоманов, Г. А. Горгодзе, Н. З. Рясная, К. С. Иванов, К. Н. Илюхин ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет». – № 2014127250/03 ; заявл. 03.07.2014 ; опубл. 27.08.2015, Бюл. № 24. – 5 с.
3. Zahalkova, J. Study of the Effect of Diatomite as a Partial Replacement of Cement in Cement Pastes / J. Zahalkova, P. Rovnanikova // Materials Science Forum. – 2016. – Vol. 865. – P. 22 – 26.

4. Мордасов, М. Д. Особенности структурных изменений трепела при его термической обработке / М. Д. Мордасов, А. В. Никитин, Д. Л. Полушкин // Сб. материалов XVII Всероссийской с междунар. участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А. Г. Мерджанова. – Черноголовка, 2019. – С. 139 – 141. doi: 10.24411/9999-004A-2019-10047

5. Мордасова, Н. А. Изучение микроструктуры трепела Краснослободского месторождения Тамбовской области / Н. А. Мордасова, Д. О. Завражин, Д. М. Мордасов // Сб. материалов XVII Всероссийской с междунар. участием школы-семинара по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А. Г. Мерджанова. – Черноголовка, 2019. – С. 142 – 144. doi: 10.24411/9999-004A-2019-10048

6. Исследование структуры полимерного композиционного материала на основе смолы ЭД-20 и нанодисперсии сополимера стирола и акриловой кислоты / Д. М. Мордасов, П. В. Макеев, Д. Л. Полушкин, М. Д. Мордасов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2019. – Т. 25, № 1. – С. 136 – 141. doi: 10.17277/vestnik.2019.01.pp.136-141

7. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А. И. Китайгородский. – М. ; Л. : Гос. изд-во технико-теорет. литературы, 1952. – 588 с.

8. Михеев, В. И. Рентгенометрический определитель минералов / В. И. Михеев. – М. : Гос. науч.-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957. – 868 с.

9. Jones, J. B. Structure of Opal / J. B. Jones, J. V. Sanders, E. R. Segnit // Nature. – 1964. – Vol. 204, No. 12. – P. 990–991.

10. Дышин, А. А. Получение α -кристобалита сушкой синтетических опаловых матриц, синтезированных золь-гель методом, в сверхкритическом диоксиде углерода / А. А. Дышин, Г. В. Бондаренко, М. Г. Киселев // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2018. – Т. 13, № 4. – С. 94 – 104.

Phase Composition of Silicon in the Krasnoslobodsky Deposit of the Tambov Region

D. M. Mordasov, M. D. Mordasov

*Department of Materials and Technology, mit@tstu.ru;
TSTU, Tambov, Russia*

Keywords: diffractogram; diffraction peak; silica; X-ray phase analysis; trembled; chemical composition.

Abstract: The study of the chemical and phase compositions of tripoli from Krasnoslobodskoye deposit in the Tambov region was carried out using modern equipment. Using the X-ray fluorescence analysis, the main elemental composition of the rock under study was established, determined mainly by the compounds of Si, Al, Fe, K, Mg, Ca, Ti, P, S, Na. It is shown that the proportion of silicon dioxide in the sample under study exceeds its content in tripoli from many Russian deposits and neighboring countries. The X-ray phase analysis with subsequent interpretation of the diffraction pattern showed that tripoli contains minerals of amorphous opal, microcrystalline α - and β -cristobalites as structural forms of silica, as well as small amounts of quartz, illite and montmorillonite impurities.

References

1. Khodyrev V.M. [Prospects for the use of tripoli in the production of building materials], *Sukhiye stroitel'nyye smesi* [Dry building mixtures], 2013, no. 2, pp. 24-25. (In Russ., abstract in Eng.)
2. Radayev S.S., Selezneva O.I., Kudomanov M.V., Gorgodze G.A., Rysnaya N.Z., Ivanov K.S., Ilyukhin K.N. *Bezobzhigovyy teploizolyatsionnyy material na osnove trepela Sukholozhskogo mestorozhdeniya Sverdlovskoy oblasti* [Non-fired heat-insulating material based on tripoli from the Sukholozhskoye field, Sverdlovsk region], Russian Federation, 2015, Pat. 2561437. (In Russ.)
3. Zahalkova J., Rovnanikova P. Study of the Effect of Diatomite as a Partial Replacement of Cement in Cement Pastes, *Materials Science Forum*, 2016, vol. 865, pp. 22-26.
4. Mordasov M.D., Nikitin A.V., Polushkin D.L. [Features of structural changes in tripoli during its heat treatment], *Sbornik materialov XVII Vserossiyskoy s mezhdunarodnym uchastiyem shkoly-seminara po strukturnoy makrokinetike dlya molodykh uchenykh imeni akademika A. G. Merzhanova* [Collection of materials of the XVII All-Russian with international participation school-seminar on structural macrokinetics for young scientists named after academician A. G. Merzhanov], Chernogolovka, 2019, pp. 139-141, doi: 10.24411/9999-004A-2019-10047 (In Russ.)
5. Mordasova N.A., Zavrazhin D.O., Mordasov D.M. [Study of the tripoli microstructure of the Krasnoslobodsky deposit of the Tambov region], *Sbornik materialov XVII Vserossiyskoy s mezhdunarodnym uchastiyem shkoly-seminara po strukturnoy makrokinetike dlya molodykh uchenykh imeni akademika A.G. Merzhanova* [Collection of materials of the XVII All-Russian with international participation school-seminar on structural macrokinetics for young scientists named after academician A. G. Merzhanov], Chernogolovka, 2019, pp. 142-144. doi: 10.24411/9999-004A-2019-10048 (In Russ.)
6. Mordasov D.M., Makeyev P.V., Polushkin D.L., Mordasov M.D. [Study of the structure of a polymer composite material based on ED-20 resin and nanodispersion of a copolymer of styrene and acrylic acid], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2019, vol. 25, no. 1, pp. 136-141, doi: 10.17277/vestnik.2019.01.pp.136-141 (In Russ., abstract in Eng.)
7. Kitaygorodskiy A.I. *Rentgenostrukturnyy analiz melkokristallicheskiykh i amorfnykh tel* [X-ray structural analysis of fine-crystalline and amorphous bodies], Moscow; Leningrad: Gosudarstvennoye izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoy literatury, 1952, 588 p. (In Russ.)
8. Mikheyev V.I. *Rentgenometricheskyy opredelitel' mineralov* [Roentgenometric determinant of minerals], Moscow: Gosudarstvennoye nauchno-tekhnicheskoye izdatel'stvo literatury po geologii i okhrane nedr, 1957, 868 p. (In Russ.)
9. Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R. Structure of Opal, *Nature*, 1964, vol. 204, no. 12, pp. 990-991.
10. Dyshin A.A., Bondarenko G.V., Kiselev M.G. [Obtaining α -cristobalite by drying synthetic opal matrices synthesized by the sol-gel method in supercritical carbon dioxide], *Sverkhkriticheskiye flyuidy: teoriya i praktika* [Supercritical fluids: theory and practice], 2018, vol. 13, no. 4, pp. 94-104. (In Russ., abstract in Eng.)

Phasenzusammensetzung von Kieselsäure aus der Lagerstätte Krasnoslobodskoye des Tambower Gebiets

Zusammenfassung: Es ist die Untersuchung der chemischen und Phasenzusammensetzungen von Tripel aus dem Krasnoslobodskoye-Feld in der Region Tambow mit modernen Geräten durchgeführt. Auf der Grundlage der

Röntgenfluoreszenzanalyse ist die Hauptelementzusammensetzung des untersuchten Gesteins ermittelt, die hauptsächlich durch die Verbindungen von Si, Al, Fe, K, Mg, Ca, Ti, P, S, Na bestimmt wird. Es ist gezeigt, dass der Anteil von Siliziumdioxid in der untersuchten Probe den Gehalt an Tripel aus vielen russischen Lagerstätten und Nachbarländern übersteigt. Die Röntgenphasenanalyse mit anschließender Interpretation des Beugungsmusters zeigte, dass Tripels Zusammensetzungen Mineralien aus amorphem Opal, mikrokristallinen α - und β -Chrystobalite als Strukturformen von Siliciumdioxid, sowie geringe Mengen an Verunreinigungen aus Quarz, Illit und Montmorillonit enthalten.

Composition de phase de silice du gisement Krasnoslobodsky de la région de Tambov

Résumé: Est réalisée une étude de la composition chimique et de la phase de la gaize du gisement Krasnoslobodsky de la région de Tambov à l'aide d'équipement moderne. A la base de l'analyse par fluorescence X, est établie la composition élémentaire principale de la roche étudiée, déterminée principalement par les composés Si, Al, Fe, K, Mg, Ca, Ti, P, S, Na. Est montré que la proportion de dioxyde de silicium dans l'échantillon étudié est supérieure à celle de nombreux gisements russes et ceux de pays voisins. L'analyse aux rayons X suivie d'interprétation du diffractogramme a montré que la composition de la gaize comprend des minéraux amorphes d'opale, microcristallins α - et β -cristobalites comme forme structurale de la silice, ainsi que dans de petites quantités des impuretés de quartz, de l'illite et de la montmorillonite.

Авторы: *Мордасов Денис Михайлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Материалы и технология»; *Мордасов Михаил Денисович* – студент, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.