УДК 552.581; 552.144; 553.69; 553.578

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КРЕМНЕЗЕМА В ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОДАХ КАК ФАКТОР КАЧЕСТВА КРЕМНИСТОГО СЫРЬЯ

## Смирнов Павел Витальевич<sup>1,2</sup>,

geolog.08@mail.ru

- <sup>1</sup> Тюменский индустриальный университет, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.
- <sup>2</sup> Институт Геологии и Палеонтологии Технического университета Клаусталь, Германия, 38678, Clausthal-Zellerfeld, Adolph-Roemer-Strasse, 2A.

**Актуальность.** В диатомитах и диатомовых глинах по мере диагенетических преобразований происходит нарушение или частичная утрата биоморфной структуры, которая обуславливает уникальные свойства диатомитов как сырья для производства фильтровальных и сорбционно-активных материалов. Трансформация структуры сопровождается и изменением вещественного состава за счет полиморфных переходов диоксида кремния – опал-А в опал-СТ, а по мере более глубоких преобразований – далее в кристобалит, тридимит. Изменения структуры и минерального состава неуклонно влекут за собой перемены промышленно значимых свойств опал-кристобалитовых пород: плотности, пористости, удельной поверхности, механической прочности и т. д. К настоящему времени в российской научной литературе мало представлены данные о том, что технологические свойства и качество кремнистого сырья контролируются степенью диагенетических преобразований, равно как не показана эта связь на примере конкретных объектов минерально-сырьевой базы.

**Цель работы:** анализ влияния степени диагенетических преобразований и фазовых переходов опал-А в опал-СТ в опал-кристобалитовых породах на промышленно значимые свойства: пористость, плотность, удельную поверхность.

**Методы исследований:** полевые исследования, рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая электронная микроскопия, определение пористости, плотности, величины удельной поверхности (методом БЭТ).

**Результаты**. Впервые для опал-кристобалитовых пород Зауралья и севера Западной Сибири показана связь между промышленно значимыми свойствами, химическим составом и фазовыми переходами кремнезема. В результате проведенных исследований можно констатировать, что при сравнении пород, находящихся на различных стадиях диагенеза, устанавливаются существенные различия в содержании кремнезема и полуторных оксидов. По мере диагенетических преобразований фиксируется увеличение содержания кремнезема, и вместе с тем повышение плотности, уменьшение пористости и изменение удельной поверхности. По данным сканирующей электронной микроскопии принята классификация изученных опал-кристобалитовых пород на четыре группы.

#### Ключевые слова:

Диатомит, трепел, опока, кремнезем, опал-А, опал-СТ, диагенез, Зауралье, Западная Сибирь.

### Введение

В краевых западной, северной и юго-западной частях Западной Сибири повсеместно выходят на поверхность палеоцен-эоценовые опал-кристобалитовые породы – диатомиты, опоки, трепелы и их глинистые разности, образуя промышленно значимые залежи этого сырья. Особенности формирования опал-кристобалитовых пород в Зауралье предопределили ситуацию, когда приповерхностное залегание имеют кремнистые отложения как разного возраста [1], так и находящиеся на различных стадиях литификации – от подстадий позднего диагенеза до раннего протокатагенеза [2].

В диатомитах по мере диагенетических преобразований происходит растворение панцирей кремнистых организмов и, соответственно, нарушение или частичная утрата биоморфной структуры, которая обуславливает уникальные свойства диатомитов как сырья для производства фильтровальных и сорбционно-активных материалов. Трансформация структуры сопровождается и изменением вещественного состава за счет последовательных реакций растворения-осаждения-перекристаллизации и полиморфных переходов кремнезема – опал-А в опала-СТ (опал-кристобалит-тридимит), а по мере более глубоких преобразований – в кристобалит, тридимит, кварц [3, 4]. Изменения структуры и минерального состава неуклонно влекут за собой перемены промышленно значимых свойств диатомитов: плотности, пористости, удельной поверхности, механической прочности и т. д. [5–11].

Зарубежные научные работы по данной теме основное внимание уделяют анализу геологических факторов, определяющих трансформацию опал-А в опал-СТ: первоначальной глубины залегания, температуры, времени постседиментационных изменений, литологии вмещающих пород, химии поровых вод, удельной площади поверхности частиц опал-А, проницаемости осадка и др. [12–18]. Обусловленность технологических свойств и качества кремнистого сырья степенью литификации, как в англоязычной, так русскоязычной литературе, на примере конкретных объектов минеральной базы рассмотрена ограниченно.

#### Объекты и методы исследований

Для проведения лабораторных исследований отбирались пробы диатомитов, опок и трепелов из карьеров и естественных обнажений Зауралья и севера Западной Сибири. Всего исследованы породы с 7 месторождений и естественных разрезов (рис. 1).



**Рис. 1.** Расположение объектов исследования: 1 – основная зона приповерхностного залегания опал-кристобалитовых пород; 2 – объекты исследований (обозначены на карте под номерами): 1 – Акрышевское месторождение; 2 – разрез «Белая Горка»; 3 – разрез Брусяна; 4 – разрез «Брусяна-Лог Луначарского»; 5 – Ирбитское месторождение; 6 – Камышловское месторождение; 7 – Курьинское месторождение

*Fig. 1.* Location of the study objects: 1 is the main area of near-surface occurrence of opal-cristobalite rocks; 2 are the objects (indicated by numbers on the map): 1 is the Akryshevskoe deposit: 2 is the Belaya Gorka section; 3 is the Brusyana section; 4 is the Brusyana-Log Lunacharskogo section; 5 is the Irbit deposit; 6 is the Kamyshlov deposit; 7 is the Kur'i deposit

Акрышевское (=Агиришское) месторождение диатомитов и опок (61°56'18.84"N, 63°8'39.55"E). Расположено у пос. Агириш Советского района Ханты-Мансийского автономного округа Тюменской области на правобережье р. Малая Сосьва к востоку от железной дороги Советский-Агириш.

Белая Горка, разрез диатомитов (57°36'34.62"N, 62°47'59.40"E). Расположен в окрестностях деревень Речкалова и Симанова Ирбитского района Свердловской области на правом берегу р. Ирбит. Длина обнажения около 300 м.

Брусяна, разрез диатомитов (56°56'51.43"N, 61°55'43.27"E). Естественное обнажение на правом берегу р. Калиновка, расположенное в 3 км к северо-востоку от д. Брусяна и в 3 км к юго-западу от д. Глядены городского округа Сухой Лог Свердловской области. На протяжении 200–300 м вскрываются диатомиты, перекрытые маломощным слоем современных отложений.

Брусяна-Лог Луначарского, разрез трепелов (56°56'59.74"N, 61°55'7.06"E). Естественное обнажение в 200 м от северо-восточной окраины д. Брусяна городского округа Сухой Лог Свердловской области в старом сухом русле р. Калиновка. На протяжении сотен метров вскрываются трепелы, белые и светло-желтые. Выделено впервые П.В. Смирновым, А.О. Константиновым, А.А. Новосёловым в 2016 г. [19].

Ирбитское месторождение диатомитов (57°39'33.16"N, 63°3'37.18"Е). Расположено на юго-восточной окраине г. Ирбит Свердловской области, в 2 км юго-восточнее железнодорожной станции Ирбит в непосредственной близости от стекольного завода.

Камышловское месторождение диатомитов (56°51'37.42"N, 62°43'35.18"E). Расположено на северо-восточной окраине г. Камышлов Свердловской области в 2 км от железнодорожной станции Камышлов.

Курьинское месторождение опок и трепелов (56°53'15.17"N, 62° 7'25.24"E). Расположено 6 км к востоку от г. Сухой Лог Свердловской области, в 4 км к северо-востоку от железнодорожной станции Кунара. Для лабораторных исследований отобраны образцы опок.

Лабораторные исследования включали в себя определение минералогической и объемной плотностей, пористости, удельной поверхности образцов кремнистых пород. Определение удельной поверхности методом БЭТ (метод Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller)) выполнено в Лаборатории физико-химических методов исследования Уральского научно-исследовательского химического института (АО «Унихим с ОЗ», г. Екатеринбург) на приборе Carlo Erba Sorpty 1750. Плотность и пористость (по керосину) исследованы на лабораторной базе ООО «Западно-Сибирский геологический центр» (г. Тюмень). Диагенетические преобразования и фазовые переходы кремнезема контролировались с помощью сканирующей электронной микроскопии на аппаратнопрограммном комплексе на базе растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6510A (Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень).

Основное внимание уделялось изучению масштабов и характера новообразований в поровом пространстве и на поверхности кремнистых микрофоссилий. Литологические и геохимические характеристики для большинства диатомитов взяты из предыдущих работ [1, 20], а для пород с естественных разрезов Белая Горка и Брусяна-Лог Луначарского определены впервые в лаборатории минералогии и геохимии исследований Технического Университета Клаусталь (г. Клаусталь-Целлерфельд, Германия). Терминология полиморфных модификаций кремнезема приведена в соответствии с фундаментальным трудом J.B. Jones, E.R. Segnit [21] и дополнившей его работой Heaney et al. [22].

Jones, Segnit [21] выделяли три группы опаловых минералов: опал-А, опал-С (опал-кристобалит) и опал-СТ (опал-кристобалит-тридимит). Для диагностики опал-С необходима оценка содержания синольного и молекулярного типов вод: в опал-С содержание молекулярной воды не превышает первых процентов, в опал-СТ достигает 10 % [23, 24]. По причине сложной диагностики с помощью стандартных аналитических методов и в силу редкой встречаемости опал-С во всех типах пород характеристика минеральных фаз кремнезема в настоящей работе произведена с использованием только двух категорий опаловых минералов: опал-А и опал-СТ. Как будет показано ниже, масштабы модификационных изменений для диатомитов, опок и трепелов могут быть оценены даже без специальных минералогических исследований - с помощью сканирующей электронной микроскопии.

## Результаты и их обсуждение

Широкий рефлекс рассеяния рентгеновских лучей в районе углов 2Θ от 20 до 26° на рентгенограммах («аморфное гало»), полосы 525, 800, 1630 см<sup>-1</sup> на инфракрасных спектрах, результаты определения химического состава указывают, что преобладающей модификацией кремнезема в опал-кристобалитовых породах является опал с начальными признаками формирования решетки кристобалита [1, 2, 20]. В системе модификационных переходов кремнезема (рис. 2) степень литификации биокремнистых отложений Зауралья из-



*Рис. 2.* Система полиморфных переходов минералов кремнезема (по J. Warren [23]) и уровень литификации опал-кристобалитовых пород Зауралья (по данным автора [1, 20])



меняется от смешанных фаз кремнезема (опал-А, опал-СТ) через опал-СТ до смешанных фаз (опал-А, опал-СТ, микрокристаллический кварц). Изучение структур пород по электронно-микроскопическим снимкам на предмет наличия признаков диагенетических преобразований крем-



**Рис. 3**. Микроструктуры пород I, II и III морфологических групп: 1a, 1b – раковины диатомовых водорослей без леписфер опал-СТ (диатомит, разрез Брусяна); 2a, 2b – новообразования опал-СТ (диатомиты/опоки, Акрышевское месторождение); За – реликты биоморфной структуры в опоках (опоки, Курьинское месторождение)

**Fig. 3.** Microstructures of rocks of I, II and III morphological groups: 1a, 1b – diatom frustules without opal-CT lepisfers (diatomite, Brusyana section); 2a, 2b – opal-CT neocrystallization (diatomites/opokas, Akryshevskoye deposit); 3a – relics of the bio-morphic structure in opokas (Kur'i deposit)

незема позволяет выделить четыре морфологические группы.

Породы первой группы – диатомиты с четкой биоморфной структурой и несущественным содержанием опал-СТ в своем составе. Характеризуются обилием фрагментов и целых створок диатомовых водорослей хорошей сохранности. Поровое пространство раковин диатомей «чистое», часто полностью свободно от глинистых минералов; сколь либо явных признаков раскристаллизации в опал-СТ не наблюдается (рис. 3, 1а, 1b). К этой группе пород, из числа изученных, автором отнесены диатомиты обнажений Брусяна и Белая Горка и Ирбитского и Камышловского месторождений.

Вторая группа объединяет породы с биоморфной микроструктурой, где микрокристаллический опал-СТ в виде леписфер с ребристой или гладкой поверхностью заполняет поровое пространство как между фрагментами и целыми панцирями диатомей, так и непосредственно в сложнопостроенных створках диатомовых водорослей различного размера и формы (рис. 3, 2a, 2b). Эту группу представляют породы Акрышевского месторождения. Важно отметить, что эти породы даже макроскопически проявляют близость к опокам – они относительно крепкие, плотные образования.

В опоках Курьинского месторождения (III морфологическая группа) четко видно, что порода уже полностью потеряла свою биоморфную микроструктуру, однако новообразования минералов кремнезема нередко повторяют контуры кремнистых микрофоссилий (рис. 3, 3а). На фоне опаловой массы встречаются реликты раковин диатомовых с признаками их трансформации и замещения бесструктурной массой различных модификаций кремнезема.

Трепелы из обнажения Брусяна-Лог Луначарского формируют четвертую группу пород. В них отсутствуют признаки первичной биогенной структуры (рис. 4), они сложены мельчайшими глобулами опал-СТ размерами в основном 0,06–0,001 мм. Глобулы контактируют между собой, перемежаясь как с частицами других минеральных фаз (глин, кварца, реже полевых шпатов) [25], так и непосредственно друг с другом. В целом для трепелов характерны конденсационные структуры с признаками начала перехода в кристаллизационные. В трепелах отмечается повышенное, по сравнению с диатомитами, количество ультрапор (в структуре глобул с эффективными радиусами менее 0,25 нм).

При комплексировании полученных данных с результатами определения физических свойств кремнистых пород устанавливается ряд закономерностей. По мере диагенетических преобразований фиксируются увеличение содержания SiO<sub>2</sub> от диатомитов через опоки к трепелам, и вместе с тем повышение плотности и уменьшение пористости (рис. 5). В трепелах структура формируется при разрушении и растворении диатомей, в результате происходит замена на агрегаты с относительно тонкими и близкими по размеру зернами опал-А и опал-СТ, что приводит также и к значительному – до 92 % – увеличению содержания кремнезема.

#### Заключение

По результатам проведенных исследований можно констатировать, что при сравнении пород, находящихся на различных стадиях диагенеза, устанавливаются существенные различия в содержании кремнезема и полуторных оксидов. По мере диагенетических преобразований и потери биоморфной структуры фиксируется увеличение содержания кремнезема и повышение плотности. Крайне показателен с этой точки зрения пример с изученными обнажениями около д. Брусяна: два предельно близко расположенных объекта минерально-сырьевой базы с макроскопически неразличимыми породами сложены соответственно диатомитами и трепелами, для которых значения по-



**Рис. 4.** Глобулярная микроструктура трепелов (разрез Брусяна-Лог Луначарского): а) общий вид трепелов под микроскопом; b) неизометричность частиц кремнезема

**Fig. 4.** Globular tripolite microstructure (Brusyana-Log Lunacharskogo section): a) general view of tripolite under a microscope; b) non-isometric silica particles



**Рис. 5.** Связь вариативности основных промышленно значимых свойств опал-кристобалитовых пород со степенью их литификации: φ – коэффициент пористости; ρ<sub>v</sub> – плотность объемная; ρ<sub>min</sub> – плотность минеральная; S – удельная поверхность

**Fig. 5.** Relation between variability of the main industrially significant properties of opal-cristobalite rocks and dependence and degree of lithification:  $\varphi$  – the porosity coefficient;  $\rho_v$  – the bulk density;  $\rho_{\min}$  – the mineral density; S – the specific surface area

ристости, плотности и удельной поверхности отличаются существенно. Разница в содержании  $\rm SiO_2$  достигает 12–13 %.

В случае если литификация кремниевого биогенного материала происходила постепенно и по всей массе осадка, у вновь образованных пород опок - уменьшение пористости, связанное с деструкцией биогенной структуры, сочетается с увеличением удельной поверхности. Кремнистые осадки, седиментогенез которых происходил в более активной гидродинамической среде, преобразуются в трепелы [25], которые «проигрывают» и диатомитам, и опокам по большинству промышленно значимых свойств. Трепелы в отличие от диатомитов, опок и их глинистых разностей обладают принципиально другими свойствами: большим удельным весом, меньшими пористостью и удельной поверхностью и, соответственно, меньшей способностью к сорбции. В естественном состоянии трепелы пластичностью не обладают: приобретают

ее при нарушении структурных связей, при естественной влажности не размокают, а будучи помещенными в воду в воздушно-сухом состоянии в течение нескольких минут растрескиваются, распадаясь на обломки. Исключение составляет соотношение оксидов Si, Al, Fe: по этому показателю трепелы превосходят другие разности опал-кристобалитовых пород и могут рассматриваться как уникальное высококремнистое маложелезистое сырье.

Совместное нахождение опал-А и опал-СТ в биокремнистых отложениях способствует их «окремнению» и повышению механических свойств, обеспечивая дополнительную цементацию породы [26, 27], что видно на примере пород Акрышевского месторождения. Существование опала-СТ в очень молодых и поверхностных породах [28] также показывает, что время не обязательно является «причиной» в диагенезе кремнезема: диатомиты разреза Брусяна содержат более древний комплекс диатомовых водорослей *Trinacria ventriculosa-Sheshukovia mirabilis* и, соответственно, древнее пород с Акрышевского месторождения, однако в них отсутствуют новообразования кремнезема и степень литификации ниже.

Анализ преобладающих форм кремнезема, равно как изменчивости минерального и химического состава по разрезу, имеет значение при изучении месторождений, имеющих длительную историю разработки и существенные глубины. При продолжительной эксплуатации таких объектов минерально-сырьевой базы породами, вовлекающимися в разработку, становятся отложения, свойства которых отличны от тех, что исследовались лабораторно на этапе разведки.

Такого рода исследования должны лежать в основе дополнения промышленной классификации опал-кристобалитовых пород, которая учитывала бы не столько фазовые переходы кремнезема, о которых шла речь в настоящей статье, сколь обуславливаемые ими свойства. Вынесенные в принятую промышленную классификацию [29] типы сырья

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов П.В., Константинов А.О. Сравнительные исследования эоценовых и палеоценовых диатомитов Зауралья (на примере Камышловского месторождения и разреза Брусяна) // Известия Томского Политехнического Университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 11. С. 96–102.
- Ушатинский И.Н., Гаврилова Л.М. Вещественный состав и формы кремнезема кремнистых пород кайнозоя и мезозоя Западной Сибири // Комплексное освоение минерально-сырьевых ресурсов Западной Сибири. – Тюмень: ЗапСибНИГНИ, 1985. – С. 10–15.
- Williams L.A., Crerar D.A. Silica diagenesis, II. General mechanisms // Journal of Sedimentary Petrology. 1985. V. 55. № 3. P. 312–321.
- Williams L.A., Parks G.A., Crerar D.A. Silica diagenesis, I. Solubility controls // Journal of Sedimentary Petrology. 1985. V. 55. – № 3. – P. 301–311.
- Kastner M., Keene J.B., Gieskes J.M. Diagenesis of siliceous ooze, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation-an experimental study // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1977. - № 41. - P. 1041-1059.
- Tada R., Lijima A. Petrology and diagenetic changes of Neogene siliceous rocks in northern Japan // Journal of Sedimentary Petrology. - 1983. - № 53. - P. 911-930.
- Chaika C., Dvorkin J. Ultrasonic velocities of opaline rocks undergoing silica diagenesis // Geophysical Research Letters. 1997. – № 24. – P. 2039–2042.
- Opal-A/opal-CT phase boundary inferred from bottom-simulating reflectors in the southern South Korea Plateau, East Sea (Sea of Japan) / G.H. Lee et al. // Geophysical Research Letters. – 2003. – V. 30. – № 24. – 2238. DOI: 10.1029/2003GL018670.
- Davies R.J., Goulty N.R., Meadows D. Fluid flow due to the advance of basin scale silica reaction zones // Geological Society of America Bulletin. 2008. № 120. P. 195-206.
- Mechanical strength of the transition zone at the boundary between opal-A and opal-CT zones in siliceous rocks / E. Ishii et al. // Engineering Geology. - 2011. - V. 122. - № 3. - P. 215-221.
- 11. Lynne B.Y. Impact of three common post-depositional environmental settings on siliceous sinter diagenesis: an eight year experiment // Journal of Volcanology and Geothermal Research. -

(т. е. разности пород – диатомиты, опоки, трепелы) и их градация по степени качеству (высококондиционное, низкокондиционное) не отражают всего многообразия возможных сочетаний свойств опал-кристобалитовых пород, а тем более возможных направлений их использования. Используемая классификация лишь воспроизводит устаревшую к настоящему моменту систему переработки, ориентированную на производство товаров с низкой добавленной стоимостью. Возможность разделения пород по качеству видна на примере объектов, составляющих первую морфологическую группу. Из их числа существенно меньшей удельной поверхностью (разница в 1,75–2,24 раза), при близости значений других свойств, обладают диатомиты обнажения Брусяна, в отличие от трех других одновозрастных и сложенных идентичным комплексом кремнескелетной фауны диатомитов. Аналогично по мере расширения выборки изучаемых опок и трепелов появится возможность также аргументированно дифференцировать их на группы.

2015. - V. 292. - № 1. - P. 84-101. DOI: 10.1016/j.jvolgeores.2015.01.007.

- Keene J.B. Cherts and Porcellanites from the North Pacific // Deep Sea Drilling Project. – 1975. – № 32. – P. 429–507. DOI: 10.2973/dsdp.proc.32.114.1975.
- Kastner M. Silica polymorphs // Marine Minerals. 1979. -№ 6. - P. 99-106.
- Hein J.R., Sancetta C., Morgenson L.A. Petrology and Geochemistry of Silicified Upper Miocene Chalk, Costa Rica Rift // Deep Sea Drilling Project. 1983. № 69. P. 395-422. DOI: 10.2973/dsdp.proc.69.116.1983.
- Stamatakis M., Magganas A.C. Thermally induced silica transformation of Pliocene diatomaceous layers from Aegina island Greece // Siliceous deposits of Tethys and Pacific regions. - New York: Springer-Verlag, 1988. - P. 141-150.
- Lynne B.Y., Campbell K.A. Diagenetic transformations (opal-A to quartz) of low and mid-temperature microbial textures in siliceous hot-spring deposits, Taupo Volcanic Zone, New Zealand // Canadian Journal of Earth Sciences. 2003. V. 40. № 11. P. 1679–1696.
- 17. Fossil diatoms from endogangue of the Ypresian phosphatic pellets of the Gafsa-Metlaoui basin: implication on the origin of biogenic silica and depositional environment / A.H. Ahmed, A. Tlili, A. Zalat, Y. Jeddoui // Arabian Journal of Geosciences. 2015. V. 8. № 2. P. 1077-1087.
- Geilert S., Vroon P.Z., Van Bergen M.J. Effect of diagenetic phase transformation on the silicon isotope composition of opaline sinter deposits of Geysir, Iceland // Chemical Geology. - 2016.
  - № 433. - P. 57-67.
- Смирнов П.В. Предварительные результаты ревизии минерально-сырьевой базы опал-кристобалитовых пород в Среднем Зауралье // Известия Томского Политехнического Университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 4. – С. 28–37.
- 20. Смирнов П.В. Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения // Известия Томского Политехнического Университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 327. – № 6. – С. 93–104.
- Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases // Australian Journal of Earth Sciences. – 1971. – № 18. – P. 57–68.

- Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications / ed. by P.J. Heaney, C.T. Prewitt, C.V. Gibbs. – Washington, D.C.: Mineralogical Society of America, 1994. – 606 p.
- Warren J. Silica mobility and replaced evaporites: 2 replaced CaSO<sub>4</sub> http://www.saltworkconsultants.com/blog/silica-mobility-and-replaced-evaporites-2-replaced-caso4-02 (дата обращения: 25.05.2017).
- Day R., Jones B. Variations in water content in opal-a and opal-CT from geyser discharge aprons // Journal of Sedimentary Research. - 2008. - V. 78. - № 4. - P. 301-315.
- Силицитовые породы Воронежской антеклизы и Среднего Поволжья / Н.И. Афанасьева, Д.А. Дмитриев, А.В. Жабин, С.О. Зорина // Вестник ВГУ, Серия: Геология. 2006. № 2 С. 68–76.
- 26. DeMaster D.J. The Diagenesis of Biogenic Silica: Chemical Transformations Occurring in the Water Column, Seabed, and Crust

(Second Edition) // Treatise on Geochemistry. – 2014. – N<br/>29. – P. 103–111.

- Silica diagenesis and benthic fluxes in the Arctic Ocean / C. Marza, A.-K. Meinhardt, B. Schnetger, H.-J. Brumsack // Marine Chemistry. - 2015. - V. 171. - P. 1-9.
- Jones B., Renaut R.W. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transformation: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland // Sedimentology. – 2007. – V. 54. – № 4. – P. 921–949.
- 29. Методические рекомендации по применению Классификации запасов месторождений и прогнозных ресурсов твердых полезных ископаемых. Кремниевые породы. – М.: Министерство природных ресурсов Российской Федерации, 2007. – 36 с.

Поступила 26.05.2017 г.

#### Информация об авторах

*Смирнов П.В.*, заместитель директора НОЦ «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета; научный сотрудник Института Геологии и Палеонтологии Технического университета Клаусталь.

UDC 552.581; 552.144; 553.69; 553.578

# SILICA PHASE TRANSITIONS IN OPAL-CRISTOBALITE ROCKS AS A FACTOR OF QUALITY OF SILICEOUS RAW MATERIAL

## Pavel V. Smirnov,

geolog.08@mail.ru

Industrial University of Tyumen, 38, Volodarsky Street, Tyumen, 625000, Russia.

**Relevance of the discussed issue.** In diatomite and clayey diatomite during diagenetic transformations, there is a disturbance or partial loss of biomorphic structure, which determines the unique properties of diatomites as raw materials for production of filtering and sorption-active materials. Structure transformation is accompanied as well by the change in material composition due to the polymorphic transitions of silica – opal-A in opal-CT, and at deeper transformations – further into cristobalite, tridymite. The changes in structure and mineral composition inevitably lead to the changes in industrially significant properties of opal-cristobalite rocks: density, porosity, specific surface, mechanical strength, etc. To date, the Russian scientific literature has little information on the fact that technological properties and quality of siliceous raw materials are controlled by the degree of diagenetic transformation, this relationship is not shown as well on the example of specific mineral resource base facilities.

**The main aim** is to analyze the effect of the degree of diagenetic transformations and phase transitions of opal-A in opal-CT in opal-cristobalite rocks on industrially significant properties: porosity, density, specific surface.

**The methods used in the research:** field studies, X-ray fluorescence analysis, scanning electron microscopy, determination of porosity, density, specific surface area (BET method).

**The results.** For the first time, the relationship between the physical properties, chemical composition and phase transitions of silica in rocks is shown for the objects of mineral-raw-material base of opal-cristobalite rocks of the Transuralian region and North Western Siberia. According to the results of the studies carried out, it can be stated that when comparing rocks in different stages of diagenesis, significant differences in the content of silica and sesquioxides are determined. At diagenetic transformations one can observe the growth of silica content and at the same time increase in density, reduction in porosity and change in the specific surface. According to the scanning electron microscopy data, the studied opal-cristobalite rocks were classified into four groups.

#### Key words:

Diatomite, tripolite, opoka, silica, opal-A, opal-CT, diagenesis, Transuralian region, Western Siberia.

#### REFERENCES

- Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Comparative studies of Eocene and Paleocene diatomite from Trans-Urals (on the example of Kamyshlov deposit and section Brusyana). Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2016, vol. 327, no. 11, pp. 96–102. In Rus.
- Ushatinskiy I.N., Gavrilova L.M. Veshchestvenny sostav i formy kremnezema kremnistykh porod kaynozoya i mezozoya Zapadnoy Sibiri [Material composition and silica phases of siliceous rocks on Cenozoic and Mezozoic of Western Siberia]. Kompleksnoe osvoenie mineralno-syrevykh resursov Zapadnoy Sibiri [Complex exploration of mineral resources in Western Siberia]. Tyumen, ZapSib-NIGNI Publ., 1985. pp. 10–15.
- Williams L.A., Crerar D.A. Silica diagenesis, II. General mechanisms. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1985, vol. 55, no. 3, pp. 312–321.
- Williams L.A., Parks G., Crerar D.A. Silica diagenesis, I. Solubility controls. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1985, vol. 55, no. 3, pp. 301–311.
- Kastner M., Keene J.B., Gieskes J.M. Diagenesis of siliceous ooze, I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation-an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, no. 41, pp. 1041–1059.
- Tada R., Lijima A. Petrology and diagenetic changes of Neogene siliceous rocks in northern Japan. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1983, no. 53, pp. 911–930.
- Chaika C., Dvorkin J. Ultrasonic velocities of opaline rocks undergoing silica diagenesis. *Geophysical Research Letters*, 1997, no. 24, pp. 2039–2042.
- Lee G.H., Kim H.-J., Jou H.-T., Cho H.-M. Opal-A/opal-CT phase boundary inferred from bottom-simulating reflectors in the southern South Korea Plateau, East Sea (Sea of Japan). *Geophysical Research Letters*, 2003, vol. 30, no. 24, pp. 2238. DOI: 10.1029/2003GL018670.

- Davies R.J., Goulty N.R., Meadows D. Fluid flow due to the advance of basin scale silica reaction zones. *Geological Society of America Bulletin*, 2008, no. 120, pp. 195–206.
- Ishii E., Sanada H., Iwatsuki T., Sugita Y., Kurikami H. Mechanical strength of the transition zone at the boundary between opal-A and opal-CT zones in siliceous rocks. Engineering Geology, 2011, no. 122, pp. 215–221. DOI: 10.1016/j.enggeo.2011.05.007.
- Lynne B.Y. Impact of three common post-depositional environmental settings on siliceous sinter diagenesis: an eight year experiment. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2015, vol. 292, no. 1, pp. 84–101.
- Keene J.B. Cherts and Porcellanites from the North Pacific. Deep Sea Drilling Project, 1975, vol. 32, pp. 429-507. DOI: 10.2973/dsdp.proc.32.114.1975.
- Kastner M. Silica polymorphs. Marine Minerals, 1979, no. 6, pp. 99-106.
- Hein J.R., Sancetta C., Morgenson L.A. Petrology and Geochemistry of Silicified Upper Miocene Chalk, Costa Rica Rift. *Deep Sea Drilling Project*, 1983, vol. 69, pp. 395–422. DOI: 10.2973/dsdp.proc.69.116.1983.
- Stamatakis M., Magganas A.C. Thermally induced silica transformation of Pliocene diatomaceous layers from Aegina island Greece. *Siliceous deposits of Tethys and Pacific regions*. New York. Springer-Verlag, 1988. pp. 141–150.
- Lynne B.Y., Campbell K.A. Diagenetic transformations (opal-A to quartz) of low and mid-temperature microbial textures in siliceous hot-spring deposits, Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 2003, vol. 40, no. 11, pp. 1679-1696.
- Ahmed A.H., Tlili A., Zalat A., Jeddoui Y. Fossil diatoms from endogangue of the Ypresian phosphatic pellets of the Gafsa-Metlaoui basin: implication on the origin of biogenic silica and depositional environment. Arabian Journal of Geosciences, 2015, vol. 8, no. 2, pp. 1077–1087.

- Geilert S., Vroon P.Z., van Bergen M. J. Effect of diagenetic phase transformation on the silicon isotope composition of opaline sinter deposits of Geysir, Iceland. *Chemical Geology*, 2016, no. 433, pp. 57–67.
- Smirnov P.V. Preliminary results of revision of mineral-raw material base of opal-cristobalite rocks in Middle Trans-Urals. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2017, vol. 328, no. 4, pp. 28–37. In Rus.
- Smirnov P.V. Results of comprehensive studies of diatomite material composition from Irbit deposit. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering, 2016, vol. 327, no. 6, pp. 93–104.
- Jones J.B., Segnit E.R. The nature of opal. I. Nomenclature and constituent phases. Australian Journal of Earth Sciences, 1971, no. 18, pp. 57–68.
- Silica: Physical Behavior, Geochemistry, and Materials Applications / ed. by P.J. Heaney, C.T. Prewitt, C.V. Gibbs. Washington, D.C., Mineralogical Society of America, 1994. 606 p.
- Warren J. Silica mobility and replaced evaporites: 2 replaced CaSO<sub>4</sub> http://www.saltworkconsultants.com/blog/silica-mobility-and-replaced-evaporites-2-replaced-caso4-02 (accessed 25 May 2017).
- Day R., Jones B. Variations in water content in opal-A and opal-CT from geyser discharge aprons. *Journal of Sedimentary Res*earch, 2008, vol. 78, no. 4, pp. 301–315.

- Afanaseva N.I., Dmitriev D.A., Zhabin A.V., Zorina S.O. Silitsitovye porody Voronezhskoy anteklizy i Srednego Povolzhya [Siliceous rocks of Voronezh Anteclise and Middle Povolzhye]. Vestnik VGU, Seriya: Geologiya, 2006, no. 2, pp. 68–76.
- DeMaster D.J. The Diagenesis of Biogenic Silica: Chemical Transformations Occurring in the Water Column, Seabed, and Crust (Second Edition). *Treatise on Geochemistry*, 2014, no. 9, pp. 103-111.
- Marza C., Meinhardt A.-K., Schnetger B., Brumsack H.-J. Silica diagenesis and benthic fluxes in the Arctic Ocean. *Marine Chemi*stry, 2015, no. 171, pp. 1–9.
- Jones B., Renaut R.W. Microstructural changes accompanying the opal-A to opal-CT transformation: new evidence from the siliceous sinters of Geysir, Haukadalur, Iceland. *Sedimentology*, 2007, vol. 54, no. 4, pp. 921–949.
- 29. Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu Klassifikatsii zapasov mestorozhdeny i prognoznykh resursov tverdykh poleznykh iskopaemykh. Kremnievye porody [Methodical recommendations on application of the Classification of the reserves of deposits and the forecast resources of solid minerals. Siliceous rocks]. Moscow, Ministry of Natural Resources of the Russian Federation Publ., 2007. 36 p.

Received: 26 May 2017.

### Information about the authors

Pavel V. Smirnov, deputy director, Industrial University of Tyumen.