УДК 552.086; 552.581

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЛЕКСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ДИАТОМИТОВ ИРБИТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Смирнов Павел Витальевич,

geolog.08@mail.ru

Научно-образовательный центр «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета, Россия, 625000, г. Тюмень, ул. Володарского, 38.

Актуальность. Ирбитское месторождение диатомитов является одним из крупнейших в России и Зауралье, но на данный момент используется для производства товаров с низкой добавленной стоимостью. Несмотря на долгую историю промышленной эксплуатации, комплексные исследования вещественного состава диатомитов никогда не осуществлялись, проводилось изучение химических и минералогических свойств данных пород. Детальное изучение вещественного состава диатомитов позволит планировать их использование в новых высокотехнологичных отраслях промышленности.

Цель работы: комплексные исследования вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения для определения перспектив расширения сферы их использования.

Методы исследований: полевые исследования, рентгеноструктурный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, дифференциальный термический анализ, сканирующая электронная микроскопия, литолого-петрографический анализ.

Результаты. Изучен вещественный состав диатомитов Ирбитского месторождения с применением современных инструментальных методик. Диатомит в основной массе сложен рентгеноаморфным опалом и α-кварцем с малым присутствием кристобалита и характеризуется высокой степенью однородности по химическому и минералогическому составу. Мелкие фракции преимущественно глинистые по составу, что позволяет планировать очистку породы за счет их удаления. Приуроченность наибольших содержаний металлов к фракциям менее 0,005 мм может приниматься во внимание при планировании технологических операций по обогащению породы. Наличие набухающих глинистых минералов определяет необходимость поддержания соотношения твердой фазы к жидкой в достаточно высоких пределах для обеспечения достаточной подвижности суспензии при перемешивании в процессе выщелачивания. Общее содержание основных микроэлементов не препятствует использованию диатомитов для производства фильтровальных материалов, наполнителей, катализаторов, а высокие содержания диоксида кремния позволяют рассматривать диатомит как перспективное сырье для огнеупоров, шлифовальных материалов, а также диатомовых концентратов высокой чистоты, сырья для химической, фармацевтической и стекольной промышленности.

Ключевые слова:

Опал-кристобалитовые породы, диатомит, Ирбит, ирбитская свита, Зауралье, литология.

Введение

Опал-кристобалитовые породы традиционно рассматриваются в качестве минерального сырья, востребованного в различных отраслях промышленности: химической [1, 2], нефтегазовой [3], пищевой [4, 5], строительных материалов [6–10], фильтровальных материалов [11–13] и катализаторов [14, 15] и сельском хозяйстве [16, 17]. Значительный набор полезных свойств опал-кристобалитовых пород и многообразие возможных областей применения во многом определяют устойчивую тенденцию к увеличению спроса на данный вид сырья на мировом рынке. Так, по данным Геологической службы США добыча диатомитов в мире увеличилась с 1,660 тыс. т в 1990 г. до 2,360 тыс. т в 2014 г. [18].

Территория среднего Зауралья в пределах Челябинской, Свердловской и Курганской областей характеризуется значительными запасами опалкристобалитовых пород – эоценовых диатомитов, опок и трепелов серовской и ирбитской свит [19]. Данные отложения формируют поверхностный покров обширной территории восточного склона Урала и Зауралья [19–21].

Одним из крупнейших месторождений не только в регионе, но и в России, является Ирбитское месторождение диатомита. Данное месторождение, расположенное непосредственно в черте г. Ирбита, было открыто по результатам комплексных геолого-разведочных работ в 30-40-х гг. XX в. и в дальнейшем неоднократно становилась объектом поисково-оценочных работ для подсчета и уточнения запасов [22]. Установленная в ходе проведенных работ диатомитовая толща сложена породами раннеэоцеонового возраста и хорошо выдержана на значительной площади.

Необходимо отметить, что Ирбитское месторождение исторически рассматривалось в первую очередь как сырьевая база для производства легковесного строительного кирпича [23]. Соответственно, проводимые ранее исследования ограничивались изучением общего химического и минерального составов и проведением специализированных технологических испытаний, направленных на уточнение возможностей практического использования пород [24-26]. Общие характеристики минерального состава и физических свойств диатомитов Ирбитского месторождения содержатся в работах У.Г. Дистанова и П.П. Генералова [19, 20]. В настоящее время диатомиты Ирбитского месторождения используются в производстве теплоизоляционных и фильтровальных материалов.

Детальное изучение диатомитов Ирбитского месторождения может стать теоретической основой для совершенствования методов их переработки и расширения потенциальных сфер использования. Комплексный подход к изучению механизмов и процессов, лежащих в основе формирования структуры и свойств природных материалов, предложенный А.Е. Ферсманом, позволяет рассматривать возможность создания новых прогрессивных технологий в строительном и техническом материаловедении, основанных на глубокой химической переработке минерального сырья [27], что особенно актуально для опал-кристобалитовых пород.

Объекты и методы исследований

Материалом для исследований послужили 7 образцов диатомита Ирбитского месторождения, расположенного на юго-восточной окраине г. Ирбита Свердловской области, в 2 км юго-восточнее железнодорожной станции Ирбит (рис. 1). Породы отобраны в окрестностях горы Пушкаревой (г. Ирбит) с глубины 2,5 м с зачищенной стенки карьера.

Ирбитское месторождение представляет собой крупную пластообразную залежь диатомитов. Мощность диатомитов в пределах месторождения не подвергается существенному изменению. По основным физическим свойствам исследованные диатомиты идентичны диатомитам других месторождений Зауралья [19]. Макроскопически порода светло-серого цвета с желтоватым оттенком, слабосцементированная, лёгкая, при растирании пыльная, пачкает руки, липнет к языку, при взаимодействии с HCl реакции не наблюдается.

Физические свойства (гранулометрический состав, прочность, плотность и пластичность) диатомитов Зауралья подробно описаны в работе П.П. Генералова [20]. По гранулометрическому составу основную массу породы составляют 0,05-0,01 мм 4 фракции: 10-49%, 0,01-0,005 mm - 16-32 %, 0,005-0,001 mm -18–45 %, <0,001 мм – 15–34 %. Более крупные зерна содержатся в количествах от долей процента до первых процентов. В классификации сырья по содержанию фракции <0,001 мм порода относится к низко- и среднедисперсным; по огнеупорности к тугоплавким, а по степени спекания – к группе неспекающегося сырья. Воздушно-сухие образцы диатомитов, помещенные в воду, распадаются почти мгновенно, превращаясь в суспензию. Исследуемые диатомиты при замешивании с водой образуют довольно вязкие суспензии вследствие значительного содержания набухающих глинистых минералов. Объемная плотность в куске составляет 0,84-1,1, в порошке - 0,5-0,56 г/см³, минеральная – 2,19–2,40 (до 2,55) г/см³. Удельная поверхность диатомитов в естественном состоянии 30,4-47,0 м²/г. В абсолютно сухом состоянии диатомиты имеют прочность 4-6 МПа, в водонасыщенном - 0,1-0,6 МПа. Коэффициент теплопроводности 0,098-0,202 %. По степени пластичности исследуемые породы относятся к группе умеренно-пластичного сырья – число пластичности варьирует от 7,8 до 13,9 [20].



 Рис. 1.
 Обзорная карта Ирбитского месторождения: 1 – расположение Ирбитского месторождения; 2 – карьер

 Fig. 1.
 Overview map of Irbit deposit: 1 is the location of Irbit deposit; 2 is the quarry

Отобранные пробы были проанализированы с помощью современных инструментальных методик: рентгеноструктурного анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии, литолого-петрографического анализа. Кроме того, диатомит был разделен на 4 фракции (0,05-0,01 мм, 0,01-0,005 мм, 0,005-0,001 мм, <0,001 мм), для каждой из которых определен минеральный и элементный состав. Исследования общего химического, элементного и минерального составов были выполнены в Центре коллективного пользования многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), микроскопические исследования и термический анализ - на базе ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» и ООО «ЗапСибГЦ» (г. Тюмень).

Элементный анализ геологических образцов выполнен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) в Аналитическом центре Института геологии и минералогии СО РАН. Для переведения в раствор определяемых элементов применяли сплавление образцов с метаборатом лития в платиновых тиглях при температуре 1050 °C в муфельной печи. Полученные плавы растворяли в разбавленной HNO₃ с добавлением следовых количеств HF, непосредственно перед выполнением ИСП-МС измерений растворы разбавляли с добавлением внутреннего стандарта. Необходимый уровень кислотности при растворении плава и выполнении всех стадий разбавления был установлен экспериментально и поддерживался на уровне 4 % HNO₃ [28, 29]. Все измерения выполнены на ИСП масс-спектрометре высокого разрешения ELEMENT производства Finnigan Mat. Элементы Be, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pb, Th, U определены в низком разрешении, т. к. на них нет существенных наложений; элементы Sc, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga – в среднем разрешении для отделения спектральных помех. Учет наложений оксидов бария на европий проводили на основе выполненных модельных экспериментов. Расчет концентраций выполнен по внешней градуировке в сочетании с внутренним стандартом. Правильность разработанной методики подтверждена сравнением полученных результатов для стандартных образцов BCR-1, JG-1A, СГД-1А с аттестованными значениями. Погрешность анализа не превышает 10 %. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ проб выполнялся на рентгеновском спектрометре ARL-9900-XP производства Applied Research Laboratories. Анализируемая проба высушивалась при 105 °С в течение 1,5 часов, затем прокаливалась при 960 °C в течение 2,5 часов и смешивалась с флюсом (66,67 % тетрабората лития, 32,83 % метабората лития и 0,5 % лития бромистого) в соотношении 1:9 (общий вес смеси составляет 5 г). Смесь плавилась в платиновых тиглях в индукционной печи Lifumat-2,0-Ох. Для контроля правильности анализа использовались государственные стандартные образцы состава горных пород. Рентгенофазовый анализ проб выполнялся на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA производства Thermo Scientific ARL Products. Образцы истирались в спирте в агатовой ступке и наносились на стеклянную подложку размером 2×2 см. Толщина препарата составляла ~ 20 мг/см². Образцы были отсканированы в интервале от 2° до 65° (2Θ с шагом 0,05°, время сканирования в точке составляло 3 с. Расшифровка рентгеновских дифракционных картин минералов проводилась сопоставлением с эталонными карточками Международной порошковой базы данных - Powder diffraction files (PDF). ИК-спектры регистрировались в диапазоне волновых чисел от 370 до 4000 см⁻¹ на фурье-спектрометре VERTEX 70 FT IR производства Bruker. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Литолого-петрографическое описание проводилось в шлифах, подготовленных по стандартной методике [30].

Отделение фракций и гранулометрический состав тонких фракций определялись при помощи шламового анализатора АДАП. Материал в аппарате разделяется на пять классов крупности. Пределы крупности в каждом классе устанавливаются расходом воды, проходящей через камеры с различным сечением. Для определенной максимальной крупности исходного материала при известной скорости восходящего потока диапазон крупности зерен, оседающих в каждой камере, рассчитывается по номограмме, построенной по формуле Стокса, определяющей скорость оседания частиц.

Результаты и обсуждение

Основным компонентом химического состава пород является диоксид кремния – среднее содержание достигает 78,02 %, больше половины из которой находится в аморфном состоянии; в подчиненном количестве – полуторные оксиды алюминия и железа (III) (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав диатомита Ирбитского месторождения

Table 1.	Chemical	composi	tion of	Irbit	deposit	diatomite

SiO ₂	SiO2ам	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	BaO	SO₃	V ₂ O ₅	Cr_2O_3	NiO	п.п.п.,% LOI, %
78,02	46,29	0,56	7,40	3,61	0,02	1,04	0,28	0,40	1,15	0,05	0,02	<0,03	0,04	0,02	<0,01	7,47

Примечание. Содержания элементов приведены в %. п.п.п. – потери при прокаливании.

Note. Elements content is in %. LOI is loss on ignition.



Fig. 3. X-ray diagrams of diatomite fractions: 1 - 0,05 - 0,01; 2 - 0,01 - 0,005; 3 - 0,005 - 0,001; 4 - <0,001 mm

Результаты исследования микроэлементного состава диатомита Ирбитского месторождения представлены в табл. 2.

Таблица 2.	Микроэлементный	состав	диатомита	Ирбитского
	месторождения			

 Table 2.
 Rare and trace elements composition of Irbit deposit diatomite

Элементы	Диатомит	Фракции, мм/Fraction size, mm					
Elements	Diatomite	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001		
Be	1,54	1,12	1,49	0,96	1,43		
Sc	9,7	8,5	8,9	10,9	12,7		
Ti	0,36	0,42	0,41	0,38	0,38		
V	244	207	206	268	319		
Cr	108	239	147	135	139		
Co	8,7	7,8	8,3	10,8	12,3		
Ni	9,2	14,0	15,9	16,5	35		
Cu	14,0	46	27	28	51		
Zn	72	162	119	130	173		
Ga	9,3	9,9	9,1	9,8	12,2		
Rb	59	67	52	51	62		
Sr	41	103	78	54	59		
Zr	125	293	189	90	97		
Nb	8,1	10,1	8,8	7,2	7,6		
Мо	1,63	4,0	1,73	1,62	2,8		
Sb	0,23	0,26	0,18	0,18	0,29		
Cs	4,0	3,1	2,5	3,3	4,5		
Ва	196	364	283	169	196		
Pb	10,0	28	16,7	16,3	36		
Y	11,7	14,0	13,8	10,2	11,6		
La	13,9	14,3	13,3	11,9	12,8		
Ce	28	28	27	24	26		
Pr	3,3	3,6	3,3	3,1	3,3		
Nd	13,1	13,5	12,6	10,9	12,8		
Sm	2,3	2,7	2,4	2,2	2,7		
Eu	0,48	0,52	0,47	0,49	0,54		
Gd	2,2	2,2	2,1	2,3	2,2		
Tb	0,40	0,32	0,32	0,35	0,35		
Dy	2,1	2,2	2,1	1,72	1,80		
Но	0,38	0,46	0,45	0,37	0,35		
Er	1,05	1,32	1,37	1,02	1,02		
Tm	0,18	0,21	0,22	0,17	0,17		
Yb	1,17	1,35	1,40	1,09	1,09		
Lu	0,18	0,21	0,21	0,16	0,16		
Hf	3,1	7,5	4,6	2,2	2,4		
Та	0,66	0,66	0,63	0,57	0,51		
Th	5,2	4,1	3,6	3,6	4,3		
U	1,37	1,51	1,29	1,18	1,21		

Примечание. Содержания элементов приведены в мг/т; Ті – в %.

Note. Elements content is in mg/t; Ti is in %.

По содержанию SiO₂:Al₂O₃:Fe₂O₃:CaO диатомит Ирбитского месторождения относится к высококондиционному сырью и не уступает по качеству диатомитам других крупных месторождений Поволжья, Урала и Западной Сибири.

Присутствие рентгеноаморфной фазы в диатомите отмечается по наличию пика в интервале углов примерно $20^{\circ}-26^{\circ}$ (рис. 2). Отмечены также рефлексы α -кварца, ему принадлежит наиболее интенсивная линия рентгенограммы с 3,34 Å, а также ряд других линий средней и слабой интенсивности. Также присутствуют разупорядоченный смектит, малая примесь слюды, плагиоклаза, каолинита, следы КПШ, возможно ярозита. Общее содержание минеральных фаз диоксида кремния – 77,9–78,6 %.

Рентгенограммы фракций приведены на рис. 3. В то время пока крупные фракции (0,05–0,01 мм, 0,01–0,005 мм) сложены, главными образом, аморфным кремнеземом, в мелких фракциях (фракция 0,005–0,001 мм, <0,001 мм) основными фазами являются разупорядоченный смектит, примесь кварца, слюды, следы каолинита, плагио-клаза, КПШ; аморфная фаза присутствует незначительно.



Рис. 4. ИК-спектры диатомита и его фракций

Fig. 4. IR-spectra of diatomite and its fractions

В ИК-спектрах всех образцов (рис. 4) наблюдается ряд полос, обусловленных валентными и де-



Рис. 5. Термические кривые диатомита Ирбитского месторождения

Fig. 5. Thermal curves of diatomite from Irbit deposit

формационными колебаниями Si-O-Si-связей и ОН-групп. Наиболее интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей находится в области 1105 см⁻¹. ИК-спектры кварца, аморфного кремнезема, диатомита, кристобалита, тридимита сходны и имеют наиболее интенсивную полосу в области 1170-1093 см⁻¹. Для кварца характеристическим является менее интенсивный дублет ~780, 798 см-1, и присутствие полосы ~695 см⁻¹, для кристобалита – наличие полос поглощения в области 1200 и 625 см⁻¹, для тридимита – присутствие полосы поглощения в области 560-580 см⁻¹. Для диатомита характерны следующие полосы: интенсивная – около 1093 –1100 см⁻¹; слабые – в областях 951 см⁻¹, 804 см⁻¹, 550 см⁻¹, 469 см⁻¹. Пики в областях 3440 см⁻¹и 1637 см⁻¹ принадлежат валентным и деформационным полосам ОН-групп молекул воды. Также наблюдается слабая полоса ~695 см⁻¹, что говорит о присутствии кварца. Кроме того, в области валентных колебаний OH-связей наблюдаются узкие полосы ~3622 и 3695 см⁻¹, первая из которых характерна для ИК-спектров слюды, каолинита и смектита, вторая – для смектита и каолинита.

Во всех фракциях помимо диатомита присутствуют кварц (дублет ~780, 798 см⁻¹ и полоса ~695 см⁻¹) и глинистые минералы – смектит (полоса валентных колебаний ОН-связей ~3622 и 3695 см⁻¹), слюда (полоса ~3622 см⁻¹) и каолинит (полосы ~3622 и 3695 см⁻¹) с небольшими вариациями в количественном соотношении. Различное количество кварца и глинистых минералов с с одной стороны определяет сдвиг полосы асимметричных валентных колебаний Si-O-Si-связей, с другой – форму полосы в области 400–600 см⁻¹.

По данным термического анализа (рис. 5), в низкотемпературной области в интервалах температур 89,5–103,3 °С и 103,9–360,0 °С фиксируются потери поверхностной и адсорбционной воды; в интервале 360,0–770,0 °С – потери структурной воды в опале и глинистых минералах, частичное изменение или полное разрушение структуры последних. В этом же интервале температур β -кварц переходит в α -кварц. Небольшие потери указывают на то, что опал в определенной мере раскристаллизован. Дальнейшая потеря веса связана с выделением CO₂.

По данным литолого-петрографического анализа (рис. 6), структура породы биоморфная, тонкозернистая, пелитоморфная. Диатомит обладает тонкой горизонтальной, биотурбационной текстурой. Биотурбационная текстура породы выражена нарушениями горизонтальной текстуры, присутствием вертикальных ходов роющих организмов, заполненных терригенным материалом, а также обособленных округлых и овальных образований окрашенных в жёлтый цвет, видимо, за счёт оксидов железа.



Рис. 6. Разнообразие биоморфных структур Ирбитского диатомита. Левый нижний рисунок: слева направо (в красных рамках): 1 – спикула губки; 2 – створка диатомовой водоросли, внутри которой прокрасившееся смолой и ничем не заполненное пустотное пространство; 3 – зерно пирита; 4 – глауконит; 5 – включения гематита в зерне глауконита

Fig. 6. Variety of biomorphic structures of Irbit diatomite: 1 is the spicule sponge; 2 is the diatom frustule, inside which there is a resin painted void; 3 is the pyrite grain; 4 is the glauconite; 5 are the hematite inclusions in glauconite grain

Порода сложена на 95 % диатомовыми водорослями с хорошей степенью сохранности. В основном это мелкие размером от <0,005 до $0,037 \times 0,059$ мм обломки и целые прозрачные створки со следами частичного растворения (рис. 6). Предполагается, что они состоят из опала и опал-кристобалита.

Следует отметить, что видовой состав диатомовых водорослей довольно богат и разнообразен. Среди них наиболее четко диагностируются роды Pyxidicula и Triceratium. Диатомовые в массе соответствуют зоне Coscinodiscus payeri нижнего эоцена (определения Т.В. Орешкиной, ГИН РАН) [31]. Характерны Pyxidicula moelleri (A. Schmidt) Strelnikova et Nikolaev, Coscinodiscus payeri Grunow, Moisseevia uralensis (Jouse) Strelnikova, Stephanopyxis turris (Greville in Gregory) Ralf in Pritchard, Grunowiella gemmata (Grunow) Van Hearck, P. grunowii Gleser, P. polaris (Grunow) Gleser, Anuloplicata concentrica (Grunow) Gleser, A. ornata (Grunow) Gleser, Stephanopyxis edita Jouse, Trinacria excaváta Heiberg, T. regina Heiberg, T. heibergii Kitton, Stellarima microtrias (Ehrenberg) Hasle et Sims, Vallodiscus lanceolatus Suto, Costopyxis broschii (Grunow) Strelnikova et Nikolaev, Pseudotriceratium chenevieri (Meister) Gleser, Soleum exsculptum Heiberg. Силикофлагеллаты представлены Dictyocha deflandrei Frenguelli, D. praecarentis Bukry, Naviculopsis robusta Deflandre, N. foliacea Deflandre, N. constricta (Schulz) Frenguelli. Помимо диатомовых водорослей в образце присутствуют единичные спикулы кремневых губок, раковины радиолярий.

На терригенный материал приходится ~5-7 % от площади. Терригенный материал представлен угловатыми, полуокатанными, изометричными и удлинёнными зёрнами кварца (значительно преобладают), полевыми шпатами размером от <0,005 до 0,076 мм. Зёрна кварца чистые, с точечными пылеватыми включениями, микротрещиноватые, с включениями иголочек гидрослюды. На отдельных зёрнах наблюдаются очень тонкие прерывистые регенерационные каёмки. Присутствуют единичные слабо пелитизированные зёрна полевых шпатов, представленные исключительно только кислыми плагиоклазами. Иголочки гидрослюды имеют размер 0,006×0,065 мм и меньше, обладают жёлтой интерференционной окраской, являются гидратированным мусковитом. Терригенный материал неравномерно распределен в породе, что в значительной степени обусловлено жизнедеятельностью роющих организмов.

Порода сцементирована аморфным опалом, имеющим обычно микроглобулярное строение. Количество цемента варьирует в довольно широких пределах, но содержание его в диатомитах достоверно установить не представляется возможным. Предполагается, что связующим (цементирующим) материалом служат очень мелкие, возможно, перетёртые обломки диатомовых водорослей размером 0,001–0,005 мм и менее с незначительной примесью и без неё глинистых минералов, а также аутигенный кремнезём, глинистые минералы каолинит, хлорит и гидрослюда.

В цементе постоянно присутствует неравномерно распределенный глинистый материал. Содержание глинистых минералов невелико, представлены они чешуйками каолинита, хлорита. Также в образце содержится глауконит, зёрна которого зеленовато-желтого, жёлтого цвета, округлой формы, в которых нередко в виде включений содержатся биогенный кремнезём, часто в виде микроскопических обломков диатомовых водорослей, микроскопические зёрна кварца, микровключения оксидов железа; последние дополнительно придают зёрнам глауконита красноватый и желтоватый оттенок. Встречаются зёрна с пустыми ничем не заполненными трещинами синерезиса. Размеры зёрен в поперечнике составляют от 0,013 до 0,073 мм. Встреченные зерна глауконита демонстрируют признаки частичного разложения с выделением гидрооксидов железа. Аутигенные минералы представлены пиритом, гематитом, лимонитом, кремнезёмом. Среди акцессорных минералов были идентифицированы цоизит, сфен, циркон, минералы группы эпидота, турмалин. В некоторых шлифах встречены полосы диатомита глинистого.

При исследованиях под электронным микроскопом устанавливается хорошо выраженная биоморфная структура – породы сложены в основном обломками и целыми панцирями диатомей размером от нескольких до 30–70 мкм, с примесью радиолярий и спикул губок (рис. 7).

Органические остатки выполнены рентгеноаморфным опалом с некоторыми признаками его частичной кристаллизации в кристобалит. По данным микрозондового анализа, в кремнистой массе другие минералы определяются слабо. Местами диагностируются зерна кварца, полевых шпатов; глинистые частицы относительно редки, присутствуют в виде глинистой рубашки на биокремнистом материале, что устанавливается по спектрам. Нередко обломки, которые внешне выглядят как зерна глинистых минералов, дают спектры с преимущественным содержанием диоксида кремния. По всей видимости, они принадлежат мелкому диатомовому детриту. При этом биокремнистые фоссилии лучшей сохранности характеризуются повышенными содержаниями (до 98–100 %) SiO₂.

Заключение

Настоящие исследования вещественного состава Ирбитского диатомита по набору использованных инструментальных методик являются одними из наиболее полных для такого рода объектов в России.

Для изученных диатомитов характерна высокая степень однородности по химическому и минералогическому составу. Основными компонентом породы является SiO_2 , который представлен рентгеноаморфным опалом и α -кварцем с малым присутствием кристобалита. Порода всегда содержит адсорбированную воду, что характерно для кремнистых пород [32] и устанавливается по данным инфракрасной спектрометрии. Диатомит сложен диатомовым комплексом *Coscinodiscus payeri*, который представлен диатомеями с относительно толстыми клеточными оболочками, т. е. с высокими содержаниями диоксида кремния (в отличие от



Рис. 7. Микроскопическое строение и результаты микрозондового анализа

Fig. 7. Microscopic structure and results of microprobe analysis

более пористых, но относительно тонкостенных *Melosira*).

Преимущественно глинистый состав и приуроченность наиболее высоких содержаний металлов к фракции менее 0,005 мм может приниматься во внимание при планировании технологических операций по обогащению породы. При этом эффективным является применение промывки постоянным потоком воды, так как классификация не позволяет получать разнородные по составу фракции [33].

Наличие набухающих глинистых минералов определяет необходимость поддержания соотношения твердой фазы к жидкой в достаточно высоких пределах для обеспечения подвижности суспензии при перемешивании в процессе выщелачивания (например, при производстве строительных и теплоизоляционных материалов).

Комплекс выполненных исследований позволяет рассматривать диатомиты Ирбитского месторождения как перспективное сырье для огнеупоров, шлифовальных материалов, диатомовых концентратов высокой чистоты, а также для химической, фармацевтической и стекольной промышленности. Общее содержание основных микроэлементов не препятствует использованию диатомитов для производства фильтровальных материалов, наполнителей и катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ghosh B., Agrawal D.C., Bhatia S. Synthesis of zeolite. A from calcined diatomaceous clay: optimization studies // Industrial and Engineering Chemistry Research. 1994. V. 33. № 9. P. 2107–2110.
- Li M., Wu Z., Kao H. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. V. 95. № 8. P. 2412-2416.
- Шаталов Д.А. Разработка технологии и материалов для ремонтно-изоляционных работ при расконсервации скважин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Тюмень, 2011. – 23 с.
- Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбелки растительных масел / Е.А. Бутина, Е.О. Герасименко, А.А. Стрыженок, С.В. Шабашева, Е.А. Никифоров, Ю.А. Убаськина, Т.Д. Барановская // Масла и жиры. – 2012. – Т. 131. – № 2. – С. 17–19.
- Preparation of filter aids based on diatomites / S. Martinovic, M. Vlahovic, T Boljanac., L. Pavlovic // International Journal of Mineral Processing. - 2006. - V. 80. - № 2-4. - P. 255-260.
- Строительные материалы на основе опаловых пород / С.С. Радаев, О.И. Селезнева, Н.З. Рясная, М.В. Зимакова // Вестник ЮУрГУ. Серия: Строительство и архитектура. 2010. Т. 191. № 15. С. 11–12.
- Диатомит кремнеземосодержащий материал для стекольной промышленности / В.Е. Маневич, Р.К. Субботин, Е.А. Никифоров, Н.А. Сеник, А.В. Мешков // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34–39.
- The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures / D. Fragoulis, M.G. Stamatakis, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis // Cement and Concrete Composites 2005. V. 27. № 2. P. 205-209.
- Degirmencia N., Yilmazb A. The use of raw and calcined diatomite in cement production // Construction and Building Materials. - 2009. - V. 23. - № 1. - P. 284-288
- Karaman S., Oztoprak B., Sisman C.B. Usage Possibilities of Diatomite in the Concrete Production for Agricultural Buildings // Journal of Basic & Applied Sciences. – 2015. – V. 11. – P. 31–38.
- Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study / N. Caliskan, A.R. Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, I. Alacabey // Journal of Hazardous Materials. - 2011. - V. 193. - P. 27-36.
- Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils / X. Ye, S. Kang, H. Wang, H. Li, Y. Zhang, G. Wang, H. Zhao // Journal of Hazardous Materials. - 2015. - V. 289. - P. 210-218.
- Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching // Journal Colloid Interface Science. – 2006. – V. 297. – P. 749–754.
- 14. Diatomite coated with Fe_2O_3 as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant / H. Liang, S. Zhou, Y. Chen, F. Zhou, C. Yan // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. -2015. V. 49. P. 105-112.
- Ghasemia M.H., Kowsaria E., Hosseinib S.K. Catalytic activity of magnetic Fe₃O₄ Diatomite earth and acetic acid for the N-acylation of sulfonamides // Tetrahedron Letters. - 2016. - V. 57. -№ 3. - P. 387-391.
- Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Матыченков И.В. Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения // Агрохимия. – 2011. – № 7. – С. 84–96.
- Angin I., Kose M., Aslantas R. Effect of diatomite on growth of strawberry // Pakistan Journal of Botany. - 2011. - V. 43. -№ 1. - P. 573-577.

- Diatomite statistics // Historical statistics for mineral and material commodities in the United States: U.S. Geological Survey Data Series 140. – 2014. URL: http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ (дата обращения: 31.05.2016).
- Кремнистые породы СССР / под ред. У.Г. Дистанова. Казань: Татарское книжное издательство, 1976. – 412 с.
- Генералов П.П., Дрожащих Н.Б. Опалиты эоцена Западной Сибири // Опалиты Западной Сибири: труды ЗапСибНИГНИ. – Тюмень, 1987. – С. 3–10.
- Смирнов П.В., Константинов А.О. Потенциал постэоценовых отложений среднего Зауралья на кремнистое сырье // Геология и минерально-сырьевые ресурсы Сибири. – 2016. – Т. 25. – № 1 – С. 115–123.
- Волкова Е.К. Диздерев В.В. Отчет о результатах доразведки Ирбитского месторождения диатомитов, проведенной в Ирбитском районе Свердловской области в 1963 г.: геологический отчет / УКСЭ. – Свердловск, 1965. – 63 с. – Геолфонд по УФО. – Инв. № 029532.
- Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: справочное пособие / под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. – 332 с.
- 24. Ирбитские диатомиты как потенциальное сырье для синтеза растворимых силикатов / Л.Н. Нажарова, Т.С. Гнусина, А.М. Губайдуллина, Е.Н. Филиппович // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 21. – С. 49–51.
- Перспективы использования диатомитового сырья Свердловской обл. в эмалировочном производстве / О.Р. Лазуткина, А.К. Казак, А.А. Темерева, С.О. Недополз // Стекло и керамика. – 2006. – № 3. – С. 28–29.
- 26. Иванов К.С., Радаев С.С., Селезнева О.И. Диатомиты в технологии гранулированного пеностекла // Стекло и керамика. – 2014. – № 5. – С. 15–19.
- Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения / В.И. Верещагин, Л.П. Рихванов, Ю.С. Саркисов, Ю.Ф. Асосков, А.П. Смирнов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 351. – № 3. – С. 12–15.
- 28. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИПС-МС) / И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.А. Козьменко, Г.Н. Аношин // Геохимия. – 2008. – № 10. – С. 1085–1091.
- 29. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO₂ / И.В. Николаева, С.В. Палесский, О.С. Чирко, С.М. Черноножкин // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16. – № 2. – С. 134–142.
- Швецов М. С. Петрография осадочных пород. М.: Недра, 1958. – 412 с.
- Late Paleocene-early Eocene diatoms and dinocysts from biosiliceous facies of the middle Trans-Urals region / G.N. Aleksandrova, T.V. Oreshkina, A.I. Iakovleva, E.P. Radionova // Stratigraphy and geological correlation. - 2012. - V. 20. - № 4. - P. 380-404.
- 32. Убаськина Ю.А. Изучение компонентов воды в диатомите и их влияние на адсорбционные свойства породы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2014. – № 4. – С. 143–147.
- 33. Исследование минералогического состава диатомита для его безопасной добычи и применения в промышленности / Ю.А. Убаськина, И.В. Арсентьев, Е.Г. Фетюхина, Ю.А. Коростелева, Т.В. Адаев // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 1. – С. 128–132.

Поступила 01.05.2016 г.

Информация об авторах

Смирнов П.В., заместитель директора НОЦ «Геология нефти и газа» Тюменского индустриального университета.

UDC 552.086; 552.581

RESULTS OF COMPREHENSIVE STUDIES OF DIATOMITE MATERIAL COMPOSITION FROM IRBIT DEPOSIT

Pavel V. Smirnov,

geolog.08@mail.ru

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

Relevance of the discussed issue. Irbit diatomite deposit is one of the largest in the Russian Federation and in Trans-Urals region and it is currently used for production of low value-added goods. Despite the long history of industrial exploration, the comprehensive studies of the material composition of Irbit diatomites were never held, chemical and mineralogical features of these rocks were studied. Lack of information about the material composition of rocks does not allow planning their use in new high-tech industries. Detailed studies of diatomite material composition will allow planning their use in new high-tech industries.

The main aim of the research is the comprehensive study of the material composition Irbit diatomite deposits in order to determine the prospects of expanding the scope of their use.

The methods used in the research: field studies, X-ray diffraction, X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy, and inductively coupled plasma mass spectrometry, differential thermal analysis, scanning electron microscopy, lithological and petrographic analysis. The results. The author has studied material composition of Irbit diatomite deposit using modern instrumental techniques. Generally, diatomite consists of silicon dioxide with signs of its partial crystallization into cristobalite and α -quartz with a small presence of cristobalite and it is characterized by a high degree of homogeneity of chemical and mineralogical composition. Fine fractions mostly consist of clay that allows planning rock cleaning due to their removal. The association of the largest metal content to less than 0,005 mm fractions can be taken into account when planning rock enrichment. The occurrence of swelling clay minerals defines the necessity to maintain the solid-liquid phase ratio within rather high range to ensure sufficient mobility of the slurry under agitation when leaching. The tolica content allows us to consider diatomite as a promising raw material for refractories, abrasives, as well as diatoms of high purity concentrates, raw materials for chemical, pharmaceutical and glass industry.

Key words:

Opal-cristobalite rocks, diatomite, Irbit, irbit formation, Trans-Urals, lithology.

REFERENCES

- Ghosh B., Agrawal D.C., Bhatia S. Synthesis of zeolite. A from calcined diatomaceous clay: optimization studies. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1994, vol. 33, no. 9, pp. 2107-2110.
- Li M., Wu Z., Kao H. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, vol. 95, no. 8, pp. 2412-2416.
- Shatalov D.A. Razrabotka tekhnologii i materialov dlya remontno-izolyatsionnykh rabot pri raskonservatsii skvazhin. Avtoreferat Dis. kand. nauk [Development of technology and materials for repair and insulation work at wells reopening. Cand. Diss. Abstract]. Tyumen, 2011. 23 p.
- Butina E.A., Gerasimenko E.O., Stryzhenok A.A., Shabasheva S.V., Nikiforov E.A., Ubaskina Yu.A., Baranovskaya T.D. Primenenie otbelivayushchikh zemel na osnove diatomita dlya otbelki rastitelnykh masel [Treatment of bleaching diatomite earths for bleaching vegetable oils]. *Masla i zhiry*, 2012, vol. 131, no. 2, pp. 17–19.
- Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T., Pavlovic L. Preparation of filter aids based on diatomites. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, vol. 80, no. 2–4, pp. 255–260.
- Radaev S.S., Seleznyova O.I., Ryasnaya N.Z., Zimakova M.V. Stroitelnye materialy na osnove opalovykh porod [Opaline rockbased building materials]. Bulletin of the South Ural State University. Series «Construction Engineering and Architecture», 2010, vol. 191, no. 15, pp. 11–12.
- Manevich V.E., Subbotin R.K., Nikiforov E.A., Senik N.A., Meshkov A.V. Diatomite – silica material for glass industry. *Glass and Ceramics*, 2012, no. 5, pp. 34–39. In Rus.

- Fragoulis D., Stamatakis M.G., Papageorgiou D., Chaniotakis E. The physical and mechanical properties of composite cements manufactured with calcareous and clayey Greek diatomite mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 2005, vol. 27, no. 2, pp. 205–209.
- Degirmencia N., Yilmazb A. The use of raw and calcined diatomite in cement production *Construction and Building Materials*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 284-288.
- Karaman S., Oztoprak B., Sisman C.B. Usage Possibilities of Diatomite in the Concrete Production for Agricultural Buildings. *Journal of Basic & Applied Sciences*, 2015, vol. 11, pp. 31–38.
- Caliskan N., Kul A.R., Alkan S., Sogut E.G., Alacabey I. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: a kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 193, pp. 27–36.
- Ye X., Kang S., Wang H., Li H., Zhang Y., Wang G., Zhao H. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, vol. 289, pp. 210–218.
- Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J., Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal Colloid Interface Science*, 2006, vol. 297, pp. 749-754.
- 14. Liang H., Zhou S., Chen Y., Zhou F., Yan C. Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, vol. 49, pp. 105–112.
- Ghasemia M.H., Kowsaria E., Hosseinib S.K. Catalytic activity of magnetic Fe₃O₄ Diatomite earth and acetic acid for the N-acylation of sulfonamides. *Tetrahedron Letters*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 387–391.

- Bocharnikova E.A., Matychenkov V.V., Matychenkov I.V. Kremnievye udobreniya i melioranty: istoriya izucheniya, teoriya i praktika primeneniya [Silicon fertilizers and ameliorants: the history of study and the theory and practice of application]. Agrokhimiya, 2011, no. 7, pp. 84–96.
- Angin I., Kose M., Aslantas R. Effect of diatomite on growth of strawberry. *Pakistan Journal of Botany*, 2011, vol. 43, no. 1, pp. 573-577.
- Diatomite statistics. Historical statistics for mineral and material commodities in the United States. U.S. Geological Survey Data Series 140, 2014. Available at http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/historical-statistics/ (accessed 31 May 2016).
- Distanov U.G. Kremnistye porody SSSR [Siliceous rocks of USSR]. Kazan, Tatarskoe knizhnoe izdatelstvo Publ., 1976. 412 p.
- Generalov P.P., Drozhashchikh N.B. Opality eotsena Zapadnoy Sibiri [Eocene opalite of Western Siberia] *Opality Zapadnoy Sibiri. Trudy ZapSibNIGNI* [Opalite of Western Siberia. Proc. West-Siberian Research Geological Petroleum Institute]. Tyumen, 1987. pp. 3–10.
- Smirnov P.V., Konstantinov A.O. Potentsial posteotsenovykh otlozheniy srednego Zauralya na kremnistoe syre [Siliceous resource potential of the post-Eocene Middle Transurals]. *Geology and mineral resources of Siberia*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 115–123.
- 22. Volkova E.K., Dizderev V.V. Otchet o rezultatakh dorazvedki Irbitskogo mestorozhdeniya diatomitov, provedennoy v Irbitskom rayone Sverdlovskoy oblasti v 1963 g. [Report on the results of additional exploration of Irbitsk diatomite deposits held in Irbit district of Sverdlovsk region in 1963]. Sverdlovsk, Ural Complex Survey Party Publ., 1965. 63 p.
- Solodkiy N.F., Shamrikov A.S., Pogrebenkov V.M. Mineralno-syrevaya baza Urala dlya keramicheskoy, ogneupornoy i stekolnoy promyshlennosti. Spravochnoe posobie [The Urals mineral resources base for ceramic, refractory and glass industries. Handbook]. Tomsk, TPU Publ. house, 2009. 332 p.
- Nazharova L.N., Gnusina T.S., Gubaydullina A.M., Filippovich E.N. Irbitsk diatomite as a potential raw material for synthesis of soluble silicates. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, no. 21, pp. 49–51. In Rus.

- Lazutkina O.R., Kazak A.K., Temereva A.A., Nedopolz S.O. Prospects of using diatomite raw material from Sverdlovsk Region in enamel production. *Glass and Ceramics*, 2006, no. 3, pp. 28–29. In Rus.
- Ivanov K.S., Radaev S.S., Seleznyova O.I. Use of diatomites in granulated foamglass technology. *Glass and Ceramics*, 2014, no. 5, pp. 15–19. In Rus.
- 27. Vereshchagin V.I., Rikhvanov L.P., Sarkisov Yu.S., Asoskov Yu.F., Smirnov A.P. Synergetic principles of developing multifunctional construction and composite materials. *Bulletin* of the Tomsk Polytechnic University, 2009, vol. 351, no. 3, pp. 12–15. In Rus.
- Nikolaeva I.V., Palessky S.V., Kozmenko O.A., Anoshin G.N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Geochemistry International*, 2008, vol. 46, no. 10, pp. 1016–1022. In Rus.
- Nikolaeva I.V., Palessky S.V., Chirko O.S., Chernonozhkin S.M. Determination of major and trace elements in silicate rocks after fusion with LIBO₂ by inductively coupled mass-spectrometry. *Analitika i control*, 2012, vol. 16, no. 2, pp. 134–142. In Rus.
- Shvetsov M.S. Petrografiya osadochnykh porod [Petrography of sedimentary rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1958. 412 p.
- Aleksandrova G.N., Oreshkina T.V., Iakovleva A.I., Radionova E.P. Late Paleocene-Early Eocene diatoms and dinocysts from biosiliceous facies of the middle Trans-Urals region. *Stratigraphy* and *Geological Correlation*, 2012, vol. 20, no. 4, pp. 380–404.
- 32. Ubaskina Yu.A. Study of water components in diatoms and their influence on adsorption properties of rock. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2014, no. 4, pp. 143–147. In Rus.
- 33. Ubaskina Yu.A., Arsentev I.V., Fetyukhina E.G., Korosteleva Yu.A., Adaev T.V. Study of diatomite mineralogical composition for its safe production and industrial use. *Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov*, 2016, no. 1, pp. 128–132. In Rus.

Received: 1 May 2016.

Information about the authors

Pavel V. Smirnov, Deputy director, Research Education Center, Tyumen Industrial University.