

На правах рукописи

Ильичёва Ольга Михайловна

**СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМ
КРЕМНЕЗЕМА В КРЕМНИСТЫХ И ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ
КАРБОНАТНО-КРЕМНИСТЫХ ПОРОДАХ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Казань – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии
«Центральный научно-исследовательский институт геологии
нерудных полезных ископаемых»

Научный руководитель: **Лыгина Галия Зинуровна**
доктор геолого-минералогических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Солотчина Эмилия Павловна**
доктор геолого-минералогических наук,
Институт геологии и минералогии
им. В.С. Соболева СО РАН
ведущий научный сотрудник

Кринари Георгий Александрович
кандидат геолого-минералогических наук
Казанский (Приволжский) федеральный
университет, кафедра минералогии и литологии
доцент

Ведущая организация **Институт геологии Карельского научного центра РАН**
г. Петрозаводск

Защита состоится «28» ноября 2013 г. В 14.30 на заседании диссертационного совета Д 212.081.09 в Казанском (Приволжском) федеральном университете по адресу: г. Казань, ул. Кремлевская, 4/5, КФУ, Институт геологии и нефтегазовых технологий, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н. И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КФУ, отдел аттестации научно-педагогических кадров. Факс: (843)238-76-01

Автореферат разослан « » октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.081.09



А. А. Галеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кремнистые и цеолитсодержащие карбонатно-кремнистые (ЦКК) породы относятся к распространенной группе осадочных пород. Многие известные отечественные и зарубежные ученые работали над вопросами их генезиса, классификации, изучения вещественного состава и свойств (У. Г. Дистанов, В. И. Муравьев, Ю. Н. Сеньковский, И. И. Плюснина, А. Г. Коссовская, И. В. Хворова, В. С. Вишневская, В. Т. Фролов, К. А. Rodgers, D. K. Smith, F. Elsass, U. V. Rad и др.). Однако некоторые вопросы до сих пор остаются дискуссионными. Противоречия состоят, в частности, в установлении природы свободного кремнезема в виде опал-кристобалит-тридимитовой фазы, которая является основным полезным компонентом опок, трепелов и ЦКК пород.

Термин «опал-кристобалит-тридимитовая фаза» (или ОКТ-фаза) часто употребляем в отечественной литературе. В структурном отношении ее представляют как механическую смесь кристаллических и скрытокристаллических разновидностей кремнезема: рентгеноаморфного опала, кристобалита и тридимита и ограничиваются при этом оценкой суммарного содержания ОКТ-фазы.

Наличие активных форм и структурное разнообразие кремнистого вещества обуславливает его полезные свойства (гидравлическую активность, каталитические, сорбционные и др.) и возможность использования в качестве адсорбентов, осушителей, носителей катализаторов, фильтровальных и теплоизоляционных материалов, наполнителей в полимерные композиции, добавок в вяжущие вещества и т.д. В связи с этим очевидна актуальность детального изучения структурного состояния кремнезема и выявления взаимосвязей состав-структура-свойства для оценки качества сырья и разработки технологий переработки.

Цель исследований – установление структурных форм кремнезема в кремнистых и цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых породах и их трансформационные переходы в процессах технологической переработки.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить минеральный состав кремнистых и ЦКК пород, а также формы нахождения свободного кремнезема методом рентгеновской дифракции и комплексом дополнительных методов исследования;

- оценить влияние условий образования кремнийсодержащих пород на особенности структурного состояния свободного кремнезема;
- выявить критерии для оптимизации процессов технологического передела кремнистых и ЦКК пород.

Научная новизна.

1. Впервые методом полнопрофильного анализа Ритвельда рассчитано соотношение полиморфных модификаций кремнезема в составе ОКТ-фазы для опок, трепелов, цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых пород и кремнистых глин и установлено различие соотношений в зависимости от условий кремненакопления.

2. Доказано, что ОКТ-фаза является единым минеральным образованием и определена температурная область ее стабильного существования (до 1000°C).

3. Показано, что процесс химической активации опок характеризуется уменьшением содержания ОКТ-фазы с сохранением соотношения полиморфных модификаций.

Практическая значимость. Изучение фазового состава кремнистых и ЦКК пород и структурного разнообразия форм кремнезема позволило выявить взаимосвязь с их текстурными (сорбционными) характеристиками и физико-механическими параметрами. На основе выявленных закономерностей возможно проведение оценки качества осадочных пород с высоким содержанием кремнезема на ранних стадиях ГРР как сорбционного сырья, так и активных минеральных добавок.

Результаты исследований были использованы при разработке комплексных стандартных образцов химического и фазового состава кремнистых пород для ООО Производственно-инвестиционной Компании «Диатомовый комбинат». Разработанные стандарты позволяют осуществлять прогнозную оценку качества кремнистого сырья и корректировку схем его переработки. Получен акт внедрения.

Личный вклад. Соискателем самостоятельно выполнен полный объем исследований по выявлению структурных особенностей и фазового состава кремнистых и ЦКК пород методом рентгеновской дифрактометрии, проведена математическая обработка полученных спектров и метрологическая аттестация результатов эксперимента. Автор принимал непосредственное участие в интерпретации данных других методов и проведении модельных экспериментов по изучению структурных и фазовых трансформаций в кремнистых породах в результате термических и химических воздействий.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Опал-кристобалит-тридимитовую фазу в кремнистых и цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых породах следует рассматривать как единое минеральное образование, структура которого характеризуется закономерным соотношением кристаллических и скрытокристаллической фаз с преобладающим содержанием последней. Выделено два структурных типа ОКТ-фазы. Образование первого структурного типа с равным соотношением кристобалитовой и тридимитовой составляющих характерно для осадочных пород, расположенных в платформенных областях. Образование второго структурного типа с подчиненным содержанием тридимита по отношению к кристобалиту характерно для осадочных пород, расположенных в геосинклинальных областях.

2. Для первого структурного типа ОКТ-фазы в опоках месторождения Каменный Яр характерно постоянство положений диагностических рефлексов (4,3-4,1-2,5 Å) по разрезу, следовательно, формирование пород происходило при неизменных физико-химических условиях. Для ОКТ-фазы второго структурного типа в цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породе Рубасчайской площади выявлена тенденция уменьшения значения межплоскостного расстояния дифракционного максимума (4,1 Å) по разрезу, что обусловлено диагенетическими изменениями пород.

3. Принадлежность ОКТ-фазы к различным структурным типам в кремнистых и цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых породах влияет наряду с фазовым составом на процессы технологического передела пород и определяет выбор оптимальных режимов получения продуктов с заданными свойствами.

Достоверность результатов работ. Все исследования были проведены в Аналитико-технологическом сертификационном испытательном центре ФГУП «ЦНИИгеолнеруд» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510445). Вся использованная аппаратура прошла метрологическую поверку, а методики – аттестацию и контроль прецизионности и сходимости выполненных измерений. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью лицензионных компьютерных программ. Основные результаты работы прошли научную экспертизу и опубликованы в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Апробация работы. Результаты исследований и основные положения докладывались и обсуждались на различных научных конференциях: IV Всероссий-

ская научная школа «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии» (Апатиты, 2008), Годичное собрание РМО (Санкт-Петербург, 2009), Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009), Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» (Новосибирск, 2009), Собрание международной минералогической ассоциации IMA (Будапешт, Венгрия, 2010), XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии (Черноголовка, 2010), XI Съезд РМО и Федоровская сессия (Санкт-Петербург, 2010), Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань, 2010), XIV Конгресс по переработке минералов (Тузла, Босния и Герцеговина, 2011), Международный минералогический семинар «Минералогические перспективы» (Сыктывкар, 2011), XVII международное совещание «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (Санкт-Петербург, 2011), Четвертая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых» (Москва, 2012).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в т.ч. 7 в рецензируемых журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы (118 наименований) и двух приложений. Общий объем составляет 155 страниц, в том числе 83 рисунка и 36 таблиц.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю д.г.-м.н., проф. Т. З. Лыгиной и к.г.-м.н. Н. И. Наумкиной за предложенную тему исследований и помощь в работе над диссертацией. Автор признателен д.г.-м.н. У. Г. Дистанову, к.г.-м.н. Н. И. Афанасьевой, П. А. Аблямитову за полезные консультации по вопросам геологии кремнистых пород и предоставленные для исследований образцы. Неоценимую помощь в проведении исследований и подготовке диссертации к защите оказали к.г.-м.н. В. В. Власов, к.т.н. А. М. Губайдуллина, д.г.-м.н. В. А. Гревцев, к.т.н. Г. Г. Исламова, к.г.-м.н. А. А. Шинкарев. Автор благодарит руководство ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» за поддержку в проведении исследований и за возможность апробации результатов работы на конкретных объектах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность, определена цель, поставлены задачи, описаны научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, а также приведены сведения об апробации полученных результатов и сформулированы защищаемые положения. Здесь же кратко охарактеризована структура работы и выражаются благодарности.

ГЛАВА 1 ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ КРЕМНИСТОГО ОСАДКОНАКОПЛЕНИЯ. СТРУКТУРНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ, ДИАГНОСТИКА, ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ КРЕМНЕЗЕМА В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ

В первой главе приведен обзор как отечественной, так и зарубежной литературы по теме диссертации. Раскрыты основные черты кремнистого осадконакопления, принципы классификации кремнистых пород. Показано структурное разнообразие минералов группы кремнезема, а также основные приемы их диагностики, количественной оценки и определения свойств. Особое внимание уделено фазово-структурным трансформациям кремнезема в результате химического и термического воздействия. Приведены основные области применения пород с повышенным содержанием кремнезема.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследований являлись осадочные породы с высоким содержанием свободного кремнезема – опоки, трепелы, диатомиты, кремнистые глины, ЦКК породы и продукты их переработки. Исследуемые месторождения осадочных пород приурочены к морским отложениям как платформенных, так и молодых геосинклинальных областей. Всего было исследовано 884 образца из 14 месторождений.

Основным методом исследования был выбран метод порошковой рентгеновской дифракции. Дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker Axs) с геометрией Брега-Брентано при использовании монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для получения дополнительной информации при-

менялся комплекс методов исследования состава и свойств пород: термических, электронно-микроскопических и химических. Замеры содержаний переведенных в раствор элементов проводились на спектрометре «Optima 2000 DV» с индукционно связанной плазмой. Состояние поверхности образцов, морфология частиц, особенности минерального состава пород изучались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии на сканирующем микроскопе РЭМ-100У и на электронном микроскопе-микроанализаторе ЭММА–4. Исследования термического поведения образцов проводились на синхронном термоанализаторе STA 409 PC Luxx (NETZSCH).

ГЛАВА 3 МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД И СООТНОШЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ПОСТРОЙКЕ СТРУКТУРЫ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТ-ТРИДИМИТОВОЙ ФАЗЫ

Минеральный состав пород (Таблица 1) определялся методом рентеновской дифрактометрии и подтвержден данными электронной микроскопии: в диатомитах четко фиксируются в больших количествах остатки скелетов радиолярий и створок диатомей, а также слюда со следами растворения и кварц как отдельно, так и в виде включений. В опоках, трепелах, кремнистых глинах и ЦКК породах кремнезем представлен изометричными псевдоглобулярными частицами.

На рентгенограммах были выделены наиболее интенсивные и выраженные диагностические рефлексы ОКТ-фазы: для тридимита $\sim 4,30 \text{ \AA}$; $4,10 \text{ \AA}$ – содержит вклад кристобалита, тридимита и опаловой составляющей; $2,50 \text{ \AA}$ – преимущественно кристобалит. После вычитания фона замерялись амплитуды перечисленных выше рефлексов, сопоставление которых попарно позволило выявить взаимосвязь между ними (Рисунок 1). Коэффициенты парной корреляции амплитуд рефлексов имеют высокие значения: $R(I_{4,3}:I_{4,1})=0,98$; $R(I_{2,5}:I_{4,1})=0,95$; $R(I_{4,3}:I_{2,5})=0,97$.

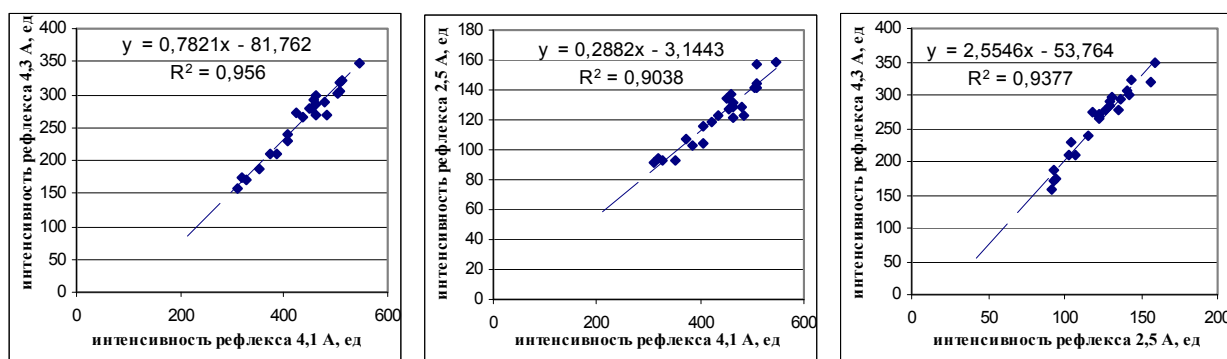


Рисунок 1 – Сопоставление интенсивностей рефлексов ОКТ-фазы на примере опок Каменный Яр.

Таблица 1 – Минеральный состав изученных объектов.

Месторождение, географическая локализация	Геологический возраст	Литолого-петрографическое описание	Фазовый состав, % масс.							Соотношение опал: кристобалит: тримит
			ОКТ	опал	кварц	цеолит	ГМ	ПШ	кальцит	
<i>Платформенный подтип</i>										
Каменный Яр Астраханская область	Ранний палеоген Р ₁	Опока	44-88	-	3-10	2-33	9-19	0-1	-	66:17:17
Щербаковское Волгоградская область	Ранний палеоген Р ₁	Опока	69-87	-	4-10	0-4	5-10	1-2	-	67:16:17
Сенгелеевское Ульяновская область	Ранний палеоген Р ₁	Опока	67-85	-	4-12	-	10-15	1-2	-	68:17:15
Восточная площадь, Курская область	Поздний мел К ₂	Кремнистая глина	7-35	-	10-18	11-19	20-38	1-4	12-40	66:16:18
Татарско-Шатрашанское, Республика Татарстан	Поздний мел К ₂	Цеолитсодержащая карбонатно-кремнистая порода	44-55	-	3-10	7-22	8-21	1-2	11-24	68:14:18
Дабужское, Калужская область	Поздний мел К ₂	Трепел	46-58	-	4-10	7-14	28-31	1-2	-	69:16:15
Инзенское Ульяновская область	Ранний палеоген Р ₁	Диатомит	-	65-77	4-7	-	17-28	1-2	-	опал
Коржевское, Пензенская область	Ранний палеоген Р ₁	Диатомит	-	33-47	7-33	-	28-39	1-5	-	опал
Атемарское Мордовия	Ранний палеоген Р ₁	Диатомит	-	79-85	1-5	-	9-15	0-1	-	опал
Граное Ухо Ульяновская область	Ранний палеоген Р ₁	Диатомит	-	75-81	1-7	-	15-22	0-1	-	опал
Забалуйское Ульяновская область	Ранний палеоген Р ₁	Диатомит	-	48-54	5-14	-	25-42	1-2	-	опал
<i>Геосинклинальный подтип</i>										
Шебунинское Сахалинская область	Ранний неоген N ₁	Опока	61-78	-	6-10	-	10-23	1-2	-	62:25:13
Рубасчайская площадь Республика Дагестан	Средний палеоген Р ₂	Цеолитсодержащая карбонатно-кремнистая порода	17-56	-	6-34	8-37	2-13	1-4	16-46	52:39:8
Левашинская площадь Республика Дагестан	Средний палеоген Р ₂	Цеолитсодержащая карбонатно-кремнистая порода	23-44	-	2-30	2-10	3-10	1-4	24-60	58:26:15

Это свидетельствует о том, что указанные рефлексы соответствуют одной фазе, т.е. ОКТ-фазу следует рассматривать не как механическую смесь отдельных полиморфов, а единое минеральное образование со строго упорядоченной структурой.

Для расчета соотношений между полиморфными модификациями кремнезема (опал, кристобалит и тридимит) был применен метод Ритвельда. Набор уточняемых структур определялся фазовым составом пробы. Особое внимание уделялось фазам, имеющим диагностические отражения в информативной области дифракции ОКТ-фазы $18-25^\circ$ (2θ). Моделирование суммарного дифракционного профиля в информативной области для ОКТ-фазы, показало хорошую сходимость с экспериментальными спектрами. Факторы достоверности расчетов имеют удовлетворительные значения. Профильный фактор недостоверности R_p имеет значения от 7,60 до 13,37, R_{exp} – от 11,23 до 17,02, весовой профильный фактор недостоверности R_{wp} в пределах 9,91 – 17,03, параметр GOF не превышает значения 1,3, что указывает на качественно проведенную аппроксимацию.

В результате исследований было выявлено два структурных типа ОКТ-фазы. Первый тип показывает примерно равный вклад кристобалита и тридимита в постройке структуры ОКТ-фазы и характерен для месторождений, расположенных в платформенных областях. Для второго структурного типа заметно преобладание кристобалитовой составляющей над тридимитовой. Этот тип характерен для месторождений относительно молодого возраста и расположенных в вулканических районах. При формировании этих пород существенное значение имели тепловой поток и пепловая составляющая, которые способствовали преимущественной кристаллизации более упорядоченной модификации кремнезема – кристобалита. Выявлено, что содержание в породе других минералов (карбонатов, цеолита, глинистых минералов) не влияет на соотношение полиморфов.

ГЛАВА 4 СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТ-ТРИДИМИТОВОЙ ФАЗЫ ПО ГЛУБИНЕ ЗАЛЕГАНИЯ ПОРОД

С целью выявления изменения структурного состояния свободной ОКТ-фазы с глубиной залегания пород изучены продуктивные разрезы месторождений опок Каменный Яр и ЦКК породы Рубасчайской площади. Минеральный состав изученных опок по разрезу месторождения Каменный Яр представлен в Таблице 2.

Таблица 2 – Результаты анализа фазового состава опок Каменный Яр.

Номер пробы	Глубина, м	Фазовый состав, % масс.					
		ГМ	Кварц	ОКТ	цеолит	ПШ	гипс
Кр-3/1	0,10	19	4	68	8	1	-
Кр-3/2	0,20	11	6	74	9	1	-
Кр-3/3	0,30	18	6	60	15	1	-
Кр-3/4	0,40	13	5	69	13	<1	-
Кр-3/5	0,50	15	4	74	6	1	-
Кр-3/6	0,65	12	3	85	-	-	-
Кр-4/19	2,95	9	3	88	-	-	-
Кр-4/18	3,45	16	3	79	2	-	-
Кр-4/17	4,05	15	4	77	4	-	-
Кр-4/16	4,55	14	4	80	2	-	-
Кр-4/15	5,05	13	4	83	-	<1	-
Кр-4/13	5,45	18	7	58	16	1	-
Кр-4/12	5,65	10	3	82	-	-	-
Кр-4/11	6,05	12	4	77	7	-	следы
Кр-4/10	6,45	18	10	51	19	1	-
Кр-4/9	6,85	11	4	82	2	-	1
Кр-4/8	7,25	17	5	57	19	1	следы
Кр-4/7	7,45	16	6	56	22	-	-
Кр-4/6	7,85	14	5	66	13	1	1
Кр-4/4	7,95	8	4	88	-	-	-
Кр-4/3	8,15	18	9	52	21	-	следы
Кр-4/2	8,35	17	7	46	28	1	следы
Кр-4/1	8,45	17	5	44	33	<1	следы

Обозначения: ГМ – глинистые минералы, ПШ – полевые шпаты, ОКТ – опал-кристобалит-тридимитовая фаза.

Было установлено постоянство структурных параметров при широких вариациях содержания ОКТ-фазы. Значения межплоскостных расстояний рассматриваемых рефлексов не показывают какой-либо тенденции к увеличению или уменьшению с глубиной, что говорит о примерно одинаковом строении и постоянстве структуры ОКТ-фазы в опоках на протяжении всего изученного слоя (Рисунок 2).

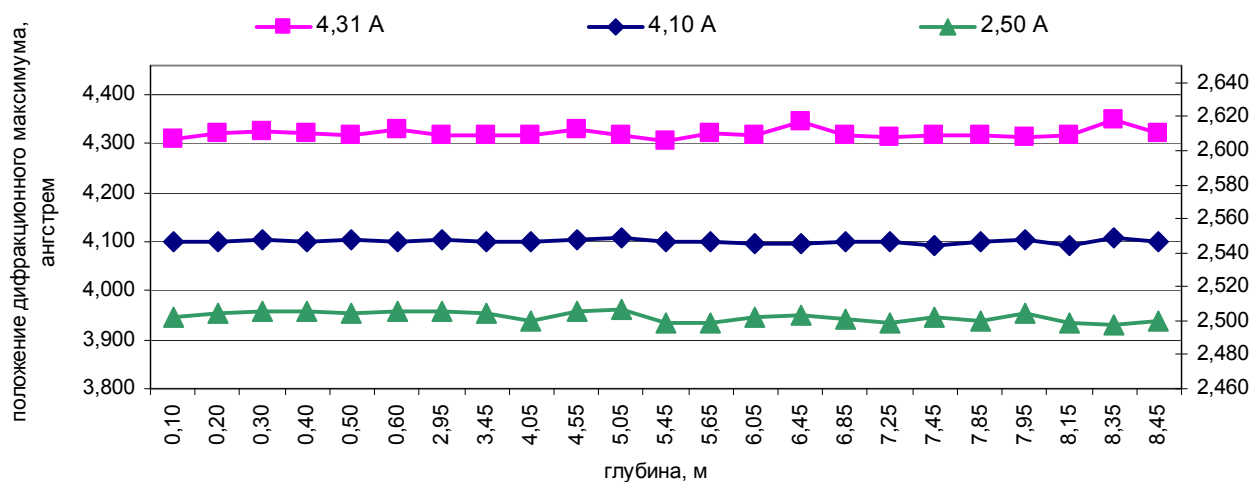


Рисунок 2 – Значения положений дифракционных максимумов ОКТ-фазы по разрезу месторождения опок Каменный Яр.

Также отчетливо наблюдается постоянство отношений интенсивностей рефлексов ОКТ-фазы, что характерно для самостоятельного минерального вида (Рисунок 3). Средние значения вклада каждого рефлекса составляют 31,5 % для рефлекса с $d \sim 4,3 \text{ \AA}$, 53,5 % - для $4,1 \text{ \AA}$, 15,0 % - для $2,5 \text{ \AA}$.

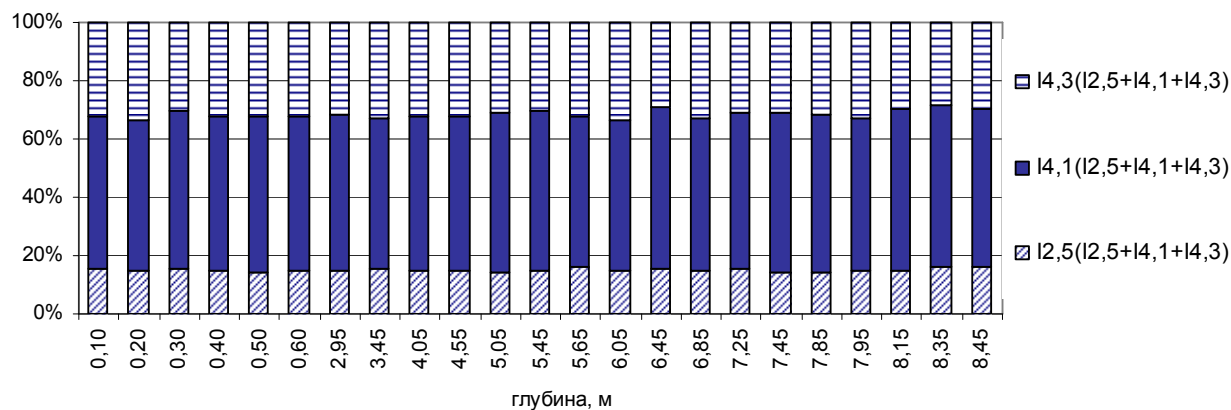


Рисунок 3 – Доля интенсивностей рефлексов ОКТ-фазы в общей сумме по разрезу месторождения опок Каменный Яр.

Для цеолитсодержащей карбонатно-кремнистой породы Рубасчайской площади по разрезу выдерживается равномерный минеральный состав (Таблица 3).

Таблица 3 – Фазовой состав ЦКК породы по разрезу Рубасчайской площади.

Номер пробы	Глубина, м	Фазовый состав, % масс.						доломит
		ГМ	ОКТ	кальцит	цеолит	кварц	ПШ	
С 3/1	6,7-9,0	10	31	33	21	3	2	-
С 3/2	9,0-11,0	10	28	35	19	4	4	-
С 3/3	11,0-13,0	10	24	31	29	4	2	-
С 3/4	15,0-17,0	6	32	26	31	3	2	-
С 3/5	17,0-19,0	10	33	14	34	7	2	-
С 3/6	19,0-21,0	2	28	30	33	6	1	<1
С 3/7	21,0-22,5	2	27	30	34	5	2	-
С 3/8	22,5-24,5	2	34	22	37	4	1	-
С 3/9	24,5-26,5	13	33	16	33	4	1	-
С 3/10	26,5-29,0	4	33	43	14	4	2	-
С 3/11	29,0-31,0	3	24	42	17	10	3	-
С 3/12	31,0-33,0	3	20	46	16	13	1	1
С 3/13	33,0-34,5	9	25	35	25	5	1	<1

Обозначения: ГМ – глинистые минералы, ПШ – полевые шпаты, ОКТ – опал-кристобалит-тридимитовая фаза.

Выявлена четкая тенденция уменьшения значения межплоскостного расстояния максимального отражения ОКТ-фазы с глубиной (Рисунок 4). Такие изменения говорят о зависимости структурного состояния фазы от термодинамических условий.

Поскольку рефлекс с $d \sim 4,10 \text{ \AA}$ преимущественно содержит вклад кристобалита, то можно говорить о структурном упорядочении именно кристобалитовой составляющей в составе ОКТ-фазы. Выявленная тенденция указывает на процесс диагенетических преобразований пород в фазе раннего катагенеза. Рефлекс с $d \sim 4,30 \text{ \AA}$, соответствующий отражению тридимита, такой зависимости не показывает. Рефлекс с $d \sim 2,50 \text{ \AA}$ цеолитсодержащей породы Рубасчайской площади полностью перекрывался отражением кальцита, поэтому не анализировался.

Таким образом, постоянство рентгенографических характеристик ОКТ-фазы по глубине залегания пород позволяет сделать вывод о стабильности структурного состояния и неизменных условиях образования опок месторождения Каменный Яр на протяжении изученного слоя. Отмеченное уменьшение межплоскостного расстояния максимума ОКТ-фазы для цеолитсодержащей породы Рубасчайской площади с глубиной залегания указывает на влияние процесса диагенеза. При этом отношение интенсивностей рефлексов ОКТ-фазы сохраняется по всему изученному разрезу скважины (Рисунок 5).

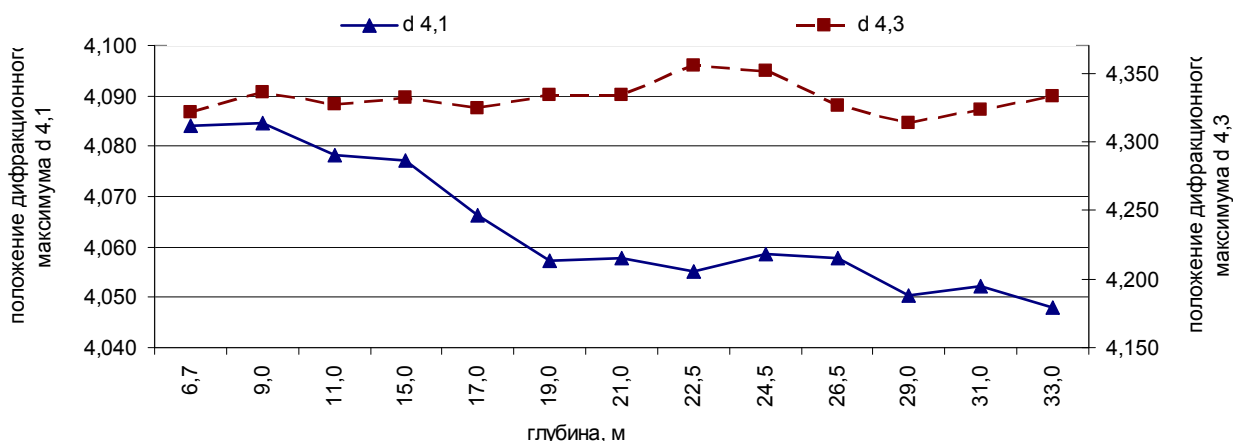


Рисунок 4 – Значения положений дифракционных максимумов ОКТ-фазы по разрезу ЦКК породы Рубасчайской площади.

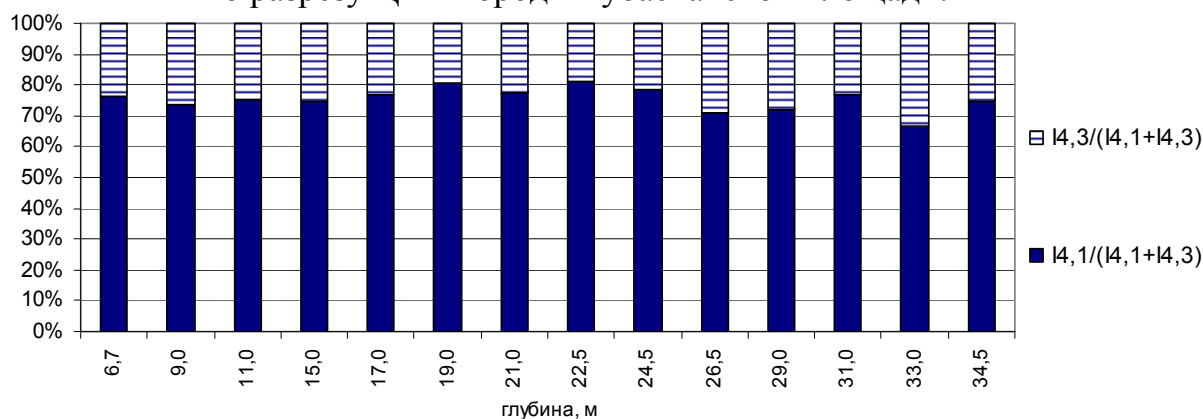


Рисунок 5 – Доля интенсивностей рефлексов ОКТ-фазы в общей сумме по разрезу ЦКК пород Рубасчайской площади.

ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА

С целью определения возможных направлений использования осадочных пород с высоким содержанием кремнезема из массива изученных образцов были составлены 5 лабораторно-технологических проб (Таблицы 4 и 5).

Исследование структурно-фазовых изменений ОКТ-фазы при химической активации.

Было проведено исследование процесса растворения опок при активации в щелочи на лабораторно-технологических пробах ЛТ-2 и ЛТ-4. Образцы подвергались гидротермальной обработке при различных условиях: варьировались концентрация и время воздействия NaOH.

Таблица 4 – Минеральный состав лабораторно-технологических проб.

Наименование технологической пробы	Содержание минеральных фаз, % масс.					
	ОКТ	Цеолит	ГМ	Кварц	Кальцит	ПШ
ОКТ фаза первого структурного типа						
Месторождение Каменный Яр, опока, ЛТ-1	72±5	2±1	18*	8±1	-	-
Щербаковское месторождение, опока, ЛТ-2	70±5	-	19*	5±1	-	2±1
Татарско-Шатрашанское месторождение, цеолитсодержащая карбонатно-кремнистая порода, ЛТ-3	39±3	20±2	12*	6±1	23±3	-
ОКТ фаза второго структурного типа						
Шебунинское месторождение, опока, ЛТ-4	63±5	-	18	10±2	-	4±1
Левашинская площадь, цеолитсодержащая карбонатно-кремнистая порода, ЛТ 5	38±3	21±2	14	2±1	25±2	1±0,5

Обозначения: ГМ – глинистые минералы, ПШ – полевые шпаты, ОКТ – опал-кристобалит-тридимитовая фаза.

Таблица 5 – Химический состав лабораторно-технологических проб.

Наименование технологической пробы	Содержание в % на абс. сухую навеску												
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	ппп	Сумма
ЛТ-1	86,23	0,22	4,67	1,56	0,01	0,74	0,58	0,30	1,13	0,03	0,15	3,98	100,02
ЛТ-2	82,47	0,32	5,93	2,45	0,01	0,96	1,00	0,30	1,52	0,09	0,09	4,36	99,95
ЛТ-3	59,83	0,25	5,23	1,55	0,01	15,66	0,75	0,09	0,94	0,12	0,06	15,29	99,78
ЛТ-4	76,94	0,36	6,39	2,96	0,01	1,35	1,16	0,73	1,82	0,05	1,32	6,29	99,95
ЛТ 5	55,81	0,24	5,39	1,46	0,16	16,58	1,30	0,81	0,93	0,09	0,31	17,18	100,26

По рентгенограммам твердых остатков методом Ритвельда было рассчитано количественное соотношение полиморфных модификаций кремнезема (опала, кристобалита и тридимита). Анализ полученных данных показал, что при монотонном снижении содержания ОКТ-фазы в процессе щелочного воздействия изменения в соотношении полиморфных модификаций кремнезема незначительны и связаны с небольшим увеличением содержания опаловой составляющей за счет непрореагировавшего с щелочью в стехиометрическом соотношении кремнезема.

В целом, независимо от концентрации щелочи и времени ее воздействия соотношение опал:кристобалит:тридимит сохраняется в пределах 70 ± 4 %отн. - опал, $17 \pm 2,5$ %отн. - кристобалит и $13 \pm 2,4$ %отн. - тридимит для пробы ЛТ-2 вплоть до полного растворения ОКТ-фазы при достижении максимального выхода раствора силиката натрия (Рисунок 6); и в пределах 64 ± 2 %отн. - опал, 25 ± 1 %отн. - кристобалит и 11 ± 1 %отн. - тридимит для пробы ЛТ-4 (Рисунок 7).

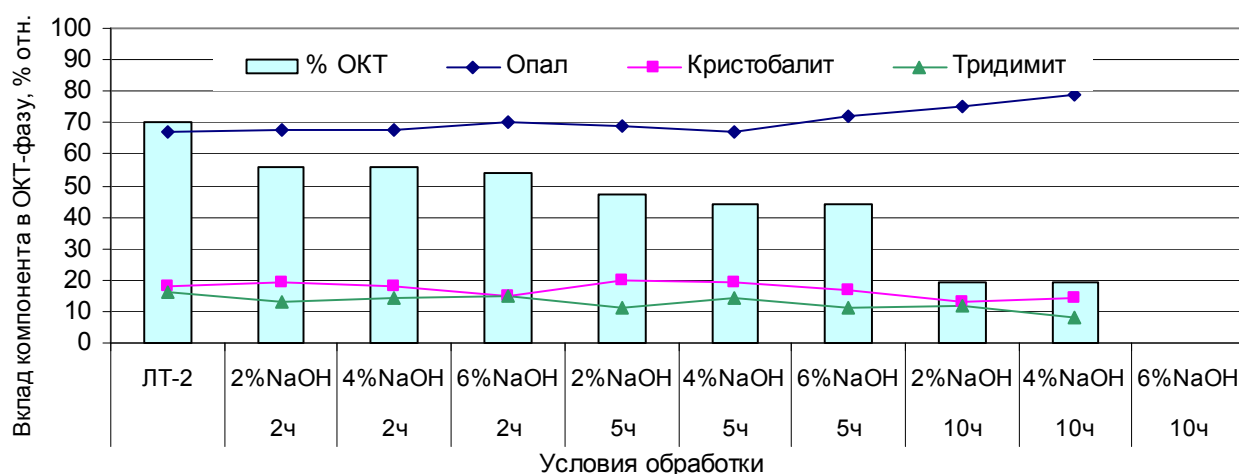


Рисунок 6 – Изменение количественного соотношения полиморфных модификаций кремнезема по мере растворения ОКТ-фазы в пробе ЛТ-2.

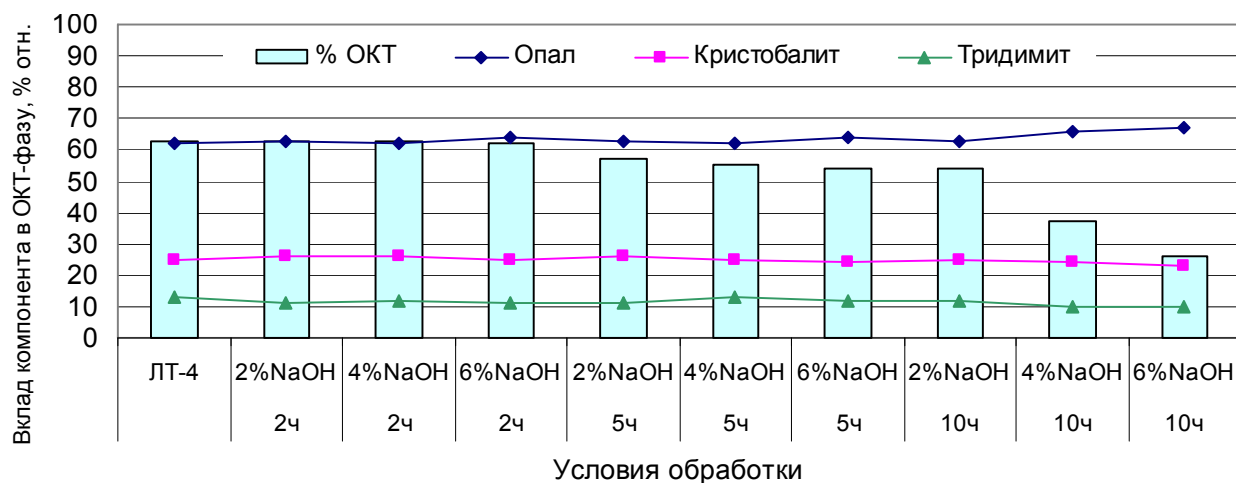
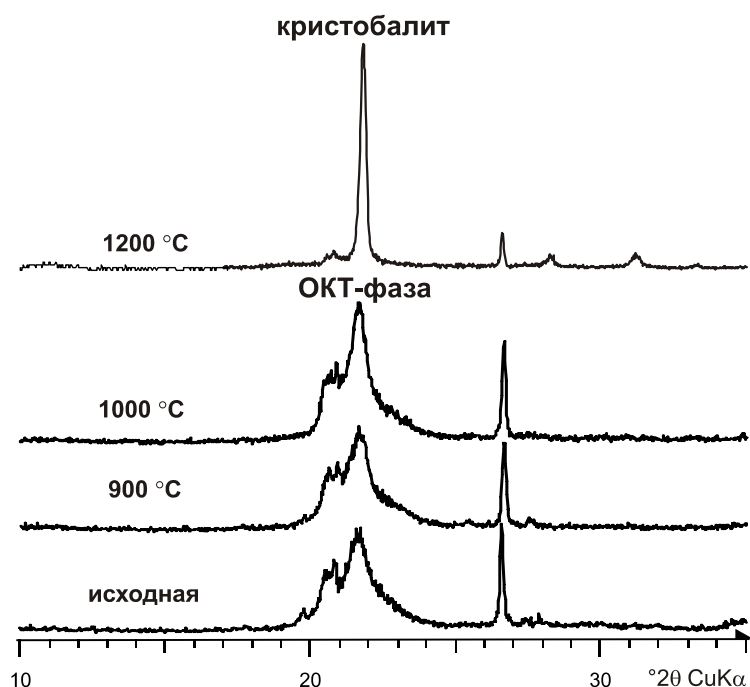


Рисунок 7 – Изменение количественного соотношения полиморфных модификаций кремнезема по мере растворения ОКТ-фазы в пробе ЛТ-4.

ОКТ-фаза второго типа (проба ЛТ-4) показала более высокую устойчивость к воздействию щелочи, чем ОКТ-фаза первого типа (проба ЛТ-2), что связано с более высокой степенью структурного порядка. Таким образом, проведенные исследования показали монотонный характер структурных трансформаций ОКТ-фазы обоих типов, что позволяет в дальнейшем выбирать оптимальные режимы переработки данного вида сырья с учетом структурных особенностей компонентов.

Изучение структурно-фазовых трансформаций ОКТ-фазы при высоких температурах.

В качестве объектов исследования были выбраны пробы ЛТ-1, ЛТ-4 и ЛТ-5, которые подвергались термической обработке в широком интервале температур: от 200 до 1300 °С.



Исследование фазово-структурных изменений при термическом воздействии показало, что обжиг при температурах ниже 900 °С практически не влияет на вид дифракционного профиля ОКТ-фазы. При более высоких температурах отмечается резкий рост интенсивности рефлекса кристобалита (4,1 Å) и уменьшение интенсивности рефлекса тридимита (4,3 Å). Таким образом, в указанном температурном диапазоне происходит структурная перестройка ОКТ-фазы в кристобалит (Рисунок 8).

Рисунок 8 – Изменение дифракционного профиля ОКТ-фазы после температурной обработки.

Для изучения температурных трансформаций был применен метод термического анализа. На термоаналитических кривых пробы ЛТ-1, содержащей ОКТ-фазу первого типа, и ЛТ-5, содержащей ОКТ-фазу второго типа, регистрируются эффекты, связанные с потерей воды до 220 °С, разрушением цеолитов при 500-800 °С. В высокотемпературной области для проб наблюдаются два экзотермических эффекта (Рисунок 9).

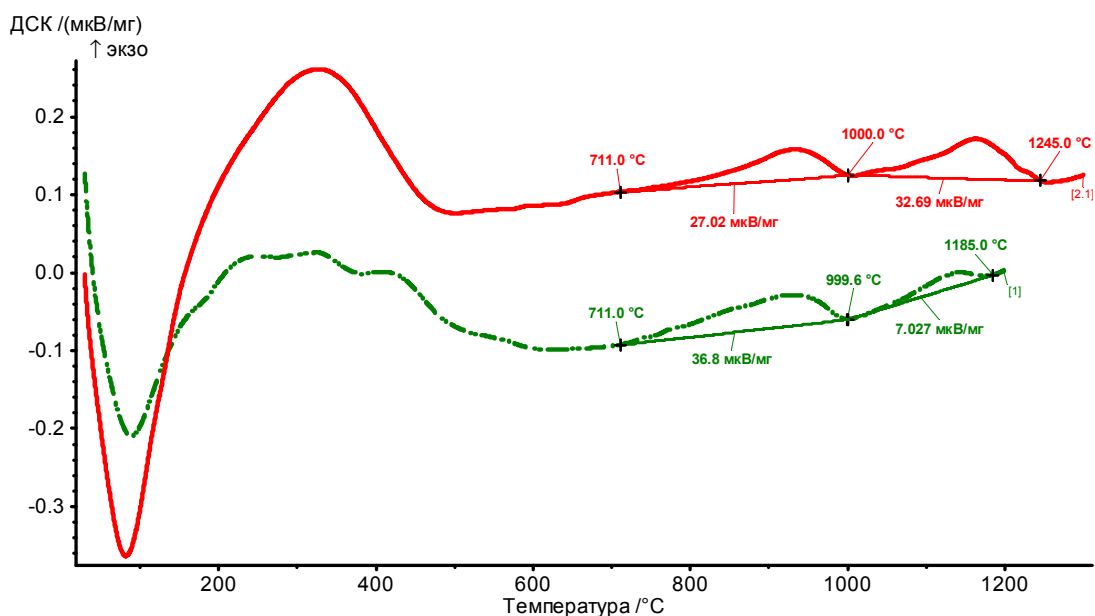


Рисунок 9 – Термическое поведение пород с высоким содержанием кремнезема (сплошная линия – проба ЛТ-1, штрихпунктирная линия – проба ЛТ-5).

Термические эффекты для ЛТ-1 и ЛТ-5 при всей схожести конфигураций пиков при более детальном изучении обнаруживают некоторые отличия. Температуры начала и конца первого высокотемпературного эффекта для обеих проб идентичны. Однако, для ОКТ-фазы второго структурного типа (ЛТ-5) этот эффект характеризуется затянутостью конфигурации и имеет большие значения площади пика, чем для ОКТ-фазы первого структурного типа (ЛТ-1). Повышенное значение экзотермического эффекта свидетельствует о более совершенной структуре, при перестроении которой выделяется большее количество тепла. Второй высокотемпературный эффект для обеих проб имеет одинаковую температуру начала, но для пробы ЛТ-1 завершение эффекта наступает на 60°С выше. Выявленные различия в термическом поведении кремнистого вещества связаны с его структурными особенностями. По результатам рентгенографического исследования после 800 °С наблюдается постепенное упорядочение структуры кристобалита, а после 1000 °С процесс значительно интенсифицируется, при этом происходит резкий рост содержания кристобалита, удаление опала из системы и уменьшение содержания тридимита до незначительных величин. При этом структурная перестройка ОКТ-фазы первого типа в кристобалит заканчивается раньше, чем для ОКТ-фазы второго типа, что обусловлено изначально более высоким совершенством ее структуры вследствие большего содержания кристобалита. Таким образом, можно сделать вывод о том, что ОКТ-фаза является стабильным образованием и сохраняет свою структуру до температуры 1000 °С.

Практическое использование осадочных пород с повышенным содержанием кремнезема в качестве сорбентов.

Для всех технологических проб (Таблица 3) были измерены текстурные и физико-механические показатели. В результате проведенного анализа вещественного, химического составов, микроструктуры, текстуры и активности поверхности технологических проб осадочных пород с повышенным содержанием кремнезема установлено, что все они характеризуются свойствами, позволяющими использовать их в качестве адсорбентов жидких и газовых сред. Однако анализ текстурно-адсорбционных показателей (Таблица 6) подтверждает неоднородность их пористой структуры: пробы ЛТ-1, ЛТ-2 и ЛТ-4 в основном содержат макро- и мезопоры и имеют максимальное значение удельной поверхности. Для проб ЛТ-3 и ЛТ-5 характерна микро- и мезопо-ристость и минимальное значение удельной поверхности. Следует обратить внимание, на то обстоятельство, что для проб с ОКТ-фазой первого структурного типа независимо от содержания кальцита текстурно-адсорбционные показатели имеют более высокие значения.

По всем определенным показателям технологические пробы осадочных пород с повышенным содержанием кремнезема можно отнести к высоко- и среднекачественному порошковому адсорбционному сырью. Причем к первой категории относятся пробы с ОКТ фазой первого структурного типа. Таким образом, при прогнозной оценке качества сырья с высоким содержанием кремнезема определение соотношения опала, кристобалита и тридимита так же важно, как и определение химического, минерального составов и физико-механических характеристик.

Практическое использование осадочных пород с повышенным содержанием кремнезема для получения керамических материалов.

Испытания проводились на объединенной лабораторно-технологической пробе глин, отобранных с нескольких месторождений (ГЛ), и двух технологических пробах цеолитсодержащих карбонатно-кремнистых пород Татарско-Шатрашанского месторождения (ЛТ-3) и Левашинской площади (ЛТ-5).

Глинистая проба характеризуется средней дисперсностью, поскольку количество фракции $<0,001$ мм составляет 48,2%, содержание крупнозернистых включений – 0,05%. Сырье является среднепластичным – число пластичности 15,1%. При температуре обжига 1150 °С образцы, сформированные из объединенной пробы глинистого сырья (ГЛ), вспучиваются и их средняя плотность снижается до значения 1,81 г/см³.

Таблица 6 – Текстурно-адсорбционные параметры лабораторно-технологических проб пород с высоким содержанием кремнезема.

Проба	Удельная поверхность по толуолу, м ² /г	Удельная поверхность по БЭТ, мг/г	Средний диаметр пор, нм		Объем пор по парам бензола, см ³ /г	По титрованию водой			Предельный сорбционный объем по парам воды, см ³ /г, при P/Ps=			Микропористость, %	Сумма мезо-, макропор, см ³ /г	
						Плотность, г/см ³		Суммарный объем, см ³ /г						Пористость, %
			по воде	по бензолу		истинная	кажущаяся		0,11	0,47	0,98			
ОКТ фаза первого структурного типа														
ЛТ-1	142,72	154	21,30	9,84	0,351	2,1124	0,8108	0,760	61,62	0,0166	0,0512	0,2222	23,04	0,1710
ЛТ-2	148,67	163	14,80	9,31	0,346	1,9998	0,9523	0,550	52,38	0,0176	0,0370	0,2204	16,79	0,1834
ЛТ-3	109,78	124	12,70	6,72	0,184	2,1822	1,1651	0,400	46,60	0,0216	0,0425	0,2077	25,77	0,1320
ОКТ фаза второго структурного типа														
ЛТ-4	143,00	151	17,90	8,00	0,287	2,0023	0,8776	0,640	56,17	0,0114	0,0373	0,2110	17,68	0,1737
ЛТ-5	77,00	82	14,55	5,40	0,103	2,1840	1,1389	0,420	47,84	0,0186	0,0344	0,1199	28,69	0,0911

Таблица 7 – Физико-механические свойства обожженных образцов из глинистого и кремнеземсодержащего сырьевых компонентов.

образец	Линейная усадка, %		Водопоглощение, %	Прочность, МПа	
	воздушная	общая		при сжатии	при изгибе
Исходный (ГЛ)	10,4	11,7	9,57	37,5	2,0
ГЛ + 10% ЛТ-3	9,9	10,8	11,27	42,2	6,4
ГЛ + 20% ЛТ-3	8,1	9,6	12,95	30,1	8,0
ГЛ + 30% ЛТ-3	7,8	8,7	15,10	26,4	11,9
ГЛ + 10% ЛТ-5	11,3	12,3	10,75	43,6	4,7
ГЛ + 20% ЛТ-5	9,9	11,0	12,51	37,3	7,2
ГЛ + 30% ЛТ-5	8,7	9,4	14,07	26,2	11,5

Как показали результаты технологических испытаний, с увеличением содержания добавки от 10 до 30% прочность образцов при изгибе возрастает, прочность при сжатии снижается, воздушная и общая усадка уменьшаются, водопоглощение увеличивается (Таблица 7). Такое влияние исследованных пород на свойства керамики объясняется наличием в их составе различных минералов: монтмориллонита, опал-кристобалит-тридимита, кальцита и цеолита. Комплекс данных минералов способствует интенсификации спекания и образованию более пористой структуры керамического черепка. Керамические лабораторные образцы, полученные из двухкомпонентных сырьевых шихт, имеют удовлетворительный внешний вид, в то время как керамика из исходной глины имеет обжиговые трещины.

Прогнозная марка керамического кирпича из двухкомпонентных сырьевых смесей, содержащих в качестве технологической добавки сырье проб ЛТ-3 и ЛТ-5, –«100» и выше. При этом сырьевая шихта, содержащая ОКТ–фазу второго структурного типа (проба ЛТ-5), имеет более высокие прочностные характеристики. Повышенное содержание кристобалитовой составляющей, по всей видимости, способствует образованию более прочного керамического черепка.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе многочисленных экспериментов по изучению структурного состояния кремнезема в кремнистых и ЦКК породах, а также в продуктах их технологической переработки доказано, что ОКТ-фаза представляет собой единое минеральное образование.

2. Выявлен критерий для характеристики структурного состояния ОКТ-фазы методом рентгеновской дифрактометрии: расчетное соотношение кристаллических и скрытокристаллических модификаций кремнезема: опала, кристобалита и тридимита.

3. Установлено, что структурное состояние ОКТ-фазы не зависит от присутствия и содержания глинистых минералов, карбонатов, цеолитов и др. В пределах каждого месторождения изученных пород соотношение полиморфных модификаций кремнезема и отношение интенсивностей диагностических рефлексов для ОКТ-фазы сохраняется.

4. Показано, что структурное состояние ОКТ-фазы отличается для месторождений осадочных пород различного генезиса. Существенные различия обнаружены между породами, залегающими в платформенных и в вулканогенных областях, что позволило выделить две формы ОКТ-фазы.

5. Анализ рентгенографических характеристик ОКТ-фазы по глубине залегания пород позволил сделать вывод о стабильности структурного состояния и неизменных условиях образования опок месторождения Каменный Яр и трепеловидных глин Восточной площади на протяжении изученных слоев и воздействии диагенеза на структуру ОКТ-фазы в ЦКК породах Рубасчайской площади.

6. Исследование процесса химической активации опок показало монотонный характер структурных трансформаций ОКТ-фазы обоих типов, однако ОКТ-фаза второго структурного типа показала более высокую устойчивость к воздействию щелочи, чем ОКТ-фаза первого структурного типа.

7. Установлено, что структурная перестройка ОКТ-фазы второго типа в кристобалит заканчивается при температуре 1185°C, что на 60°C ниже, чем для ОКТ-фазы первого типа. Это обусловлено изначально более высоким совершенством ее структуры вследствие большего содержания кристобалита.

8. Показано, что кремнистые и ЦКК породы с ОКТ-фазой первого структурного типа имеют более высокие текстурно-адсорбционные показатели.

9. Установлено, что керамический кирпич, содержащий в сырьевой шихте ОКТ-фазу второго структурного типа, имеет более высокие прочностные характеристики, что обусловлено повышенным содержанием кристобалитовой составляющей.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи

1. Лыгина, Т. З. Проявление структурного и фазового разнообразия силикатов в керамических материалах / Т. З. Лыгина, Н. И. Наумкина, В. А. Гревцев, **О. М. Ильичёва** // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №6. – С. 213-217 (перечень ВАК).

2. Салахов, А. М. Влияние структуры материалов на свойства керамики / А. М. Салахов, Р. А. Салахова, **О. М. Ильичёва**, В. П. Морозов, А. И. Хацринов, Е. С. Нефедьев // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №8. – С.

343-349 (перечень ВАК).

3. **Ильичёва, О. М.** О структурном совершенстве природного и синтетического кремнезема / О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №8. – С. 459-464 (перечень ВАК).

4. Салахов, А. М. ОАО «Алексеевская керамика» на инновационном пути создания высокотехнологического производства / А. М. Салахов, Р. Р. Кабиров, Р. А. Салахова, Е. С. Нефедьев, **О. М. Ильичёва** // Строительные материалы. – 2010. – №12. – С. 16-19 (перечень ВАК).

5. **Ильичёва, О. М.** Рентгенографический Rietveld-анализ кизельгура / О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №4. – С. 32-35 (перечень ВАК).

6. Лыгина, Т. З. Методология изучения природных наногеообъектов / Т. З. Лыгина, Н. И. Наумкина, **О. М. Ильичёва** // Разведка и охрана недр. – 2012. – №3. – С. 51-55 (перечень ВАК).

7. **Ильичёва, О. М.** Фазовое и структурное разнообразие осадочных кремнистых пород как основа оценки их качества / О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина // Разведка и охрана недр. – 2012. – №5. – С. 50-53 (перечень ВАК).

Материалы конференций

1. Наумкина, Н. И. Аспекты моделирования дифракционного профиля кристобалита / Н. И. Наумкина, **О. М. Ильичёва** // Труды IV Всероссийской научной школы «Математические исследования в кристаллографии, минералогии и петрографии». – Апатиты : Изд-во К&М, 2008. – С. 42-48.

2. Наумкина, Н. И. Уточнение фазовых и структурных соотношений опал-кристобалит-тридимита в кремнистых породах раннего палеогена / Н. И. Наумкина, Т. З. Лыгина, **О. М. Ильичёва**, Н. И. Афанасьева // Материалы Годичного собрания РМО.– СПб. : РМО, 2009.– С. 239-241.

3. **Ильичёва, О. М.** Рентгенографический анализ кизельгура / О. М. Ильичёва, В. В. Власов // Материалы Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». – Миасс : УрО РАН, 2009. – С. 162.

4. **Ильичёва, О. М.** Исследование кристаллохимических особенностей тонкодисперсного природного диоксида кремния / О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина, Т. А. Романова, Т. З. Лыгина // Тезисы докладов 1-й Всероссийской научной конферен-

ции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов». – Новосибирск : ИК СО РАН, 2009. – С. 145.

5. Naumkina, N. I. XRD study of opal-CT in siliceous rocks / N. I. Naumkina, **O. M. Picheva**, T. Z. Lygina // Acta mineral. Petrogr. Abstr. Ser. Vol. 6. «General Meeting of the IMA2010». – Budapest : University of Szeged, 2010. – p. 15.

6. Наумкина, Н. И. Структурно-фазовые трансформации минералов кремнистых пород верхнего мела и палеоцена востока Русской плиты / Н. И. Наумкина, С. О. Зорина, **О. М. Ильичёва**, Н. И. Афанасьева // Тезисы докладов XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии. – Черноголовка : ИЭМ РАН, 2010. – С. 105-107.

7. Наумкина, Н. И. Диагностика минеральных компонентов палеоценовых опок разреза «Каменный Яр» методом рентгеновского количественного фазового анализа / Н. И. Наумкина, **О. М. Ильичёва**, С. О. Зорина, Н. И. Афанасьева // Материалы XI Съезда РМО и Федоровской сессии. – СПб. : РМО, 2010. – С. 50-52.

8. **Ильичёва, О. М.** Вариабельность диоксида кремния в природе / О. М. Ильичёва, Н. И. Наумкина // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы». – Казань : КГТУ, 2010. – С. 35.

9. Наумкина, Н. И. Порядок/беспорядок в структуре природного кремнезема / Н. И. Наумкина, **О. М. Ильичёва**, И. Н. Нигматов // Материалы XVII международного совещания «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов - 2011». – СПб. : СПбГУ, 2011. – С. 103-104.

10. Lygina, T. Z. Characterization of phase transitions in ceramic firing by XRD / N. Z. Lygina, N. I. Naumkina, **O. M. Picheva** // Proceedings of the XIV Balkan mineral processing congress. V.1. – Tuzla : Sunčica Mašić, 2011. – p. 408.

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

12. **Ильичёва, О. М.** Особенности вещественного состава цеолитсодержащих пород Дагестана / О. М. Ильичёва // Четвертая научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Геология, поиски и комплексная оценка месторождений твердых полезных ископаемых». – М. : ФГУП «ВИМС», 2012. – С. 55-57.