

РОДИН А. И., УТЮГОВА Е. С.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ЕНГАЛЫЧЕВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ МОРДОВИЯ¹

Аннотация. Приведены результаты исследования пяти видов цеолитсодержащих трепелов Енгальчевского проявления Республики Мордовия методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического анализов. Даны рекомендации по использованию исследованных кремнистых пород при получении строительных материалов.

Ключевые слова: кремнистая порода, цеолитсодержащий трепел, рентгенофазовый анализ, термический анализ, строительные материалы.

RODIN A. I., UTUGOVA E. S.

X-RAY PHASE AND THERMAL ANALYSIS OF ZEOLITE-CONTAINING ROCKS OF THE ENGALYCHEVO MANIFESTATION OF THE REPUBLIC OF MORDOVIA

Abstract. The results of the study of five types of zeolite-containing tripoli of the Engalychevsky manifestation of the Republic of Mordovia by X-ray fluorescence, X-ray phase and thermal analyzes are presented. Recommendations are given on the use of the studied siliceous rocks in the production of building materials.

Keywords: siliceous rock, zeolite-containing tripoli, X-ray phase analysis, thermal analysis, building materials.

Россия занимает первое место в мире по запасам кремнистых, в том числе цеолитсодержащих, пород (свыше 1,6 млрд т) [1]. Основными видами кремнистых пород являются: диатомит, трепел, опока и др. Они обладают рядом положительных качеств, таких как высокая химическая активность, низкая теплопроводность, высокая термическая стойкость и пр. При производстве строительных материалов кремнистые породы используются в основном в качестве активных минеральных добавок в портландцементе, при получении пенодиатомитовых и трепельных кирпичей, в качестве сырья для производства пеностекла и пеностеклокерамики и др. [2; 3]. Несмотря на многообразие вариантов использования кремнистых пород, их применение в рамках производства конкретных строительных материалов определяется химическим и минералогическим составами.

¹ Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00213).

Цель исследований, результаты которых представлены в данной статье, заключалась в определении рациональных областей применения цеолитсодержащих трепелов Енгальчевского проявления Республики Мордовия при получении строительных материалов.

Использованные в работе кремнистые породы были добыты в юго-восточной части Республики Мордовия: Енгальчевское проявление цеолитсодержащих пород (цеолитсодержащий трепел). Территориально оно расположено в северо-западной части Приволжской возвышенности в области подзоны широколиственных лесов и зоны лесостепи. Представляет собой приподнятую и расчлененную равнину с типичными эрозионными формами рельефа – увалы, балки, овраги. Абсолютные отметки изменяются от 100-150 м на юге территории до 250-314 м в центральной и северной части. В целом для района характерны пологие возвышенности, ровные понижения, широкие долины рек, местами заболоченные. Согласно данным отчета [4], прогнозные ресурсы Енгальчевского проявления цеолитсодержащих пород относятся к категории Р2, что подразумевает возможность обнаружения в данном районе новых месторождений. Запасы пород, согласно данным отчета [4], составляют приблизительно 39 млн. м³.

Координаты мест, из которых добыты пробы, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Координаты мест, из которых добыты пробы

№ пробы	Координаты места, из которого добыта проба	
	С.Ш.	В.Д.
1	54.322331	46.396278
2	54.320929	46.405720
3	54.319302	46.396836
4	54.329338	46.384863
5	54.320654	46.344780

В ходе эксперимента методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового и термического анализов определены химический и минералогический состав пяти проб трепелов.

Химический состав проб определен методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью прибора ARL 9900 Workstation. Образцы кремнистой породы измельчались в ступке агатовым пестиком с ацетоном до прохождения через сито с апертурой 90 мкм. Подготовленные образцы запрессовывали на подложки из борной кислоты без дополнительного перетирания. Анализ химического состава осуществляли нестандартным методом с использованием программного комплекса OptiQuant.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился с помощью дифрактометра ARL X'tra (Швейцария). Образцы проб подготавливались по методике, описанной выше. Регистрация

дифрактограмм осуществлялась на $\text{CuK}_{\alpha 1+2}$ излучении в интервале углов $2\Theta = 4-80^\circ$ со скоростью $1,2^\circ/\text{минуту}$, с шагом $0,02^\circ$, время интеграции 1 сек. Методом Ханавальта с использованием базы данных ICDD PDF-2 был определен качественный фазовый состав образцов. Методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Siroquant 3 Sietronics Pty Ltd определено количественное содержание фаз.

Термический анализ образцов трепелов проводился с помощью прибора TGA/DSC1 (Швейцария). Проба массой $15 \pm 0,1$ мг засыпалась в алундовый тигель объемом 150 мкл. Далее пробу уплотняли постукиванием тигля о стол. Тигель устанавливали на держатель и помещали в печь. Образец нагревался от 30 до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Химический состав трепелов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав пород

№ состава	Химический состав, % масс.											
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	SrO	ППП
1	69,6	6,9	7,1	2,0	1,5	1,0	0,3	0,0	0,1	0,2	0,0	11,3
2	68,5	6,8	6,8	1,8	1,5	1,0	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	12,9
3	67,9	7,7	7,6	2,0	1,6	1,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	11,3
4	56,4	12,5	8,7	2,7	2,0	1,2	0,4	0,2	0,1	0,2	0,1	15,5
5	62,4	11,3	6,7	2,0	1,4	0,9	0,3	0,1	0,0	0,2	0,1	14,6

В результате анализа данных таблицы 2 установлено, что основное отличие в химическом составе исследуемых трепелов связано с количественным содержанием SiO₂ и CaO. Количество SiO₂ в исследуемых пробах находится в пределах от 56,4 до 69,6 %. Наибольшее количество оксида кремния у составов №1-3 (67,9 – 69,6 %), наименьшее (56,4 %) в составе породы № 4. Данная порода отличается повышенным содержанием CaO (более 12 %), что практически в 2 раза больше по сравнению с пробами № 1-3, а также наибольшим количеством Al₂O₃ ($\approx 8,7\%$). Заметим, что значительное количество оксида кальция (более 11 %) содержится также в пробе № 5. Большие потери массы образцов № 4 и 5 после прокаливания возможно являются следствием повышенного содержания в них карбоната кальция в сравнении с пробами № 1-3. Согласно данным таблицы 2, количественное содержание остальных оксидов не сильно меняется от вида пробы.

На рисунке 1 представлены данные рентгенофазового анализа пород. В ходе качественного анализа дифрактограмм, представленных на рисунке 1, было установлено, что в составе исследуемых образцов кремнистых пород идентифицированы минералы трех модификаций кремнезема (β -кварц, β -кristобалит, γ -тридимит), по одному минералу из группы карбонатов (кальцит), цеолитов (гейландит) и слюд (мусковит), а также аморфная фаза.

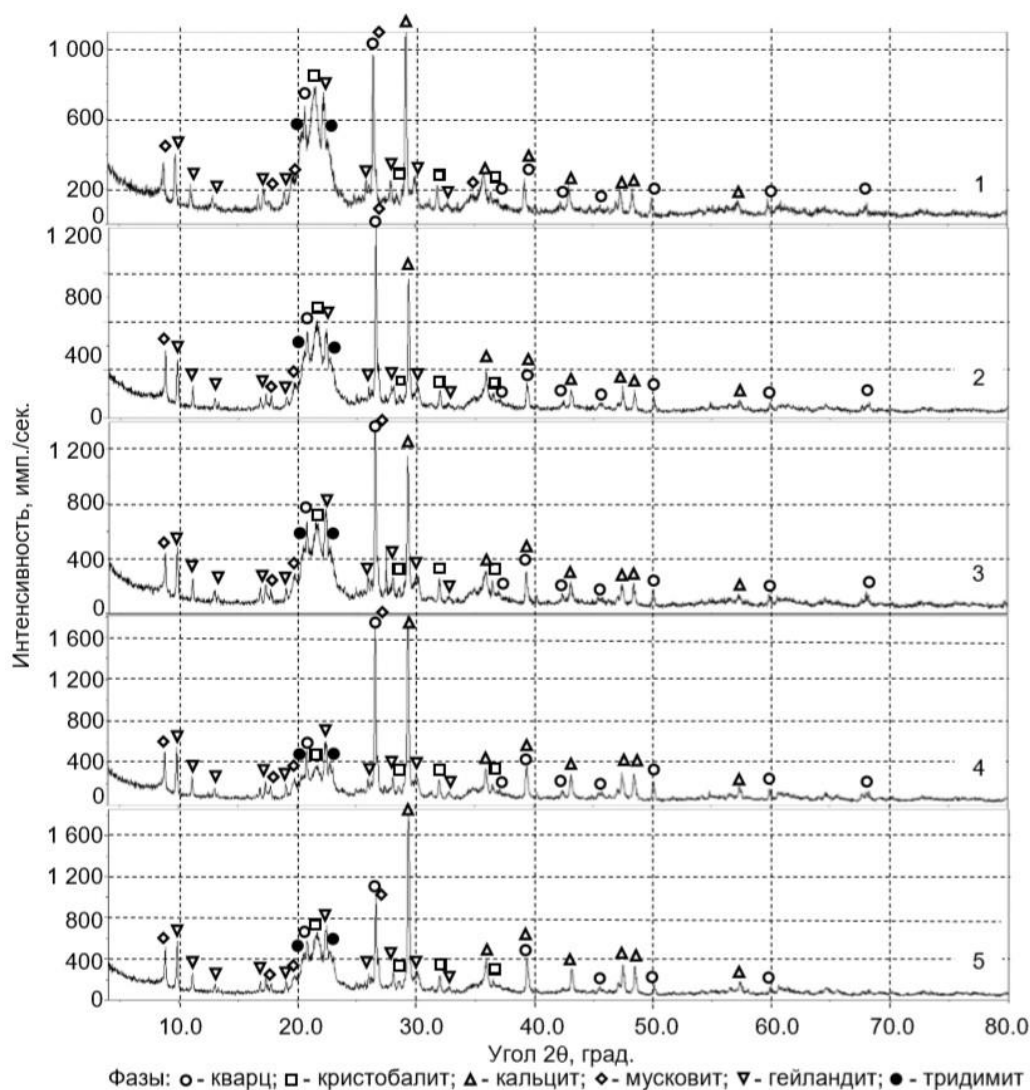


Рис. 1. РФА образцов кремнистых пород: 1-5 – номера составов (таблица 1).

Результаты количественного рентгенофазового анализа кремнистых пород (минералогический состав пород) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Минералогический состав пород

№ состава	Минералогический состав, %						
	Кварц	Кальцит	Гейландит	Мусковит	Кристаллит	Тридимит	Аморфная фаза
1	11,6	12,3	16,8	12,6	24,7	2,0	20,0
2	11,4	12,1	19,0	10,8	24,6	2,1	20,0
3	10,8	12,8	19,2	14,4	21,1	1,7	20,0
4	11,1	22,4	19,8	14,3	11,4	1,0	20,0
5	8,5	21,3	19,6	9,9	19,2	1,5	20,0

По результатам количественного рентгенофазового анализа пород, согласно данным таблицы 3, установлено, что основное отличие в минералогическом составе исследуемых трепелов связано с количественным содержанием кальцита и кристаллита. Пробы № 1-3

отличаются повышенным содержанием кристобалита (более 21,1%). Количество кальцита в составе пород не превышает 12,8 %. Содержание кальцита в трепелах составов № 4 и 5 больше 21,3%, а количество кристобалита уменьшается до 11,4 % (порода № 4). Содержание гейландита (минерал из группы цеолитов) для всех проб находится в пределах 16,8-19,8 %.

Результаты дифференциального термического (ДТА) и дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализов исследуемых кремнистых пород представлены на рисунке 2.

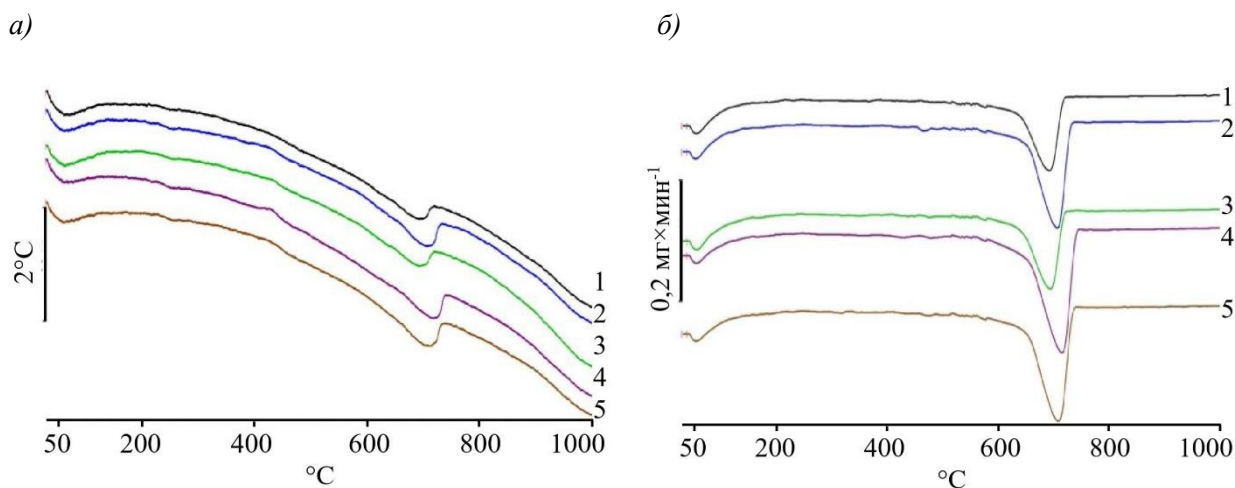


Рис. 2. ДТА (а) и ДТГ (б) кривые кремнистых пород: 1-5 – номера составов (таблица 1).

По данным, представленным на рисунке 2, можно судить о следующих фазовых превращениях, происходящих в кремнистой породе при нагреве. Первый широкий пик в интервале температур от 25 до 120 °С (эндозффект), независимо от вида породы, соответствует испарению несвязанной воды. Эндотермический эффект с максимумом при температуре ≈ 250 °С и незначительная потеря массы образцом на ДТГ-кривых соответствует дегидратации гейландита. На ДТА-кривых всех составов гейландиту также соответствует экзозффект при температуре от 400 до 450 °С. Эффект сопровождается незначительными потерями массы образца. Сильный эндотермический эффект на кривых ДТА всех составов и значительная потеря массы образцов в интервале температур от 600 до 750 °С соответствуют наложению эффектов завершения процесса дегидратации гейландита, разложения карбоната кальция и дегидратации мусковита. Широкий экзотермический эффект с максимумом ≈ 900 °С (рис. 2, а) для всех образцов без потери массы соответствует кристаллизации силикатов и алюминатов кальция. Полученные данные о фазовых превращениях, происходящих в исследуемых кремнистых породах при нагреве, подтверждают результаты рентгенофазового анализа.

Имея данные химического и минералогического состава кремнистых пород Енгальчевского проявления Республики Мордовия, определим рациональные области их применения при получении строительных материалов.

В работе [3] установлено, что прочность цементно-песчаных композитов увеличивается более, чем на 35 % при замене 10 % портландцемента цеолитсодержащим трепелом. Химический и минералогический состав использованной в работе породы схож с испытанными нами трепелами составов № 1-3. О целесообразности использования цеолитсодержащих пород Республики Мордовия в качестве активных минеральных добавок для цементов, а также для обогащения клинкера основными окислами говорится также в работе [5].

На основе кремнистых пород с высоким содержанием кальцита получены гранулированные пеностеклокерамические материалы [2]. По ряду показателей полученные материалы превосходят пеностекло. Химический и минералогический состав пород, из которых были получены материалы практически совпадает с составами № 4 и 5. Особенности получения блочных пористых стеклокерамических материалов на основе кремнистых пород, схожих по составу с пробами № 1-3, описаны в работах [6]. Полученные материалы имеют среднюю плотность от 200 до 600 кг/м³, теплопроводность от 0,053 до 0,115 Вт/м·°С, прочность при сжатии от 1,2 до 9,8 МПа, а также обладают повышенной стойкостью к агрессивным воздействиям биологических сред.

В результате проведенных исследований установлено, что основное отличие в химическом составе исследуемых трепелов связано с количественным содержанием SiO₂ и CaO. Количество SiO₂ в исследуемых пробах варьируется от 56,4 до 69,6 %, а количество CaO от 6,8 до 12,5 %. По фазовому составу породы отличаются в большей степени количественным содержанием кальцита и кристобалита. Содержание кальцита в породах варьируется от 12,1 до 22,4 %, а кристобалита от 11,4 до 24,7%. Содержание цеолита (гейландит) для всех проб находится в пределах 16,8 – 19,8 %. Подтверждена целесообразность использования цеолитсодержащего трепела Енгальчевского проявления Республики Мордовия в качестве сырья для получения строительных материалов. Запасы породы проявления составляют около 39 млн. м³. Данная цифра может быть значительно увеличена в случае проведения дополнительной геологоразведки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранова М. Н., Коренькова С. Ф., Чумаченко Н. Г. История освоения кремнистых пород // Строительные материалы. – 2011. – № 8. – С. 4-7.
2. Kazantseva L. K., Lygina T. Z., Rashchenko S. V., Tsyplakov D. S. Preparation of Sound-Insulating Lightweight Ceramics from Aluminosilicate Rocks with High CaCO₃ Content // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol. 98(7). – P. 2047-2051.
3. Ерофеев В. Т., Родин А. И., Бикбаев Р. Р., Пиксайкина А. А. Исследование свойств портландцементов с активной минеральной добавкой на основе трепела // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – 2019. – № 3. – С. 7-17.
4. Чернова Г. Р., Зоря В. П., Орехов С. Р. Отчет по поискам и поисково-оценочным работам на цеолиты в восточных районах Мордовии, выполненным Центральной ГГЭ в 1993-2002 гг. – Неклюдово, 2002. – 355 с.
5. Селяев В. П., Ямашкин А. А., Куприяшкина Л. И., Неверов В. А., Селяев П. В. Минерально-сырьевая база строительной отрасли Мордовии: учеб. пособие. Ч. 2: Карбонатные и кремнийсодержащие породы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 140 с.
6. Ерофеев В. Т., Родин А. И., Кравчук А. С., Казначеев С. В., Захарова Е. А. Биостойкие пеноситаллы на основе кремнеземсодержащих пород // Инженерно-строительный журнал. – 2018. – № 8(84). – С. 48-56.