

УДК 622.357.8

СОСТАВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ДИАТОМИТОВ

© 2025 г. А. Г. Манукян¹, *, В. Р. Арутюнян¹

¹Институт общей и неорганической химии им. М. Г. Манвеляна Национальной академии наук
Республики Армения, ул. Аргутяна, 2-й пер., 10, Ереван, 0051 Армения

*e-mail: hasmikgmanukyan@gmail.com

Поступила в редакцию 08.10.2024 г.

После доработки 03.02.2025 г.

Принята к публикации 04.02.2025 г.

В работе представлены результаты исследования химического и минералогического состава пяти месторождений диатомитов Республики Армения. По данным рентгенофазового анализа, основными фазами являются опал, α -кварц и кристобалит. Показано, что аморфный кремнезем, представленный рентгеноструктурной разновидностью опала, составляет 34.99–81.0% от общего количества кремнезема диатомитов. Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота определены их удельные поверхности. По изотермам адсорбции паров воды и бензола изучены адсорбционно-структурные характеристики диатомитов и на их основе рассчитаны параметры пористой структуры. Выявлено, что диатомиты в основном обладают макропористой структурой.

Ключевые слова: диатомит, минералогический состав, аморфный кремнезем, удельная поверхность, пористая структура

DOI: 10.31857/S0002337X25030144, **EDN:** LCTSJZ

ВВЕДЕНИЕ

Диатомиты входят в группу осадочных кремнистых пород, состоящих преимущественно из панцирей диатомовых водорослей. Содержание цельных панцирей и их крупных обломков в диатомитах различных месторождений колеблется в широких пределах, достигая 20–30 млн шт./г [1–4].

Одним из показателей качества диатомитов является объемный вес, который колеблется в пределах 100–700 кг/м³ и в основном зависит от количества цельных панцирей диатомей. Окраска диатомитов белая, желтовато-серая, темно-серая и буровато-серая. Желтый цвет обусловлен присутствием в диатомитах свободных оксидов железа, а темный и бурый цвет — наличием органического материала и растительных остатков [1, 4]. Кремнеземистый скелет диатомовой водоросли по составу очень близок к опалу ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) [1, 4, 5]. Удачное сочетание специфических свойств диатомитов (высокое содержание активного аморфного кремнезема, пористая структура, легкость, низкая теплопроводность, химическая инертность) [4, 6–8] обуславливает возможность их широкого применения в различных областях промышленности: химиче-

ской, нефтехимической, пищевой, медицинской, строительной, цементной и т.д. [9–17].

В естественном состоянии диатомиты используют в виде различных обжиговых изделий [4, 7]. Основные направления использования диатомитов в мире — фильтровальные материалы, сорбенты и наполнители [18–26].

С каждым годом растет число работ, посвященных исследованию диатомитов, но по-прежнему остаются актуальными вопросы разработки технологических способов получения различных марок диатомитовой продукции с целью обеспечения все возрастающей потребности в высококачественных фильтрующих порошках, адсорбентах, наполнителях.

Целью данной работы является изучение химического и минералогического состава, адсорбционно-структурных характеристик и физико-химических свойств диатомитов.

Материалом для исследований служили диатомиты Цовинарского, Джрадзорского, Арзининского, Воротанского и Амулсарского месторождений Республики Армения. В зависимости от содержания (табл. 1) общего и аморфного кремнезема, а также полуторных оксидов они

Таблица 1. Химический состав природных диатомитов

Образец	Содержание, мас.%									
	SiO ₂		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CO ₂	п.п.п.
	общ.	аморф.								
1	88.26	81.0	0.49	1.26	0.58	0.42	0.11	0.11	1.82	8.6
2	86.4	75.66	1.16	4.32	1.86	0.99	0.19	0.17	1.07	5.24
3	72.0	34.49	5.40	8.00	1.39	1.49	0.35	0.45	1.0	9.20
4	70.0	44.16	5.50	13.0	2.20	1.0	0.34	0.53	0.30	7.06
5	64.29	35.72	3.18	17.12	1.52	1.26	0.30	0.50	0.48	11.80

условно названы: Цовинар — образец 1, Джрадзор — образец 2, Арзни — образец 3, Воротан — образец 4, Амулсар — образец 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измельченные и высушенные (при температуре 110°C до постоянного веса) образцы подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре URD63 с использованием CuK_α-излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась с помощью базы данных JCPDS — ICDD2004. ИК-спектроскопический анализ осуществляли на приборе AGILENT FTIR CARY630 в области 600–4000 см⁻¹. Для всех образцов определяли удельную поверхность методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, измеряли изотермы адсорбции паров воды и бензола и на их основе рассчитывали парамет-

ры пористой структуры [27–29]. Химический состав, удельный вес, объемный вес определяли по известным методикам [30, 31].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав диатомитов различных месторождений варьирует в широких пределах. Особенно сильно меняется содержание основного компонента — кремнезема (больше половины которого находится в аморфном состоянии), а также полуторных оксидов (табл. 1). Сложный химический состав диатомитов связан с тем, что наряду с аморфным кремнеземом (в основном представленным в виде панцирей диатомей) присутствуют и другие минералы (рис. 1).

На дифрактограммах исследуемых диатомитов основным порообразующим компонентом

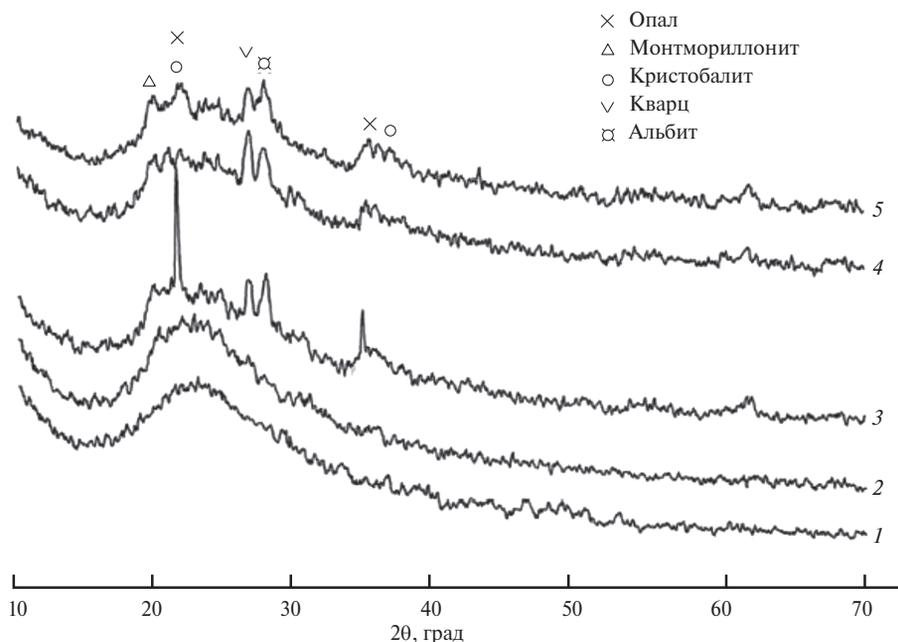


Рис. 1. Дифрактограммы природных диатомитов (номера дифрактограмм соответствуют номерам образцов).

является рентгеноструктурная разновидность опала (рис. 1) [1, 4, 32]. Его присутствие проявляется аморфным гало в интервале 3.5–4.5 Å (номер карточки 38–448).

Образец 1 — наиболее чистая разновидность из изученных диатомитов (табл. 1). Дифрактограмма соответствует полностью аморфному веществу. Наблюдается незначительное количество оксидов железа и алюминия, которые, по всей вероятности, входят в состав глинистой составляющей диатомитовой породы (см. следы монтмориллонита на дифрактограмме 1, рис. 1). Не исключается, что некоторое количество ионов этих оксидов, а также щелочных и щелочноземельных металлов сорбированы на поверхности аморфного кремнезема.

На дифрактограммах 3–5 отмечается присутствие α -кварца, имеющего отражения 3.23, 3.34, 4.25 Å (номер карточки 85–1054). В образцах 3 и 5 наблюдается присутствие кристобалита (свидетельствующее о частичной раскристаллизации опала), который на дифрактограммах четко проявляется рефлексами 4.12, 2.53 Å (номер карточки 76–1390). В этих образцах обнаружен также альбит с характерными рефлексами 3.19, 3.65, 4.02 Å (номер карточки 84–0752).

В исследуемых образцах преобладают минералы группы монтмориллонита [33], имеющие характерные рефлексы 1.54, 2.59, 4.49 Å (номер карточки 02–0009), интенсивность которых возрастает с ростом количества полуторных оксидов.

ИК-спектры (рис. 2) рассматриваемых образцов практически идентичны. В ИК-спектрах всех образцов наблюдаются полосы [34], обусловленные валентными и деформационными колебаниями связей Si–O–Si и OH-групп. Характерная для рентгеноаморфного опала интенсивная полоса асимметричных валентных колебаний Si–O–Si четко выделяется в районе 1000, 1050 см^{-1} . В ИК-спектрах образцов 3–5 полосы поглощения 750, 830 см^{-1} характерны для α -кварца, а наличие полосы 625 см^{-1} говорит о присутствии кристобалита. Полосы 1650, 3450 см^{-1} в образцах 1–5 принадлежат валентным и деформационным колебаниям OH⁻-групп молекул воды и свидетельствуют о содержании кристаллохимически несвязанной воды.

Наличие монтмориллонита в указанных диатомитах подтверждается появлением характерных полос поглощения в ИК-спектрах при 3620–3700 см^{-1} , которые соответствуют валентному колебанию структурных OH-групп.

Для всех образцов рН водной вытяжки близок к нейтральному (табл. 2). Из-за полиминеральности и непропорциональности содержания различных минералов невозможно проследить зависимость между химическим составом диатомитов и рН водной вытяжки. Однако наблюдается корреляция между другими физическими параметрами. Так, например, удельный вес диатомитов увеличивается с ростом содержания полуторных оксидов, а пористость уменьшается (табл. 1, 2). Наблюдается также обратная связь между объемным весом диатомита и количеством цельных панцирей диатомей, что согласуется с данными работ [1, 2, 4].

Удельная поверхность всех исследованных диатомитов невысокая. Образцы 1 и 2, которые отличаются высоким содержанием основного компонента (табл. 2), имеют низкие удельную поверхность и общий объем пор. В ряду изученных образцов исключение составляет лишь образец 3, который имеет более высокую удельную поверхность. Проследить какую-либо закономерность между химическим, минералогическим составом и удельной поверхностью невозможно, поскольку на величину удельной поверхности влияет множество факторов, связанных с генезисом диатомитов, условиями отложения панцирей диатомитовых водорослей, возрастом диатомитовых пород и т.д. [1, 2, 4].

Изотермы адсорбции бензола образцов 1 и 2 (рис. 3, кривые 4 и 5) по форме одинаковые и не имеют гистерезиса в интервале $p/p_s = 0.2$ – 0.7 . Изотермы имеют широкий прямой участок с небольшим уклоном по отношению к оси давлений. При высоких относительных

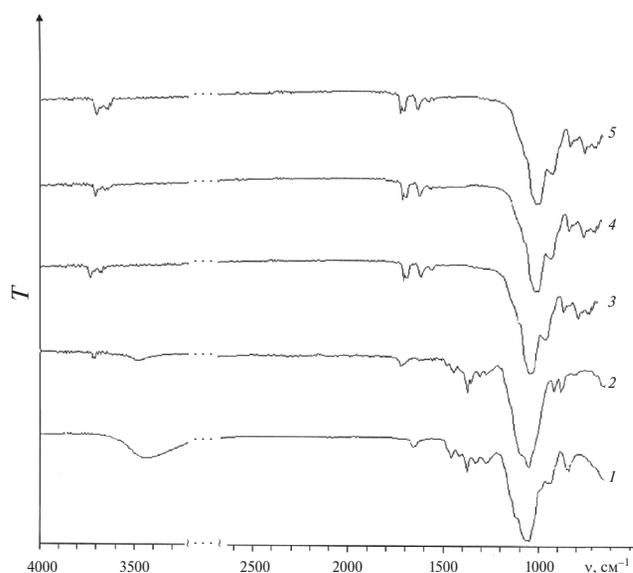


Рис. 2. ИК-спектры природных диатомитов (номера спектров соответствуют номерам образцов).

Таблица 2. Физико-химические свойства природных диатомитов

Образец	рН водной вытяжки	Объемный вес	Удельный вес	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание цельных панцирей, млн шт. · г ⁻¹	Пористость, %	Общий объем пор по адсорбции паров		Средний радиус пор, Å
							воды	бензола	
1	6.5	140	1620	19	60–70	91.4	0.121	0.078	89
2	7.2	170	1700	27	50	89.8	0.122	0.085	65
3	6.8	280	1980	110	10	85.9	0.235	0.156	29
4	7.6	350	2180	60	7–9	84.1	0.152	0.082	28
5	7.0	310	2060	66	8–10	85.0	0.169	0.112	36

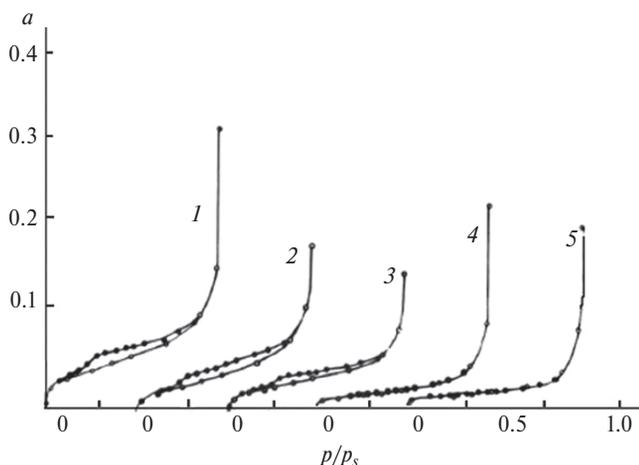


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола при температуре 20°C природных диатомитов: 1 – образец 3, 2 – образец 5, 3 – образец 4, 4 – образец 2, 5 – образец 1.

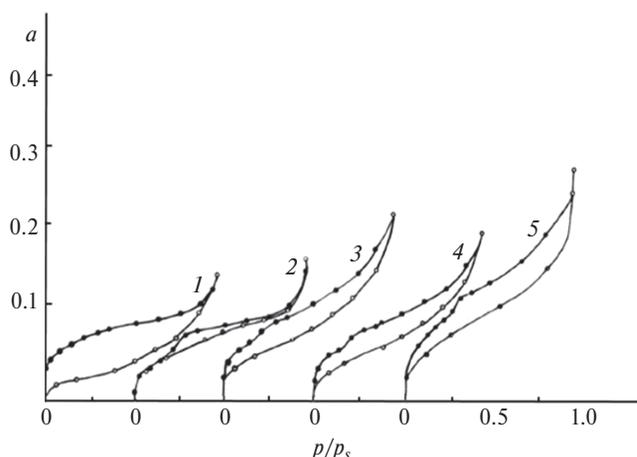


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды при температуре 20°C природных диатомитов: 1 – образец 2, 2 – образец 1, 3 – образец 3, 4 – образец 4, 5 – образец 5.

давлениях $p/p_s > 0.7$ наблюдается резкое увеличение адсорбции бензола (для всех образцов), свидетельствующее о наличии развитой макропористой структуры (табл. 2).

Изотермы адсорбции бензола образцов 3–5 (рис. 3, кривые 1–3) имеют гистерезис $p/p_s = 0.2–0.7$, свидетельствующий о наличии бутылкообразных пор или пор, открытых с двух концов. Резкий изгиб на десорбционных ветвях при $p/p_s = 0.2–0.3$ обусловлен наличием в этих образцах пор с определенным радиусом ~ 14 Å, рассчитанным по уравнению Кельвина [27].

Изотермы адсорбции воды (рис. 4), кроме образца 1, имеют гистерезис, характерный для набухающих сорбентов. Адсорбционные и десорбционные ветви не совпадают во всем интервале p/p_s . Гистерезис на изотерме образца 1 начинается с $p/p_s = 0.2$ и обусловлен лишь капиллярно-конденсационными явлениями. Ширина петли гистерезиса остальных образцов в начальной области изотерм до $p/p_s = 0.2$ зависит

от содержания примесей (глинистых минералов). Исключение в этом ряду составляет образец 2 (рис. 4, кривая 1), ширина петли гистерезиса которого в начальной области превосходит ширину гистерезиса остальных образцов. По-видимому, глинистая составляющая в этом диатомите представлена расширяющейся структурной ячейкой, в то время как в остальных образцах в основном глинистые минералы имеют жесткую структуру [35]. На десорбционных ветвях изотерм адсорбции паров воды всех исследованных образцов имеется излом в области $p/p_s = 0.2–0.3$, что соответствует порам с радиусом 7–8 Å, рассчитанным методом Кельвина.

Наличие пор радиусом 7–8 Å у образцов 1 и 2, состоящих почти полностью из цельных панцирей диатомей, позволяет предположить, что поры с таким радиусом относятся к органогенному кремнезему. Образцы 3–5 имеют развитую мезопористую структуру (которая почти отсутствует в образцах 1 и 2), о чем свидетельствует пологий вид десорбционной ветви образ-

цов 1 и 2 в интервале относительных давлений $p/p_s = 0.3-0.8$.

Из полученных данных следует, что в ряду исследуемых образцов диатомиты Цовинарского и Джрадорского месторождений (образцы 1 и 2) обладают высоким качеством и по своим показателям не уступают лучшим мировым образцам [1, 3, 4, 10, 35].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что содержание основного компонента кремнезема в исследуемых диатомитах достигает 64.29–88.26%, при этом 34.99–81.0% находятся в аморфном состоянии.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что исследуемые образцы в основном состоят из рентгеноструктурной разновидности опала с малым содержанием α -кварца и кристобалита. Выявлено, что глинистая составляющая в образцах представлена слоистыми минералами, в основном монтмориллонитом.

Показано, что интенсивное поглощение рентгеноаморфного опала на ИК-спектрах четко проявляется в области 1000–1050 см^{-1} .

По изотермам адсорбции паров воды и бензола рассчитаны параметры пористой структуры исследуемых диатомитов. Установлено, что поры с радиусом 7–8 Å принадлежат к органогенному кремнезему.

Комплексное изучение диатомитов Армении различных месторождений позволяет рассматривать их как перспективное сырье для получения различных фильтрующих порошков, адсорбентов, наполнителей, носителей катализаторов и т.д.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят зав. лабораторией № 2 ИОНХ НАН РА к.т.н. А.К. Костянина за конструктивную дискуссию при оформлении текста статьи.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кремнистые породы СССР / Под ред. Дистанова У.Г. Казань: Татар. кн. изд-во, 1976. 412 с.

2. *Авакян Т.А.* Диатомиты Сисианского месторождения Армянской ССР. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1973. 134 с.
3. *Meradi H., Atou L'H., Ghabeche W., Bahloul L.* Contribution to Characterization of Natural Diatomite // *Int. J. Sci. Res. Eng. Technol.* 2019. V. 9. P. 6–11.
4. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: Мецинереба, 1983. 266 с.
5. *Ильичева О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З.* Интерпретация данных рентгенографического исследования опал–кристобалит–тридимитовой фазы // *Материалы Междунар. минералогического семинара “Минералогические перспективы”*. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 51–52.
6. *Dal S., Sutcu M., Gok M.S., Gencel O.* Characteristics of Lightweight Diatomite-Based Insulating Firebricks // *J. Korean Ceram. Soc.* 2020. V. 57. № 3. P. 184–191.
<https://doi.org/10.1007/s43207-020-00020-5>
7. *Иванов С.Э., Беляков А.В.* Диатомит и области его применения // *Стекло и керамика.* 2008. Т. 81. № 2. С. 18–22.
8. *Elden H., Morsy G., Bokr M.* Diatomite: Characterization, Modifications and Applications // *Asian J. Mater. Sci.* 2010. V. 2. № 3. P. 121–136.
<https://doi.org/10.3923/ajmskr.2010.121.136>
9. *Li M., Wu Z., Kao H.* Study on Preparation and Thermal Properties of binary Fatty Acid/Diatomite Shape — Stabilized Phase Change Materials // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2011. V. 95. № 8. P. 2412–2416.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.04.017>
10. *Reka A., Anovski T., Bogoevski S., Pavlovski B., Boškovski B.* Physical-Chemical and Mineralogical-Petrographic Examinations of Diatomite from Deposit Near Village of Rožden, Republic of Macedonia // *Geologica Macedonica.* 2014. V. 28. № 2. P. 121–126.
11. *Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J.* Characterization and Adsorption Properties of Diatomaceous Earth Modified by Hydrofluoric Acid Etching // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 297. P. 749–754.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.058>
12. *Бутина Е.А., Герасименко Е.О., Стрыженко А.А., Шабашева С.В., Никифоров Е.А., Убаськина Ю.А., Барановская Т.Д.* Применение отбеливающих земель на основе диатомита для отбеливания растительных масел // *Масла и жиры.* 2012. Т. 131. № 2. С. 17–19.
13. *Черкасов В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В.* О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки в цементы // *Вестн. Волгоградского архитектурно-строительного ун-та. Серия: Строительство и архитектура.* 2013. Вып. 31 (50). Ч. 2. С. 207–211.

14. *Evangelos S., Kantiranis N., Konstantinos C. et al.* Diatomaceous Silica in Environmental Applications: a Case Study from the Lacustrine Deposit of Limnos Island, Aegean Sea, Greece // *Minerals*. 2022. V. 12. № 1. 523.
<https://doi.org/10.3390/min12050523>
15. *Nefzi H., El Atrache L.L.* Application of Diatomite as a Biosorbent Material for the Removal of Chloroturon and Isoproturon from Water // *J. Mater. Environ. Sci.* 2018. V. 9. № 5. P. 1614–1621.
<https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.3.104>
16. *Антипина С.А., Верещагин В.И.* Фазовый состав и свойства известково-кремнеземистых вяжущих // *Строительные материалы*. 2008. № 11. С. 48–49.
17. *Логанина В.И., Смирнов Е.Е.* Повышение эффективности применения диатомита в отделочных составах // *Современное промышленное и гражданское строительство*. 2012. Т. 8. № 1. С. 45–52.
18. *Martinovic S., Vlahovic M., Boljanac T., Pavlovic L.* Preparation of Filter Aids Based on Diatomites // *Int. J. Miner. Process.* 2000. V. 80. № 2–4. P. 255–260.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2006.05.006>
19. *Манукян А.Г.* Синтез и исследование свойств гидрометасиликата кальция на основе диатомита // *Неорган. материалы*. 2024. Т. 60. № 1. С. 9–15.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X24010022>
20. *Конюхова Т.П., Дистанов У.Г., Михайлова О.А., Сенаторова С.З., Чуприна Т.Н.* Способ получения диатомитовых фильтрующих материалов: Патент РФ № 2237510 // *Б.И.* 2004.
21. *Убаськина Ю.А., Алехина М.Б.* Адсорбция хорошо растворимых соединений на диатомите // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2023. Т. 59. № 2. С. 122–127.
<https://doi.org/10.31857/S0044185623700134>
22. *Caliskan N., Kul A.R., Alkan S., Sogut E.G., Alacabay I.* Adsorption of Zinc(II) on Diatomite and Manganese-Oxide-Modified Diatomite: A Kinetic and Equilibrium Study // *J. Hazard. Mater.* 2011. V. 193. P. 27–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.058>
23. *Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В.* Композит MIL-100(Fe)/диатомит с иерархической пористой структурой для сорбции летучих органических соединений // *Журн. физ. химии*. 2022. Т. 96. № 1. С. 107–115.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010083>
24. *Gao R., Gu Y., Li G., Sun Q.* Study on Preparation and Adsorption Properties of Diatomite-Based Porous Ceramsite // *Nat. Environ. Pollut. Technol.* 2016. V. 16. № 4. P. 1283–1286.
25. *Senol Z.M., Senol Arslan D., Simsek S.* Preparation and Characterization of a Novel Diatomite-Based Composite and Investigation of its Adsorption Properties for Uranyl Ions // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. V. 321. P. 791–803.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06662-y>
26. *Ilija I.K., Stamatakis M.G., Perraki T.S.* Mineralogy and Technical Properties of Clayey Diatomites from North and Central Greece // *Cent. Eur. J. Geosci.* 2009. № 1. P. 393–403.
<https://doi.org/10.2478/v10085-009-0034-3>
27. *Грег С., Сингх Н.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1970. 408 с.
28. *Дубинин М.М.* Адсорбция и пористость. М.: Наука, 1976. 127 с.
29. *De Boer J.H., Linsen B.L., Osinga Th.J.* Studies on Pore Systems in Catalysts: VI. the Universal T Curve // *J. Catal.* 1965. V. 4. № 6. P. 643–648.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90263-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90263-0)
30. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 414 с.
31. *Справочник по производству строительной керамики / Под ред. Юшкевича О.М.* М.: Госстройиздат, 1961. Т. 1. 464 с.
32. *Chaisena A., Rangsrivatananon K.* Effects of Thermal and Acid Treatments on some Physico-Chemical Properties of Lampang Diatomite // *Suranaree J. Sci. Technol.* 2004. V. 11. № 4. P. 289–299.
33. *Rusu V., Vrinceanu A., Polevoi I.* Composition of Mineral Phases of the Ghidirim Diatomite // *Chem. J. Mold.* 2007. V. 2. № 1. P. 63–66.
[https://doi.org/10.19261/cjm.2007.02\(1\).13](https://doi.org/10.19261/cjm.2007.02(1).13)
34. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977. 174 с.
35. *Авакян Т.А.* Характеристика качества и структурные особенности диатомитов Армении // *Изв. НАН РА, Науки о Земле*. 2003. Т. LVI. № 3. С. 46–48.