

Л.Н. Мясникова, А.А. Бармина, Н.Н. Жантурина, К.Ш. Шункеев

*Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова, Казахстан  
(E-mail: myasnikova\_ln@mail.ru)*

## **Исследование характеристик природного наноматериала диатомита электронно-микроскопическим методом**

В статье описаны результаты электронно-микроскопического анализа проб диатомитовых пород с площади «Жалпак» Мугалжарского района Актюбинской области. Работа проводилась на сканирующем электронном микроскопе G2 Pro фирмы PhenomWorld. Определена топография в структурах диатомовых пород по площади «Жалпак». На всех изображениях, сделанных на электронном микроскопе G2 Pro, обнаружены квазидвухмерные решетки, свидетельствующие о наноструктурности исследуемого материала — диатомита. Основная масса породы состоит из мельчайших опаловых остатков планктонных диатомовых водорослей (около 70 %) размером до 0,14–0,16 мкм, встречаются образцы и до 0,20–0,22 мкм. Створки диатомей имеют цилиндрическую, линейную (палочковидную) и дисковидную формы. Стенки створок пронизывают поры размером до 200 нм. Пространство между остатками диатомовых водорослей заполнено коллоидным кремнеземом. В качестве примеси присутствуют короткоиглочатые чешуйки глинистых минералов размером до 0,01–0,02 мкм. Согласно исследованиям взятые образцы с площади «Жалпак» относятся к кремнистой биогенной породе, которая имеет в своем составе кремнезем, представленный останками организмов, строящих скелет из диоксида кремния (спикулами губок, створками диатомей, скелетами радиолярий). Сравнительный анализ показал, что диатомит Актюбинского месторождения является более качественным по составу. Его можно использовать в качестве элемента художественных красок, реологической и матирующей добавки, поскольку он отвечает требованиям размеров пор подобных материалов — 5–50 мкм, а также в качестве фильтров для очистки воды.

*Ключевые слова:* электронно-микроскопический, диатомит, глинистая структура, разрешение, пористость, кремнистые биогенные породы.

### *Введение*

В Актюбинской области сосредоточен большой запас природного минерала диатомита, обладающего уникальными, универсальными свойствами. Это объясняется тем, что в его состав входит аморфный кремний и диатомит является природным наноматериалом [1]. Способность к адсорбции, слабая тепло- и звукопроводность, тугоплавкость и кислотоустойчивость позволяют использовать его в различных отраслях промышленности — текстильной, нефтехимической, пищевой, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов, красок; как сырье для жидкого стекла и глазури; в качестве строительного тепло- и звукоизоляционного материала [2]. Диатомит — очень легкая, пористая, рыхлая, землистая или слабосцементированная порода белого, светло-серого и желтоватого цвета (состоит из скопления микроскопических опаловых панцирей диатомовых водорослей) [3].

### *Экспериментальная часть*

Сканирующий электронный микроскоп G2 Pro фирмы PhenomWorld позволяет получать изображения с увеличением в диапазоне от  $\times 20$  до  $\times 45000$  и разрешением до 25 нм. Функциональные возможности масштабирования (зума) обзорной цветной навигационной камеры позволяют сократить промежуток между оптическим и сканирующим воспроизведением изображения.

Настольный сканирующий электронный микроскоп G2 Pro оснащен разнообразными специализированными держателями образцов. Таким образом, обеспечивается возможность изучать образцы из различных материалов всевозможной формы. Стандартный держатель образцов предназначен для образцов различной произвольной формы. Образцы фиксируются на предметном столике. Диаметр образцов 25 мм, высота 30 мм.

Основные характеристики работы сканирующего электронного микроскопа G2 Pro представлены в таблице.

Исследуемый порошок диатомита был взят из центральной части образца. Это было сделано, осознанно, в связи с тем, что диатомит гигроскопичен, и вблизи поверхности образца сосредоточено наибольшее количество примесей. Порошок диатомита тонким слоем располагали на предметном

столике, который устанавливали на не проводящем электрический ток держателе. Держатель устанавливали в паз микроскопа, и после закрывания основной шторки микроскопа объект автоматически попадал в оптическую часть сканирующего микроскопа. Далее производились оптические и электронные измерения порошкообразного диатомита. Вся полученная информация обрабатывалась автоматически программным обеспечением ProSuite сканирующего электронного микроскопа G2 Pro и выводилась на монитор компьютера. Программное обеспечение ProSuite позволяет обрабатывать результаты и дать основные характеристики объекта, а именно линейные размеры и расположение структурных элементов диатомита, которыми являются остатки раковин диатомовых водорослей. Готовые результаты сохраняются в файлы с расширением .jpeg.

Т а б л и ц а

## Характеристики микроскопа G2 Pro

Наименование	G2 Pro
Система	Модуль получения изображений, сенсорный дисплей 17", мышь, поворотная кнопка для управления, мембранный вакуумный насос, источник питания, флэш-карта памяти USB 2.0
<i>Режим работы</i>	
Оптический	Увеличение $\times 20-120$
Электронно-оптический	Диапазон увеличения: от $\times 80$ до $\times 45000$
<i>Источник освещения</i>	
Оптический режим	LED, на выбор — по оси либо со смещенной осью
Электронно-оптический режим	Термоэлектронный источник с увеличенным временем жизни
Ускоряющее напряжение	5 кВ
Разрешение	25 нм
<i>Режимы получения изображения</i>	
Оптический	Цветная цифровая навигационная камера
Электронно-оптический	Высокочувствительный детектор обратно рассеянных электронов (композиционный и топографический режимы)
Формат изображения	jpeg, tiff, bmp
Разрешение изображения	456 $\times$ 456, 684 $\times$ 684, 1024 $\times$ 1024, 2048 $\times$ 2048
Разрешающая способность элементов изображения	1,2 нм при 2048 $\times$ 2048 пикселей
Сохранение данных	Флэш-карта памяти USB 2.0 и/или сетевой диск
Предметный столик	Моторизированный по X и Y, управляется компьютером
Размер образца	Диаметр до 25 мм, высота до 30 мм
<i>Время загрузки образца</i>	
Оптический режим	< 5 сек
Электронно-оптический режим	< 30 сек
<i>Размеры и вес</i>	
Модуль получения изображений	286 (Ш) $\times$ 566 (Г) $\times$ 495 (В) мм, 50 кг
Вакуумный насос	145 (Ш) $\times$ 220 (Г) $\times$ 213 (В) мм, 4,5 кг
Источник питания	156 (Ш) $\times$ 300 (Г) $\times$ 74 (В) мм, 3 кг
Монитор с сенсорным экраном	429 (Ш) $\times$ 379 (В) $\times$ 207 (В) мм, 7,9 кг
Температура	15 °С ~ 30 °С
Влажность	< 80 %
Электропитание	110–230 В, одна фаза, 50/60 Гц, потребляемая мощность 300 Вт (макс.)
Детектор	Кремниевый дрейфовый детектор CCD. Термоэлектрическое охлаждение без жидкого азота

## Экспериментальные результаты

На рисунке (а) представлено изображение с разрешением 97,5 мкм и увеличением  $\times 2750$ . Внизу указан масштаб 40 мкм. В центре изображения отчетливо виден остаток удлиненной формы, имеющий пористую структуру. Ширина объекта равна 12,8 мкм, диаметр одной из пор — 2,57 мкм. Из рисунка (а) видно, что насыщенность раковины диатомей в данной точке отбора проб очень высокая.

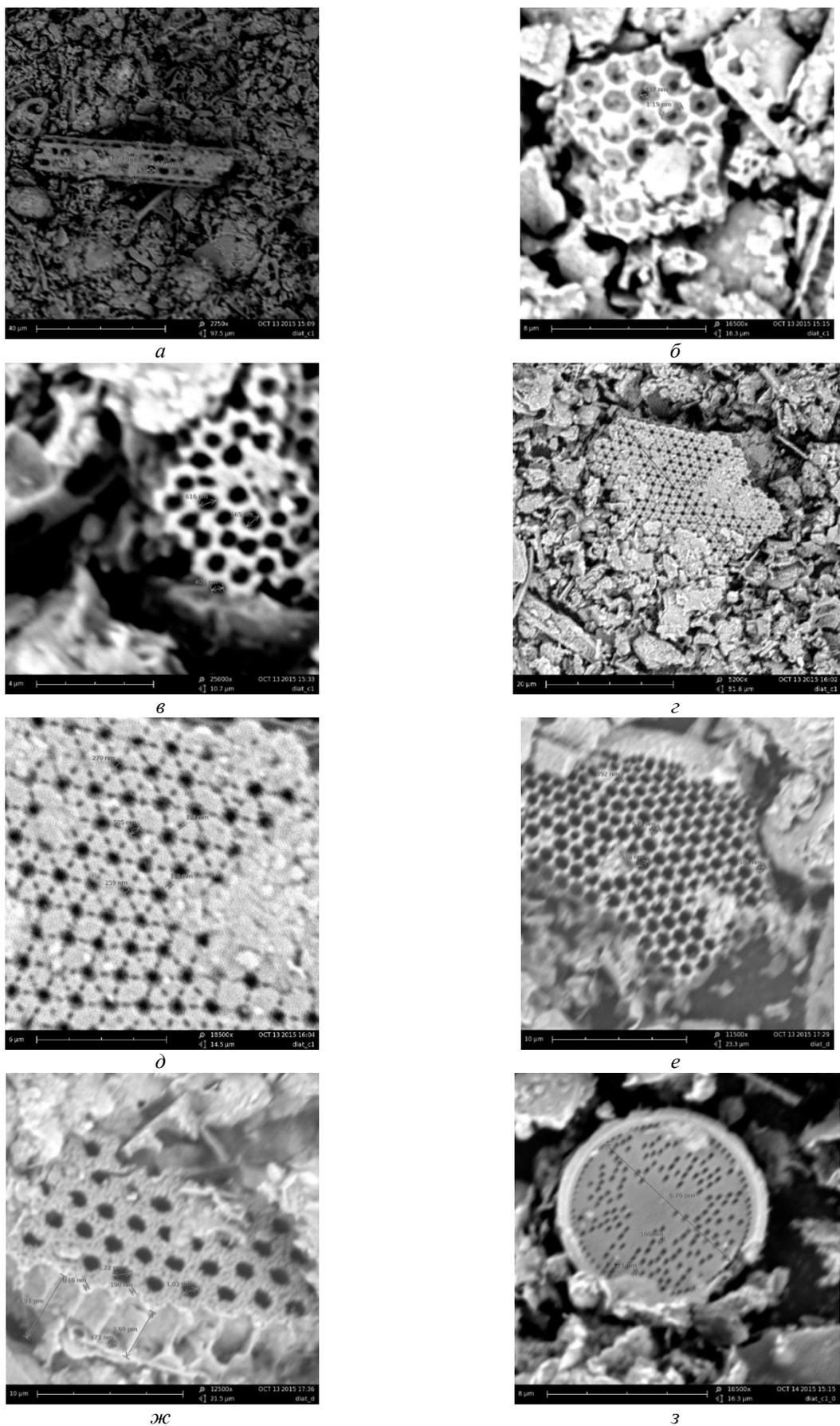


Рисунок. Электронно-микроскопические снимки диатомита

На рисунке (б) продемонстрировано изображение породы с разрешением 16,3 мкм и увеличением  $\times 16500$ . Масштаб 8 мкм. Наблюдается объект с правильным чередованием пор диаметром 1,19 мкм, в центре которых отчетливо видны сферические пустоты размером 437 нм в поперечнике.

На рисунке (в) приведено изображение образца с разрешением 10,7 мкм и увеличением  $\times 25000$ . Масштаб 4 мкм. В правой части зарегистрирован объект с расположением пустот почти по концентрическим окружностям. Диаметры пустот имеют различные размеры, однако все они имеют одинаковый порядок. Для примера были измерены две окружности, диаметры которых соответственно равны 565 нм и 616 нм.

Рисунок (г) выполнен с разрешением 51,6 мкм и увеличением  $\times 5200$ . Масштаб 20 мкм. В центре отчетливо виден остаток древней палеокультуры с относительным размером 29,5 мкм. В нем наблюдается ячеистая структура, напоминающая пчелиные соты [4].

На рисунке (д) изображение с разрешением 14,5 мкм и увеличением  $\times 18500$ . Масштаб 6 мкм. Практически все изображение занимает достаточно хорошо упорядоченная структура, имеющая форму гексаграммы — звездчатого шестиугольника, состоящего из двух правильных треугольников. Структура имеет два вида пустот. Размеры наиболее маленьких пустот от 124 нм до 165 нм. Большие по размерам пустоты имеют относительные параметры, в 3–4 раза превосходящие маленькие пустоты. Диаметры больших пустот колеблются от 259 нм до 505 нм.

На рисунке (е) продемонстрировано изображение с разрешением 23,3 мкм и увеличением  $\times 11500$ . Масштаб 10 мкм. На рисунке изображен фрагмент, имеющий сетчатую структуру. Размеры пустот варьируются от 392 нм до 916 нм.

Рисунок (ж) выполнен с разрешением 21,5 мкм и увеличением  $\times 12500$ . Масштаб 10 мкм. В нижней части изображения наблюдается объемный объект, напоминающий соты, толщиной от 3,60 мкм до 4,91 мкм. В объекте имеются достаточно большие отверстия диаметром от 1,03 мкм до 1,22 мкм. В нижнем основании объекта наблюдаются пустоты размером 473 нм в поперечнике. В верхнем основании различимы пустоты размером от 198 нм до 216 нм.

На рисунке (з) продемонстрировано изображение, выполненное с разрешением 16,3 мкм и увеличением  $\times 16500$ . Масштаб 8 мкм. В центре изображения наблюдается объект правильной круглой формы диаметром 8,76 мкм. В объекте имеются пустоты, расположенные по концентрическим окружностям. Размер пустот от 121 нм до 166 нм [4].

#### *Выводы*

По результатам электронно-микроскопического анализа на сканирующем электронном микроскопе G2 Pro определена топография в структурах диатомовых пород по площади «Жалпак». На всех изображениях, сделанных на электронном микроскопе G2 Pro, обнаружены квазидвухмерные решетки, свидетельствующие о наноструктурности исследуемого материала.

На электронно-микроскопических снимках в режиме вторичных электронов наблюдается рыхлая структура, состоящая из построений реликтов палеофауны и палеофлоры. Структура диатомита в основном цельнораковинная. Текстура беспорядочная, характеризуется неориентированным расположением остатков диатомей. Основная масса породы состоит из мельчайших опаловых остатков планктонных диатомовых водорослей (около 70 %) размером до 0,14–0,16 мм, встречаются образцы и до 0,20–0,22 мм. Створки диатомей имеют цилиндрическую, линейную (палочковидную) и дискообразную формы. Некоторые диатомей образуют колонии. Стенки створок пронизывают поры. Размеры пор оценены — приблизительно 200 нм. Пространство между остатками диатомовых водорослей заполнено колломорфным кремнеземом. В качестве примеси присутствуют короткоиглочатые чешуйки глинистых минералов размером до 0,01–0,02 мм, беспорядочно ориентированные и неравномерно распределенные. Глинистая примесь наиболее четко выявляется при скрещенных николях на основном изотропном фоне породы. Отмечаются обломки опала (около 5 % массы породы) изометричной и реже неправильной формы, имеющего размер до 3,2 мм. В обломках присутствуют остатки диатомовых водорослей, количество которых в разы меньше по сравнению с основной массой породы. Согласно нашим исследованиям, взятые образцы с площади «Жалпак» относятся к кремнистой биогенной породе. Кремнистые биогенные породы имеют в своем составе кремнезем, представленный останками организмов, строящих скелет из диоксида кремния (спикулами губок, створками диатомей, скелетами радиолярий).

Результаты электронно-микроскопического анализа диатомита с Актюбинского месторождения были сравнены с результатами электронно-микроскопического анализа диатомита из Египта [5].

На этих анализах было отмечено множество диатомовых скелетов (фрустул) размерами от 75 мкм до 150 мкм, что почти на порядок больше, чем в диатомите Актюбинского месторождения. Это свидетельствует о более качественном составе исследуемых нами диатомовых пород. Так, например, в работе [6] диатомит как пористый наноматериал использовался в качестве антиосадителя — элемента художественных красок, реологической и матирующей добавки. Эффект матированности достигался при использовании диатомита с размерами пор 5–50 мкм. Если частицы имеют больший диаметр, то текстура поверхности будет грубой на ощупь. Можно сделать вывод, что диатомит с Актюбинского месторождения можно использовать в качестве компонента художественных красок.

Исходя из полученных результатов о топографии материала диатомита, а также учитывая то, что он отличается избирательностью, достаточно высокой сорбционной емкостью, можно сделать вывод, что его можно использовать также в качестве фильтров для очистки воды, поскольку фильтрование производится пропуском суспензий, коллоидных и истинных растворов через пористые перегородки, выполненные в виде слоя дисперсного материала (зернистые и порошкообразные фильтрующие загрузки), а также в виде листовых, трубчатых и волокнистых мембран [7].

### Список литературы

- 1 Ivanov S.E. Diatomite and its applications / S.E. Ivanov, A.V. Belyakov // Glass and ceramics. — 2008. — Vol. 65(1). — P. 18–21.
- 2 Elden H. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications / H. Elden, G. Morsy, M. Bakr // Asian Journal of Materials Science. — 2010. — № 2(3). — P. 121–136.
- 3 Tsai W.T. Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth / W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo // Bioresource Technology. — 2005. — Vol. 96. — P. 657–663.
- 4 Инсепов З.А. Исследование структурных характеристик кремнесодержащего материала — диатомита / З.А. Инсепов, К.Ш. Шункеев, В.В. Юриш, М. Гринберг, С.Я. Максимова, З.К. Аймаганбетова и др. // Вестн. КазННТУ им. К. Сатпаева. — 2016. — № 2. — С. 215–221.
- 5 Selim A.Q. Microscopic evaluation of diatomite for advanced applications: Case study / A.Q. Selim, A.A. El-Midany, S.S. Ibrahim // Microscopy: Science, Technology, Applications and Education. — 2010. — Vol. 3. — P. 2174–2181.
- 6 Никитин А.М. Художественные краски и материалы / А.М. Никитин. — М.: Инфра-инженерия, 2016. — 412 с.
- 7 Zijie Ren. Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids / Zijie Ren, Huimin Gao, Hongquan Zhang, Xi Liu // International Journal of Mineral Processing. — 2014. — Vol. 130. — P. 28–33.

Л.Н. Мясникова, А.А. Бармина, Н.Н. Жантурина, К.Ш. Шункеев

### Табиғи наноматериал диатомиттің электрон-микроскопиялық әдіспен сипаттамаларын зерттеу

Мақалада Ақтөбе облысының Мұғалжар ауданының «Жалпақ» аймағының диатомиттерінің электрон-микроскопиялық талдау нәтижелері сипатталған. Жұмыс Phenom World фирмасының G2 Pro сканерлейтін электрондық микроскопымен жүргізілген. «Жалпақ» аумағы бойынша диатомиттердің құрылымындағы топография анықталды. G2 Pro электронды микроскопы көмегімен жасалған бүкіл бейнелерде зерттелетін материал диатомиттің нанокұрылымдылығын растайтын кеуектерінің диаметрі 200 нм-ден кем нысандар тіркелген. Заттың негізгі бөлігі өлшемдері 0,14–0,16 мм ұсақ планктондық диатомиттік балдыр қалдықтарынан тұрады (70 %-ға жуық), 0,20–0,22 мм өлшемді үлгілер де кездеседі. Диатом жармалары цилиндрлік, сызықтық (таякпішіндес) және дискпішіндес болып келеді. Жармалардың қабырғалары өлшемдері 200 нм-ге дейін кеуектермен толтырылған. Диатом балдырларының қалдықтары арасындағы кеңістік колломорфты кремнеземмен толтырылған. Қоспа ретінде өлшемдері 0,01–0,02 мм балшық материалдарының қысқа инелі қабыршақтары бар. Зерттеулерге сәйкес «Жалпақ» аумағынан алынған үлгілер кремнийлік биогендік жынысқа жатады. Кремнийлік биогендік жыныстар құрамында кремний диоксидінен қаңқаны құрастыратын ағзалардың қалдықтарынан құралған кремнезем бар (ерінше спикулаларымен, диатомей жармаларымен, радиоляррий қаңқаларымен). Салыстырмалы талдау Ақтөбе кенінің диатомиттері құрамы бойынша сапасы жақсы екенін көрсетті. Оны көркемсурет бояуларының, реологиялық және күңгірттейтін қоспа элементі ретінде, себебі ол осы материалдардың 5–50 мкм кеуек өлшемдерінің талаптарына сәйкес келеді, және су тазартатын сүзгіштер ретінде қолдануға болады.

*Кілт сөздер:* электрон-микроскопиялық, диатомит, балшықты құрылым, ажыратымдылық, кеуектік, кремнийлік биогендік жыныстар.

L.N. Myasnikova, A.A. Barmina, N.N. Zhanturina, K.Sh. Shunkeyev

## The study of characteristics of natural nanomaterial diatomite by electron microscope method

This paper describes the electron microscopic analysis of diatomite rock samples of «Zhalspak» area of Mugalzhardistrict of Aktobe region. The work was carried out by a scanning electron microscope G2 Pro of Phenom World firm. The topography in structure of diatom species of «Zhalspak» area was determined. In all images obtained with an electron microscope G2 Pro were found the objects with pores diameters less than 200 nm proving the nanostructure of diatomite. The main part of the rock consists of small opal remains of planktonic diatoms (about 70 %), up to 0.14–0.16 mm in size, and samples with size up to 0.20–0.22 mm are found. The valves of the diatoms are cylindrical, linear (rod-shaped) and disk-shaped. The walls of the leaflets are penetrated by pores up to 200 nm in size. The space between the remains of diatoms is filled with colloform silica. As an impurity, short-needle scales of clay minerals up to 0.01–0.02 mm in size are present. According to the research, the samples taken from the Zhalspak area belong to the siliceous biogenic rock. Siliceous biogenic rocks have in their composition silica, represented by the remains of organisms that build a skeleton of silicon dioxide (spicules of sponges, diatom valves, skeletons of radiolarians). Comparative analysis showed that the diatomite of the Aktyubinsk deposit is more qualitative in composition. It can be used as an element of artistic paints, rheological and matting additives, since it meets the requirements of pore sizes of similar materials — 5–50 microns, and also as filters for water purification.

*Keywords:* Electron microscopic, diatomite, clay structure, resolution, porosity, siliceous biogenic rock.

### References

- 1 Ivanov, S.E., & Belyakov, A.V. (2008). Diatomite and its applications *Glass and ceramics*, 65(1), 18–21.
- 2 Elden, H., Morsy, G., & Bakr M. (2010). Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications *Asian Journal of Materials Science*, 2(3), 121–136.
- 3 Tsai, W.T., Hsien, K.J., Chang, Y.M., & Lo, C.C. (2005). Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth *Bioresource Technology*, 96, 657–663.
- 4 Insepov, Z.A., Shunkeyev, K.Sh., Yurish, V.V., Grinberg, M., Maksimova, S.Ya., & Aimaganbetova, Z.K. et al. (2016). Issledovanie strukturnykh kharakteristik kremnesoderzhashcheho materiala — diatomita [Research of structural characteristics of siliceous compound — diatomite] *Vestnik KazNITU im. K. Satpayeva — Bulletin of K. Satpayev KazNETU*, 2, 215–221 [in Russian].
- 5 Selim, A.Q., El-Midany, A.A., Ibrahim, S.S., & Tutunji, M.F. (2010). Microscopic evaluation of diatomite for advanced applications: Case study *Microscopy: Science, Technology, Applications and Education*, 3, 2174–2181.
- 6 Nikitin, A.M. (2016). *Khudozhestvennye kraski i materialy [Artistic paints and materials]*. Moscow: Infra-inzheneria.
- 7 Zijie Ren, Huimin Gao, Hongquan Zhang, & Xi Liu (2014). Effects of fluxes on the structure and filtration properties of diatomite filter aids *International Journal of Mineral Processing*, 130, 28–33.