



РОССИЙСКАЯ ГРУППА ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
Russian Clay Group

www.argillas.ru
www.ruclay.com

ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ - 2022

VII Российская Школа по глинистым минералам

Argilla Studium



V Российское Собрание по глинам и глинистым
минералам



ГЛИНЫ



посвященные 100-летию
со дня рождения Б.Б. Звягина

Материалы докладов

Москва, ИГЕМ РАН

2022



РОССИЙСКАЯ ГРУППА ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
Russian Clay Group

ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ - 2022

VII Российская Школа по глинистым минералам

Argilla Studium



V Российское Совещание по глинам и глинистым
минералам



ГЛИНЫ



посвященные 100-летию
со дня рождения Б.Б.Звягина

Материалы докладов

www.argillas.ru; www.ruclay.com

УДК 54
ББК 26.3
Г54

Глины и глинистые минералы - 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium» и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ», посвященные 100-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. Москва, 18-22 апреля 2022 г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2022. 310 с.

В сборнике представлены материалы VII Российского Собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2022» и V Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium-2022", ИГЕМ РАН, Москва.

Издание представляет собой сборник материалов лекций ведущих российских и зарубежных ученых по различным вопросам изучения глинистых минералов, которые состоялись во время Российской Школы по глинистым минералам «Argilla Studium-2022». Материалы лекций посвящены вопросам методологии изучения состава и строения глинистых минералов, возможностям и ограничениям современных методов. Материалы Российского собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ» представляют собой сборник тезисов пленарных и секционных докладов по разным направлениям изучения глин и глинистых материалов.

Материалы Школы и Собрания ориентированы на геологов, химиков, технологов, специализирующихся на изучении глин и глинистых минералов, студентов ВУЗов соответствующих специальностей и, в первую очередь, на специалистов, работающих в области изучения состава и строения глин, глинистых минералов и новых материалов, создаваемых на их основе, геологии, минералогии, нефтегазовой геологии, почвоведении, материаловедении, изучающих различные свойства грунтов, а также использующих глинистые материалы в качестве изолирующих барьеров безопасности при захоронении высокотоксичных отходов, в том числе радиоактивных.

В связи со сложной эпидемиологической ситуацией с COVID-19 в Москве мероприятия были перенесены с 15-19 ноября 2021 года на 18-22 апреля 2022 года.

Редакция и дизайн издания: В.В. Крупская, О.В. Закусина, Т.А. Королева, П.Е. Белоусов, Е.А. Тюпина

ISBN 978-5-88918-068-5

© Коллектив авторов, 2022
© ИГЕМ РАН, 2022

© Российская группа по глинам и глинистым минералам, 2022
© Комиссия по глинистым минералам Российского минералогического общества, 2022

Мероприятия Российской группы по глинистым минералам 2022 года

Глины и глинистые минералы широко распространены в природе и часто используются в качестве индикаторов развития различных геологических и техногенных процессов, а материалы на их основе широко применяются в промышленности и народном хозяйстве от фармацевтики до атомной промышленности и нефтегазовой отрасли. Актуальность исследования глинистых минералов и слоистых материалов обусловлена уникальными свойствами этих тонкодисперсных материалов, потребностями экономики в разработке и открытии новых месторождений глин, необходимостью повышения эффективности нефтепромысловых работ, создания новых сорбентов, медицинских и косметических препаратов, потребностями геологии, геоэкологии, почвоведения, географии и т.д.

Организаторы:

Российская Группа по глинам и глинистым минералам (Russian Clay Group, <http://www.ruclay.com>; <http://www.argillas.ru>)

Комиссия по глинистым минералам (КГМ) Российского минералогического общества (<http://minsoc.ru>)

ФГБУН Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН, www.igem.ru)

ФГБУН Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук (ИГГД РАН, www.ipgg.ru)

ФГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики Российской академии наук (ИБРАЭ РАН, www.ibrae.ac.ru)



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатели организационного комитета:

Крупская В.В., ИГЕМ РАН, к.г.-м.н., в.н.с, председатель
Российской Группы по глинистым минералам, ИГЕМ РАН

Заместители председателей организационного комитета

Зайцева Т.С., ИГГД РАН, к.г.-м.н., с.н.с, ИГГД РАН, Санкт-Петербург

Закурина (Доржиева) О.В., ИГЕМ РАН, м.н.с., ИГЕМ РАН, Москва

Состав организационного комитета

Асеев С.А., НИУ ВШЭ, Москва

Белоусов П.Е., к.г.-м.н., с. н.с., ИГЕМ РАН, Москва

Закусин С.В., ИГЕМ РАН, м.н.с., ИГЕМ РАН, Москва

Королева Т.А., ИГЕМ РАН, Москва

Морозов И.А., ИГЕМ РАН, м.н.с., ИГЕМ РАН, Москва

Рощин М.О., ИГЕМ РАН, Москва

Шашкин В.П., НИУ ВШЭ, Москва

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Белоусов П.Е., ИГЕМ РАН, к.г.-м.н., Москва

Вознесенский Е.А., ИГЭ РАН, д.г.-м.н., Москва

Дриц В.А., ГИН РАН, д.г.-м.н., г.н.с, Москва

Зайцева Т.С., ИГГД РАН, к.г.-м.н., с.н.с, Санкт-Петербург

Ивановская Т.А., ГИН РАН, к.г.-м.н., с.н.с., Москва

Новикова Л.А., ВГУ, Воронеж, к.х.н.

Сахаров Б.А., к.г.-м.н., в.н.с., ГИН РАН

Ситдикова Л.М., К(П)ФГУ, к.г.-м.н., Казань

Толпешта И.И., МГУ им. М.В. Ломоносова, д.б.н., Москва

Тюпина Е.А., РХТУ им. Д.И. Менделеева, к.т.н., Москва

Уткин С.С., ИБРАЭ РАН, д.ф.-м.н., зав. отд., Москва

Шалдыбин М.В., ТомскНИПИнефть, д.г.-м.н., Томск

Контакты для связи: Виктория Валерьевна Крупская,
krupskaya@ruclay.com, +7-926-819-63-98; +7-499-230-82-96

ФИНАНСОВАЯ И ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

ООО «Компания Бентонит», <http://www.bentonit.ru>

Компания И-Глобалэдж Корпорейшн совместно с компанией Ригаку, <http://www.e-globaledge.ru>

Автономная некоммерческая организация «Научно-исследовательский центр «Открытый Регион» <http://opreg.org/>

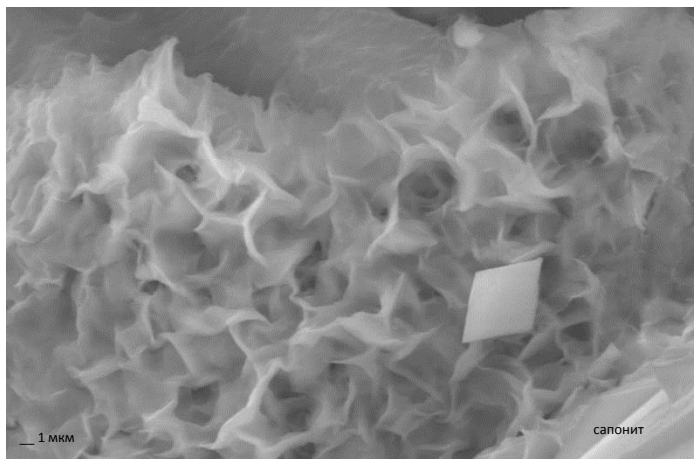
Общество с ограниченной ответственностью «Производственно-внедренческое предприятие «СНК» <http://www.pvp-snk.ru>

ООО «Техноинфо» <https://technoinfo.ru>

ООО «Ресметалл» <http://resmetall.com/>



В связи со сложной эпидемиологической ситуации с COVID-19 в Москве мероприятия были перенесены с 15-19 ноября 2021 года на 18-22 апреля 2022 года.



VII РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ARGILLA STUDIUM-2022»

Цели и задачи Школы

VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2022» ориентирована на специалистов в области изучения глин и глинистых минералов, а также студентов, аспирантов, молодых ученых и представителей производственных организаций. Программа Школы ориентирована на широкий круг специалистов разных возрастных групп, работающих в области изучения глин и глинистых минералов, а также студентов, аспирантов и молодых ученых. Все лекции и практические занятия носят уникальный и авторский характер.

Программа состоит из нескольких блоков:

1. ЛЕКЦИИ ВЕДУЩИХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ ИЗУЧЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Эта часть Школы продолжает традицию организации лекций ведущих специалистов в области изучения состава и строения глинистых минералов:

- ✓ А.Г. Калиничев: Атомистическое компьютерное моделирование глинистых и цементных материалов - Проблемы и перспективы;
- ✓ Б.А. Сахаров: Структурная и фазовая неоднородность природных каолинитов;
- ✓ Б.Б. Звягина: Взаимосвязи между структурными особенностями минералов группы каолинита и характеристиками их инфракрасных спектров;
- ✓ Д.В. Корост: Применение компьютерной томографии для изучения строения горных пород;
- ✓ А.Ю. Романчук: Миграция радионуклидов в окружающей среде: учет взаимодействия радионуклидов с глинистыми минералами.

2. СЕМИНАР №1: БАЗОВЫЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И АНАЛИЗА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Семинар организовывается для новых участников Школы, в котором будут рассмотрены основы классификации глинистых минералов согласно рекомендациям АПРЕА и методические подходы. Содержание Семинара будет близким к прошедшим в 2015, 2017, 2019 гг. Будут затронуты базовые методы идентификации состава и строения глинистых минералов с помощью методов рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и термического анализа. Авторы: **Крупская В.В., Закусин С.В., Закусина О.В. (ИГЕМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова).**

3. СЕМИНАР №2: СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Подобный семинар организуется впервые и представляет собой подборку лекционных и практических занятий, содержащих конкретные рекомендации для получения корректных результатов по составу и строению глинистых минералов. В семинар войдут лекции по предварительной обработке проб перед проведением исследования, выделению различных размерных фракций, расчету кристаллохимических формул и т.д.

В том числе в рамках семинара состоятся 5 лекций:

- ✓ В.В. Крупская: О системности методических подходов при исследовании глинистых материалов и пород;
- ✓ Т.С. Зайцева: Методология комплексного изучения глинистых минералов на примере глобулярных и тонкодисперсных слоистых силикатов;
- ✓ О.В. Закусина (Доржиева): Решение методических вопросов расчета кристаллохимических формул смектитов;
- ✓ И.И. Толпешта: Влияние химических обработок на минеральный состав и сорбционные свойства илистых фракций почв;
- ✓ Б.В. Покидько: Методика пробоподготовки и расчета распределения плотности заряда смектитов алкиламмонийным методом.

V РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022

О мероприятии

Глины и глинистые минералы широко распространены в природе и часто используются в качестве индикаторов развития различных геологических и техногенных процессов, а материалы на их основе широко применяются в промышленности и народном хозяйстве от фармацевтики до атомной промышленности и нефтегазовой отрасли. Актуальность исследования глинистых минералов и слоистых материалов обусловлена уникальными свойствами этих наноматериалов, потребностями экономики в разработке и открытии новых месторождений глин, необходимостью повышения эффективности нефтепромысловых работ, создания новых сорбентов, медицинских и косметических препаратов, потребностями геологии, геоэкологии, почвоведения, географии и т.д.

В рамках V Российского Совещания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2022» будут освещены вопросы, посвященные кристаллохимии глинистых минералов, методам их идентификации, физико-химическим, водно-физическим и др. свойствам глин, поведению глинистых минералов при выветривании, переотложении и преобразовании в ходе геологических процессов, аспектам применения глинистых минералов в промышленности, нефтегазовой и атомной отраслях и т.д.

Программа Совещания состоит из пленарных, устных и стендовых секционных докладов по следующим направлениям:

Секция С1. Кристаллохимия глинистых минералов, современные методы диагностики и исследования.

Во время работы секции С1 планируется рассмотреть различные вопросы строения глинистых минералов, а также современные методические подходы к их диагностике.

Секция С2. Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез.

Секция С2 включает широкий спектр вопросов, посвященных использованию глинистых минералов для выявления генезиса пород, фацциальному анализу, описанию новых находок глинистых минералов в различных геологических условиях, особенностям условий образования и

преобразования глинистых минералов, синтезу и модификации структуры для применения в различных отраслях промышленности. Отдельно будут рассмотрены вопросы использования данных о составе и строении глинистых минералов для решения вопросов нефтегазовой отрасли.

Секция С3. Физические, химические, коллоидные, механические и пр. свойства; практическое использование в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, археологии, искусстве; решение проблем загрязнения окружающей среды и др.

Во время работы секции С3 планируется обсудить вопросы формирования различных свойств глинистых минералов, влияния структуры отдельных минералов на свойства, вопросы преобразования свойств глинистых минералов в ходе модификации структуры, а также использования специфических свойств различных групп глинистых минералов в различных отраслях промышленности и народном хозяйстве, экологические аспекты использования глинистых минералов или знаний о них и т.д.

Секция С4. Глинистые минералы в корках выветривания, почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия.

Глинистые минералы очень чувствительны к изменениям окружающей среды, и в работе этой секции планируется обсудить условия формирования и преобразования глинистых минералов при выветривании различных пород, условия их образования и изменения в почвах и палеопочвах, а также обратить особое внимание на взаимодействие глинистых минералов с органическими компонентами почв и горных пород.

Секция С5. Глины и глинистые материалы в качестве сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при утилизации токсичных отходов.

В связи с ростом потребностей различных отраслей промышленности и народного хозяйства в новых сорбентах и изолирующих материалов возрастает необходимость увеличения понимания процессов, которые происходят при взаимодействии глинистых минералов и высокотоксичных отходов, в том числе радиоактивных. В работе секции планируется рассмотреть вопросы сорбции и десорбции техногенных компонентов, анализа изолирующих свойств глин и глинистых материалов.

Специальная секция, посвященная памяти Б.Б. Звягина.

Борис Борисович Звягин (1921-2002) внес большой вклад в развитие научных представлений о кристаллохимии минералов и, в частности, кристаллохимического строения глинистых минералов, его работы признаны во всем мире, и до сих пор многие из его открытий и достижений остаются актуальными и современными. В рамках специальной секции планируется не только рассмотреть научные труды Б.Б. Звягина, но и вспомнить его жизненный и личностный путь. Если у Вас есть что рассказать об этом прекрасном ученом и человеке, обратитесь в Оргкомитет.



Лауреат Премии Президиума АН СССР по кристаллографии им. Е.С. Федорова (1986) и высшей награды Общества исследователей глин (Clay Mineral Society) США (2000).

Является основоположником электронно-дифракционного анализа и структурной кристаллографии

С его именем связано становление и развитие электронографического метода для исследования слоистых минералов.

ЛЕКЦИИ И ДОКЛАДЫ

VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium - 2022» - Лекции ведущих специалистов

Б.А. Сахаров	20
Структурная и фазовая неоднородность природных каолинитов	
Б.Б. Звягина	25
Взаимосвязи между структурными особенностями минералов группы каолинита и характеристиками их инфракрасных спектров	
И.И. Толпешта	30
Влияние химических обработок на минеральный состав и сорбционные свойства илистых фракций почв	
Б.В. Покидько	32
Экспериментальные методы точной оценки состава обменного комплекса смектитов в бентонитовых глинах	

V Российское совещание по глинам и глинистым минералам ГЛИНЫ - 2022

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

В.А. Королёв.....	36
История использования и изучения глин в России	
М.А. Рудмин	41
Глауконит как перспективный минерал для агрохозяйства	

Секция С1. Кристаллохимия глинистых минералов, современные методы диагностики и исследования

Э.А. Вторушина, О.Г. Михалкина, М.Н. Вторушин, П.С. Чижов.....	46
Особенности исследований битуминозных отложений баженовской свиты методом рентгеновской дифракции	
А.В. Дарьин, В.С. Новиков.....	48
Сканирующий микроанализ годовых слоев в «ленточных глинах»	
А.Б. Ермолинский, М.С. Чернов.....	50
Исследования микростроения глинистых осадков методом рентгеновской компьютерной томографии	
Т.С. Зайцева, О.Ф. Кузьменкова, А.Б. Кузнецов, О.К. Каурова,	
Г.В. Константинова.....	52
Минералого-кристаллохимические характеристики и Rb-Sr возраст глауконитов из кембрийских песчаников лонтоваского горизонта (скв. Кобринская -1, Беларусь)	
А.А. Залуцкий.....	55
Зондовая мессбауэровская диагностика строения и свойств 2D-размерных слоев воды на подложке монтмориллонита	
А.Д. Крот, И.Э. Власова, А.С. Семенкова, А.К. Кадакина, А.Ю. Романчук.	58
Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах Катч и МХ-80	

В.В. Крупская, С.В. Закусин, О.В. Закусина, И.А. Морозов, Т.А. Королева..	60
Строение монтмориллонита как ключ к оценке стабильности бентонитов при термохимическом воздействии	
М.Г. Кязумов, С.М. Рзаева, Л.В. Рустамова	62
Изоструктурные аналоги глинистых минералов в слоистых полупроводниковых кристаллах	
Б.А. Сахаров, Б.Б. Звягина, Д.М. Коршунов, В.А. Дриц.....	64
Определение степени дефектности каолинитов методом разложения их ИК спектров в области валентных колебаний ОН-групп	
А.В. Сергеева, М.А. Назарова, А.В. Кутырев, В.С. Каменецкий.....	67
Инфракрасный спектр лизардита верхнемеловых пикритов хребта Тумрок (центральная Камчатка)	
Е.В. Тарарушкин, А.Г. Калиничев.....	70
Исследование свойств 10 Å фазы, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, методом классической молекулярной динамики	
М.Н. Тимофеева, Г.О. Калашникова, В.Н. Панченко, А.И. Николаев	72
Слоистый титаносиликат АМ-4 - новый материал для катализа	
Секция С2. Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез	
Ю.А. Аликينا, О.Ю. Годубева.....	75
Условия формирования синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита с различной морфологией частиц	
Т.В. Антоновская, Т.Д. Шибина, Е.М. Тропников	78
Чёрные кристаллические сланцы Южной Сеньи Заполярной Норвегии	
Т.В. Антоновская, В.В. Турышев	81
Роль глинистых пород в консервации залежей углеводородов на больших глубинах	
П.Е. Белоусов, Н.М. Чупаленков, Н.Д. Карелина	84
Бентонитовые глины Приморского края	
П.Е. Белоусов, Н.М. Чупаленков, И.А. Морозов, С.В. Закусин, О.В. Закусина, М.С. Чернов, Е.А. Тюпина, В.В. Крупская.....	86
Влияние условий образования на структурно-текстурные свойства бентонитовой глины месторождения 10-й Хутор (респ. Хакасия)	
М.А. Богуславский, Д.М. Коршунов.....	89
Особенности генезиса глин в континентальных условиях на примере Шудеповского месторождения огнеупорных глин (Рязанская область)	
Т.С. Зайцева, А.Б. Кузнецов, Н.Д. Сергеева, Т.А. Ивановская,	
О.К. Каурова.....	92
Минералого-кристаллохимические характеристики и Rb-Sr возраст глобулярных слоистых силикатов из оолитовых известняков укской свиты (Южный Урал)	

О.В. Закурина, В.А. Дриц, Б.А. Сахаров, С.В. Закусин, О.В. Андреева, В.В. Крупская.....	95
Структурные особенности минералов группы слюд из околорудных поруд уранового месторождения Антей-Стрельцовское (Забайкальский край)	
Т.А. Ивановская, Б.А. Сахаров, Т.С. Зайцева, Б.Б. Звягина.....	98
Глауконититы из отложений рифея и нижнего ордовика	
Г.А. Исаева	101
Глинистые минералы верхнедевонских отложений Печоро-Колвинского авлакогена Печорской синеклизы, условия образования и фациальный контроль	
А.Е. Каганова	104
Оценка минералогического состава глинистой фракции с литоземов лимана Волгоградской области	
Н.Д. Карелина, И.А. Морозов, Е.В. Карелина, П.Е. Белоусов.....	107
Особенности образования и минерального состава цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения (Орловская область)	
Т.А. Королева, О.В. Закурина, И.А. Морозов, С.В. Закусин, В.В. Крупская	110
Особенности состава и строения смектитов из месторождений бентонитов Минусинской впадины (респ. Хакасия)	
И.А. Лукоянов, Г.О. Калашникова, А.В. Швыдко, К.И. Шефер, Е.Ю. Герасимов, В.Н. Панченко, М.Н. Тимофеева	112
Синтез циклических карбонатов в присутствии композитных материалов на основе каркасного титаносиликата ам-4 и zif-8	
Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик.....	115
Изучение кристаллохимических особенностей глинистых минералов - индикаторов климатических изменений	
Р.Э. Мусаэлян	119
Структурно-минералогические особенности “шоколадных” глин Северного Прикаспия (на примере обнажений Райгород и Средняя Ахтуба)	
М.А. Рудмин	122
Глинистые минералы матрикса морских ооидовых железняков (Бакчарское месторождение)	
А.В. Сергеева, М.А. Назарова, А.Н. Купчиненко	125
Растворенные соли и глинистые минералы Верхнего термального поля вулкана Бурлящего (Кроноцкий заповедник, Камчатка)	
Э.М. Спиридонов, Г.Н. Киров, П.В. Иванова.....	127
Гидроталькит среди мегаморфизованных в условиях цеолитовой фации скарнов и руд рудногорского месторождения, Восточно-Сибирская платформа	
М.В. Шалдыбин, А.В. Канаки.....	133
Состав глинистой фракции в нефтенасыщенных и водонасыщенных коллекторах (Западная Сибирь, предварительные данные)	

М.В. Шаповалова, А.С. Астахов.....	135
Минералогические и геохимические индикаторы осадочного вещества тихоокеанских вод в донных осадках Чукотского моря	
Секция С3. Физические, химические, коллоидные, механические и пр. свойства; практическое использование в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, археологии, искусстве; решение проблем загрязнения окружающей среды и др.	
М.Д. Абдуллаева, З.Б. Кочкорова, Г.С. Калькова	138
Беложущиеся глины Таш-Кумырского месторождения Кыргызской республики	
Т.А. Соколова, Н.А. Котельников, Е.Ю. Смольский, В.В. Гуторов, Т.И. Масленникова, Ю.Г. Изосимова, А.А. Воробьева, Ю.А. Завгородняя, И.И. Толпешта, Е.И. Караванова.....	141
Закономерности сорбции бензойной кислоты на каолините, мусковите и монтмориллоните	
Т.К. Иванова, И.П. Кременецкая, А.И. Новиков, М.В. Слуковская.....	144
Метод экспресс-контроля обжига серпентинов с высоким содержанием железа по цвету	
А.В. Кадакина, А.С. Семенкова, А.Ю. Романчук.....	147
Сорбция U(VI) на бентонитах различных месторождений	
М.Д. Абдуллаева, А. Каримов, Г.С. Калькова,	150
Анализ химического состава обожженных и природных глин юга Кыргызстана	
А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, А.А. Кругликов, О.А. Арепьева, И.А. Дубинина.....	153
Структурные особенности кристаллической фазы геополимера: роль воды и щелочного катиона	
К.Б. Ким, О.А. Козадерова, П.Е. Белоусов, А.В. Тимкова, С.И. Нифталиев.	155
Получение кислоты и щелочи из сульфата натрия электролизом с экспериментальными бентонит-модифицированными биполярными мембранами	
К.О. Ковалева, О.А. Нечаева.....	158
Причины обвалообразований аргиллитов при бурении нефтяных и газовых скважин	
О.Н. Коваленко, И.И. Сименцова, В.Н. Панченко, М.Н. Тимофеева	161
Кислотная активация как способ регулирования каталитических свойств монтмориллонита в реакции синтеза золькетала из глицерина и ацетона	
И.А. Мосендз, И.П. Кременецкая.....	164
Оценка физико-химических свойств вермикулита при обжиге в разных печных агрегатах	
Е.В. Дьякова, Н.Д. Семанив, А.А. Захарова, К.Г. Земляной, И.А. Павлова, Е.П. Фарафонтова, Ю.Е. Новикова	166
Влияние минерального состава глин в производстве керамической плитки	

В.А. Турковский, И.А. Павлова, Е.П. Фарафонтова, А.А. Глебова	168
Исследование свойств каолинов Кыштымского месторождения	
Б.В. Покидько, Л.А. Секерина	171
Механизм структурообразования и реология водных дисперсий активированного бентонита	
А.В. Прядко, И.А. Морозов, Е.А. Тюпина	174
Изменение сорбционных свойств бентонита месторождения 10-й Хутор по отношению к стронцию и цезию при щелочном воздействии	
М.А. Рудмин, Б.И. Макаров, П.Н. Максимов	177
Механическая активация нанокompозитов на основе бентонита и мочевины в качестве удобрений контролируемого действия	
В.В. Середин, К.А. Алванян	180
Закономерности изменения физико-химических свойств бентонитовой глины зырянского месторождения, обработанной высоким давлением	
О.А. Софинская, Р.М. Усманов, Л.М. Маннапова	183
Модификация физических свойств карбонатной глины хемолитотрофными организмами в насыщенной углекислым газом атмосфере	
И.Р. Тонян, С.В. Закусин, О.В. Закусина, Б.В. Покидько, А.С. Семенкова, А.Ю. Романчук	186
Сорбция цезия на минералах различных месторождений	
Р.М. Усманов, М.Г. Храмченков	189
Механизмы формирования водосодержания в набухающих глинистых грунтах на примере покровных отложений Республики Татарстан	
Л.Ф. Атякшева, И.А. Касьянов, А.Ю. Фастов, С.А. Фастов, В.И. Позднякова	192
Адсорбция белков на поверхности галлаузита	
М.В. Федоров	195
Изменение энергетического потенциала поверхности глинистых частиц, модифицированных высоким давлением	
Н.А. Ходосова, Л.А. Новикова, Е.В. Томина, Л.И. Бельчинская, Е.А. Тюпина	198
Адсорбционная способность нового магниточувствительного нанокompозита $CoFe_2O_4$ -нонтронит	
О.В. Яковлева, К.Ж. Калдыбеков	201
Суперпластификаторы в применении к глинистому сырью	
О.В. Яковлева, В.А. Королев, Д.С. Нестеров	204
Преобразования глинистых грунтов титонского яруса под действием электроосмоса	
Секция С4. Глинистые минералы в корах выветривания, почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия	
С.О. Волокитин, И.И. Толпешта, Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин	208
Роль отдельных компонентов торфянисто-подзолисто-глеевой почвы в сорбции Pb(II)	

А.С. Гордеев, Т.Р. Исламов	210
Особенности взаимодействия минеральной матрицы почв и водорастворимой фракции биочара	
И.В. Данилин, Ю.Г. Изосимова, Т.А. Соколова, И.И. Толпешта	213
Минеральный состав подфракций ила в ризосфере Клёна остролистного	
И.В. Данилин, И.И. Толпешта, Ю.Г. Изосимова	216
Термическая устойчивость гуминовой кислоты, сорбированной на глинистых минералах	
Л.М. Маннапова, О.А. Софинская	219
Поверхностные взаимодействия частиц глинистых грунтов и органического вещества: экспериментальное исследование	
И.В. Мартыненко	222
Минералогический состав продуктов коры выветривания Ольховско-Чибихевского района (Восточный Саян)	
П.А. Солотчин, Э.П. Солотчина, Е.В. Безрукова, А.Н. Жданова	225
Глинистые минералы донных отложений малых озер Сибири – индикаторы изменений позднечетвертичного климата	
Ю.С. Симакова, М.Ю. Сокерин	228
Глинистые минералы зоны дезинтеграции в коренном плотике Среднекиввожской золотоносной россыпи	
Е.Ю. Сидорова, Л.М. Ситдикова	230
Распределение глинистых минералов по профилю коры выветривания фундамента Южно-Татарского свода	
Секция С5. Глины и глинистые материалы в качестве сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при утилизации токсичных отходов	
Е.С. Абрамова, Н.В. Филиппова, А.В. Сафонов	233
Поиск биоцидных добавок для каолиновых и бентонитовых глин в материалах ИББ	
Г.Д. Артемьев, А.В. Сафонов, Н.М. Попова, В.О. Жаркова, К.В. Мартынов	235
Микробное преобразование бентонитовой глины хакасского месторождения 10 Хутор	
Е.В. Беленко, Д.В. Проскурин, Б.В. Покидько	238
Опыт разработки и применения новых высокоэффективных буровых марок коллоидного бентонита	
К.А. Болдырев, И.А. Морозов, В.В. Крупская	246
Моделирование эволюции бентонитовых глин	
Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин	249
Сорбционное удаление радиоактивных изотопов из промышленных стоков с помощью глинистых минералов	
А.А. Глушак, Е.В. Тарарушкин, А.Г. Калинин	250
Атомистическое компьютерное моделирование йод- и хлорсодержащего гидрокальюмита (цементная фаза AFm), как адсорбента для радиоактивных анионов из водных растворов	

В.О. Жаркова, А.Ю. Бомчук.....	252
Сорбция урана на образцах глинистых пород, залегающих на территории АО «СХК», в присутствии добавок бентонитовых глин	
С.В. Закусин, Б.В. Покидко, И.И. Толпешта, О.В. Закусина, В.В. Крупская.....	254
Сравнение различных подходов оценки адсорбционных свойств бентонитов	
Ю.Г. Изосимова, И.И. Толпешта, И.А. Гурова, С.В. Закусин, О.В. Закусина, М.М. Карпухин.....	256
Сорбция Cs и Sr на бентонитах при pH 7 и pH 10	
П.П. Козлов, О.М. Клименко, Е.А. Тюпина.....	258
Влияние добавки бентонита месторождения 10-й Хутор на механическую прочность белого цемента как матрицы для локализации РАО	
Д.Д. Кошелева, И.И. Толпешта, А.А. Степанов.....	262
Влияние микробиологической активности на сорбционную способность глин месторождений 10-й Хутор и Таганское	
В.А. Лехов, Р.А. Камышева, В.В. Крупская	264
Нарушение закона Дарси при фильтрации в перспективных бентонитах для изоляции радиоактивных отходов	
Н.А. Маковская, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, Д.А. Кузьмук.....	267
Оценка возможности использования местных глинистых материалов для захоронения радиоактивных отходов 3 и 4 классов опасности Белорусской АЭС	
А.В. Макаров, А.В. Сафонов, К.В. Мартынов, Е.В. Захарова	270
Инженерные барьеры на основе глины и углеродных материалов для иммобилизации технеция	
И.А. Морозов, С.В. Закусин, П.П. Козлов, О.В. Закусина, М.О. Рошин, М.С. Чернов, К.А. Бодырев, Т.С. Зайцева, Е.А. Тюпина, В.В. Крупская	272
Граничные преобразования бентонит-бетон для оценки эволюции системы инженерных барьеров ПГЗРО	
А.В. Прядко, П.Ю. Паршина, Е.А. Тюпина.....	275
Модификация бентонита хлоридом серебра с целью получения сорбента для анионных форм радиоактивного иода	
М.И. Пятова, И.И. Толпешта, Н.Ю. Барсова, Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин.....	278
Закономерности сорбции ионов Cu(II) илистыми фракциями, выделенными из аллювиально-дерново-глеевой почвы	
Н.М. Попова, Г.Д. Артемьев, А.В. Сафонов, А.В. Вишнякова, Ю.В. Литти	280
Особенности биообрастания глинистых материалов в биогеохимическом барьере безопасности при захоронении РАО	
М.О. Рошин, О.В. Закусина, С.В. Закусин, И.А. Морозов	282
Зависимость прочности компактированных глинистых материалов от минерального состава и влажности	

А.С. Семенкова, О.А. Ильина, С.В. Закусин, О.В. Закусина, Б.В. Покидько, А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков	284
Сорбция радионуклидов на глинистых минералах-компонентах инженерных барьеров безопасности	
М.В. Слуковская, Т.К. Иванова, И.П. Кременецкая, И.А. Мосендз, И.П. Канарейкина, Е.А. Красавцева, В.В. Максимова, А.И. Новиков.....	285
Применение термообработанных материалов на основе слоистых минералов для мелиорации техногенно загрязненной почвы	
И.И. Толпешта, Ю.Г. Изосимова, А.Г. Самбурский, О.В. Закусина, С.В. Закусин, М.М. Карпужин	288
Десорбция Cs(I) Sr (II) из бентонитов в условиях модельных экспериментов	
С.Ц. Ханхасаева, С.В. Бадмаева.....	290
Применение глинистых минералов Бурятии для очистки сточных вод	
Э.Г. Хачатрян, С.В. Закусин, В.В. Крупская, И.Р. Тонян, А.С. Семенкова, Б.В. Покидько	292
Влияние распределения заряда на сорбционные свойства смектита Зыряновского месторождения	
Список членов организационного комитета	295
Лекторы и члены программного комитета	296
Список зарегистрированных участников	297

МАТЕРИАЛЫ
VII РОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM-2022»

СТРУКТУРНАЯ И ФАЗОВАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КАОЛИНИТОВ

Б.А. Сахаров¹

Одной из важнейших проблем современной литологии и минералогии является установление взаимосвязей между структурно-кристаллохимическими особенностями минералов с учетом разнообразных проявлений их фазовой, структурной и химической гетерогенности и условиями образования вмещающих пород. Научное и прикладное значение данной проблемы определяется тем, что проявления фазовой и кристаллохимической гетерогенности не только отражают физико-химические условия образования и преобразования минералов, но и позволяют понять структурный механизм фазовых превращений, а также анализировать и синтезировать материалы с новыми полезными свойствами и т.п. Поэтому, чтобы объяснять конкретные физические или физико-химические свойства филлосиликатов или их проявления в тех или иных геологических обстановках, необходимо определять не только среднюю кристаллическую структуру этих минералов, но и их реальную структуру, то есть устанавливать природу и распределение структурных дефектов в их кристаллах. Каолинит является наиболее распространенным и промышленно важным глинистым минералом, широко используемым в самых различных сферах производства. Каолинит $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - диоктаэдрический 1:1 слоистый минерал, структура которого состоит из октаэдрической и тетраэдрической сеток, соединяющихся друг с другом в каолинитовые слои через апикальные атомы кислорода тетраэдров. Сильная когезия смежных слоев формируется за счет водородных связей OH групп на базальной поверхности одного слоя с атомами кислорода, образующими базальную поверхность соседнего слоя. В октаэдрической сетке каолинитового слоя три возможные катионные октаэдрические позиции, А, В и С, различаются расположением OH групп и атомов кислорода, одна из которых вакантна. В обычной правой элементарной ячейке каолинита тетраэдрическая сетка находится в основании

¹ Геологический институт РАН, Москва, sakharovba@gmail.com

1:1 слоя, а вакантная позиция С расположена вдоль длинной диагонали элементарной ячейки (Bailey 1988). Бездефектный каолинит представляет собой регулярное чередование слоев, связанных простой трансляцией, и таким образом имеет однослойную триклинную структуру 1Tc (Bish, von Dreele 1989). Характерной особенностью большинства природных каолинитов является их дефектная структура. Природа дефектов в структуре каолинита давно является предметом интенсивных дискуссий. Bookin et al. (1989) провели всесторонний анализ возможных дефектов в структуре каолинита и пришли к выводу, что реальные искажения 1:1 слоев не допускают таких дефектов упаковки, как трансляции слоев на $\pm b/3$, взаимное вращение слоев на $\pm 120^\circ$ и модель смещения вакансий, предложенные в литературе (Brindley, Robinson, 1946; Murray, 1954; Plancon, Tchoubar, 1977). Согласно Bookin et al. (1989), периодичность двумерного слоя в бездефектном каолините можно с равным успехом описывать либо одной из двух энантиоморфных косых ячеек $\{a_1, b_1, \gamma_1\}$ и $\{a_2, b_2, \gamma_2\}$ ($\gamma_{1,2} < 90^\circ$), которые связаны между собой зеркальной плоскостью (рис. 1), проходящей через вакантный октаэдр и центр дитригональной петли тетраэдрической сетки слоя, либо ортогональной ячейкой с параметрами $\{a_0, b_0, \gamma_0\}$ ($\gamma_0 = 90^\circ$). Оказалось, что числовые значения параметров косых ячеек с точностью до 1 σ совпадают с параметрами бездефектного каолинита Кеокук, уточненного Bish, von Dreele (1989). Это означает, что уточнение структуры каолинита в элементарной ячейке с косым углом γ - это всего лишь выбор ячейки слоя, поскольку в обоих случаях (косой и ортогональной ячейки) последовательности слоевых упаковок не нарушают симметрию слоя. Две энантиоморфные косые ячейки и соответствующие им векторы межслоевых смещений t_1 и t_2 , связанные зеркальной плоскостью, образуют одну и ту же бездефектную структуру правостороннего и левостороннего каолинита, неразличимые дифракционными методами. Случайное чередование векторов t_1 и t_2 внутри отдельных кристаллитов каолинита создает правые и левые структурные фрагменты каолинита, состоящие из одинаковых слоев с одинаковым типом вакансии и, таким образом, вызывает большую часть структурного беспорядка в каолините.

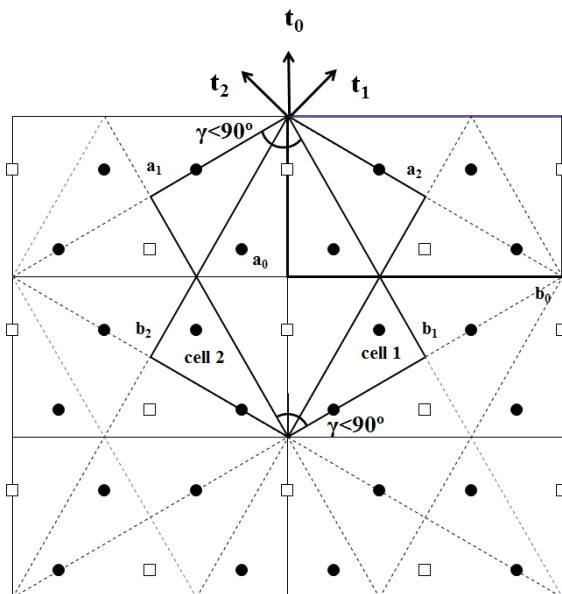


Рис. 1. Взаимное расположение ортогональной и двух косых элементарных ячеек каолинитового слоя; косые ячейки связаны зеркальной плоскостью, проходящей через центры вакантных *C*-октаэдров

Из-за приблизительно тригональной симметрии каолинитового слоя в структуре каолинита также может существовать вектор слоевого смещения t_0 , идущий вдоль зеркальной плоскости. Таким образом, точная модель дефектной структуры каолинита должна определяться вероятностью слоевых смещений Wt_1 , Wt_2 и Wt_0 соответственно, что может быть определено путем тщательного моделирования экспериментальной дифракционной картины. Основываясь на этой модели, Plancon et al. (1989) и Sakharov et al. (2016) успешно смоделировали набор экспериментальных рентгенограмм природных каолинитов и показали, что образцы состоят из физической смеси двух различных популяций кристаллитов каолинита с высоко- (high ordered kaolinite, НОК), и низкоупорядоченной (low ordered kaolinite, ЛОК), структурами, которые в разных соотношениях встречаются в природных образцах. Чередование правых и левых структурных фрагментов, состоящих из однотипных вакантных слоев в образцах природных каолинитов, согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) (Kogure,

Inoue, 2005; Kogure et al., 2010; Когуре, 2011). Эти ПЭМВР-исследования показали, что основные дефекты упаковки в каолините представляют собой беспорядок в чередовании альтернативных векторов слоевых смещений, t_1 и t_2 . Смещения двух слоев связаны друг с другом зеркальной плоскостью, проходящей через вакантный октаэдр в элементарной ячейке каолинита. Применение ПЭМВР выявило также возможное существование дефектов упаковки, связанных с вращением слоев или смещением позиций октаэдрических вакансий.

Простой метод определения степени совершенства каолинитов предложил Hinckley (1962). На порошковой дифрактограмме измеряются интенсивности отражений $11\bar{0}$ и $11\bar{1}$ (А и В соответственно) относительно линии фона, проведенной между этими пиками, и интенсивность отражения $11\bar{0}$ (С), измеренная относительно линии фона дифрактограммы, а затем вычисляется отношение $(A+B)/C$. Это безразмерное число или так называемый индекс Хинкли, обозначаемый HI, обычно изменяется от ~ 0.2 до 1.6; чем больше значение индекса, тем выше степень совершенства структуры каолинита. Данный параметр является эмпирическим и не имеет физического смысла. Однако он достаточно хорошо работает в том случае, когда не требуется знать природу дефектов и их распределение в структуре каолинита, а есть необходимость каким-то образом различать те или иные образцы. Оказалось, что существует связь между индексом Хинкли и содержанием высокоупорядоченной НОК фазы. Методом моделирования рентгеновских дифракционных картин для коллекции из более 20 мономинеральных каолинитов были получены значения соотношений НОК : ЛОК, которые охватывали практически весь диапазон возможных величин от 86 : 14 до 4 : 96 (Drits et al., 2021). Одновременно для каждого образца определяли индекс HI. Было установлено, что значения НОК и HI связаны линейной зависимостью, описываемой регрессионным уравнением с фактором корреляции $R^2=0.98$ (рис. 2). Очевидно, что теперь индекс Хинкли приобретает вполне определенный смысл через величину НОК. Рассчитав индекс Хинкли для исследуемого каолинита можно получить важный структурный параметр, показывающий соотношение дефектных и почти бездефектных кристаллитов (ЛОК : НОК) в исследуемом образце.

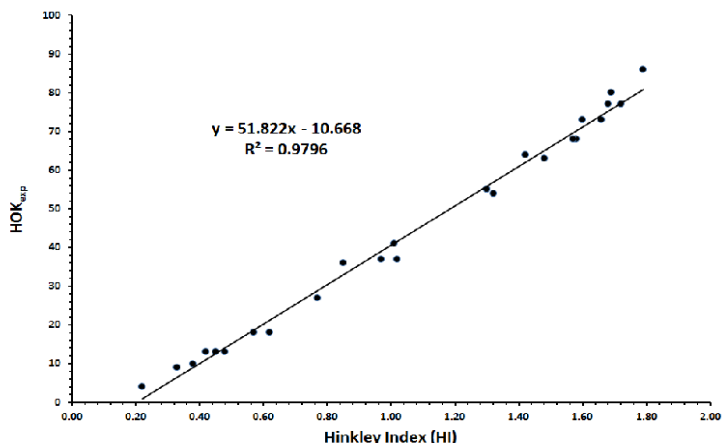


Рис. 2. Взаимозависимость значений НОК (%), полученных моделированием рентгеновских дифракционных картин природных каолинитов, и индекса Хинккли (HI)

Bailey, S.W. Polytypism of 1:1 layer silicates. in: Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas) (S.W. Bailey, editor). Reviews in Mineralogy 1988. Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, USA.

Bish D.L., von Dreele R.B. Rietveld refinement of non-hydrogen atomic positions in kaolinite. Clays and Clay Minerals 1989, 37, 289-296.

Bookin A.S., Drits V.A., Plancon A., Tchoubar C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. Clays and Clay Minerals 1989, 37, 297-307.

Brindley G.W., Robinson K. The structure of kaolinite. Mineralogical Magazine 1946, 27, 242-253.

Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A. et al. New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites. Clays and Clay Minerals 2021. 69, 3, 366-388.

Hinckley D.N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. Clays Clay Minerals 1962, 11, 229-235.

Kogure T. Stacking disorder in kaolinite revealed by HRTEM: a review. Clay Science 2011, 15, 3-11.

Kogure T., Inoue A. Determination of defect structures in kaolin minerals by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). American Mineralogist 2005, 90, 85-89.

Kogure T., Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D. Stacking disorder in a sedimentary kaolinite. Clays and Clay Minerals 2010, 58, 63-72.

Murray H.H. Structural variation of some kaolinites in relation to dehydroxylated halloysite. American Mineralogist 1954, 39, 97-108.

Plancon A. and Tchoubar C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction- II. Nature and proportion of defects in natural kaolinites. Clays and Clay Minerals 1977, 25, 436-450.

Plancon A., Giese R.F., Snyder R., Drits V.A., Bookin A.S. Stacking faults in the kaolin-group mineral defect structures of kaolinite. Clays and Clay Minerals 1989, 37, 203-210.

Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K. et al. Modeling of powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards: KGa-1b and KGa-2. Clays and Clay Minerals 2016, 64, 314-333.

ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРНЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА И ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ИХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ

Б.Б. Звягина¹

Минералы группы каолинита (каолинит, диккит, накрит и галлуазит), благодаря своему геологическому и промышленному значению, на протяжении многих лет всесторонне изучаются разнообразными методами и, в том числе, методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Метод ИК Фурье-спектроскопии является широко распространенным и относительно простым, требует малых количеств образца и не связан с большими временными затратам; он отличается высокой чувствительностью к особенностям локальной структуры изучаемых образцов, в отличие от дифракционных методов, чувствительных к усредненной структуре. Несмотря на огромный объем исследований в области ИК-спектроскопии минералов группы каолинита (см., напр., обзор Madejova et al., 2017), до сих пор существуют противоречия и неоднозначность в интерпретациях полученных экспериментальных данных.

В средней области ИК-спектров слоистых силикатов (4000–400 см⁻¹) выделяются области, связанные с фундаментальными колебаниями основных функциональных групп - ОН-групп и групп Si-O. Валентные и деформационные колебания ОН-групп проявляются, соответственно, в области 3700–3500 и 950–600 см⁻¹ и в общем случае подвергаются влиянию октаэдрических катионов, с которыми они связаны, а также - при наличии - межслоевых катионов и распределения заряда в тетраэдрических сетках. Валентные колебания Si-O реализуются в области 1200–700 см⁻¹, а деформационные колебания Si-O - в области 600-400 см⁻¹. В частном случае минералов группы каолинита октаэдрические и тетраэдрические катионы представлены исключительно катионами Al и Si, соответственно, а межслоевые катионы отсутствуют. Поэтому в качестве главных факторов, существенно влияющих на особенности ИК-спектров различных представителей минералов группы каолинита (рис. 1), выступают способ наложения слоев в различных политипах и наличие и природа структурных дефектов.

¹ Геологический институт РАН, Москва, bzviagina@gmail.com

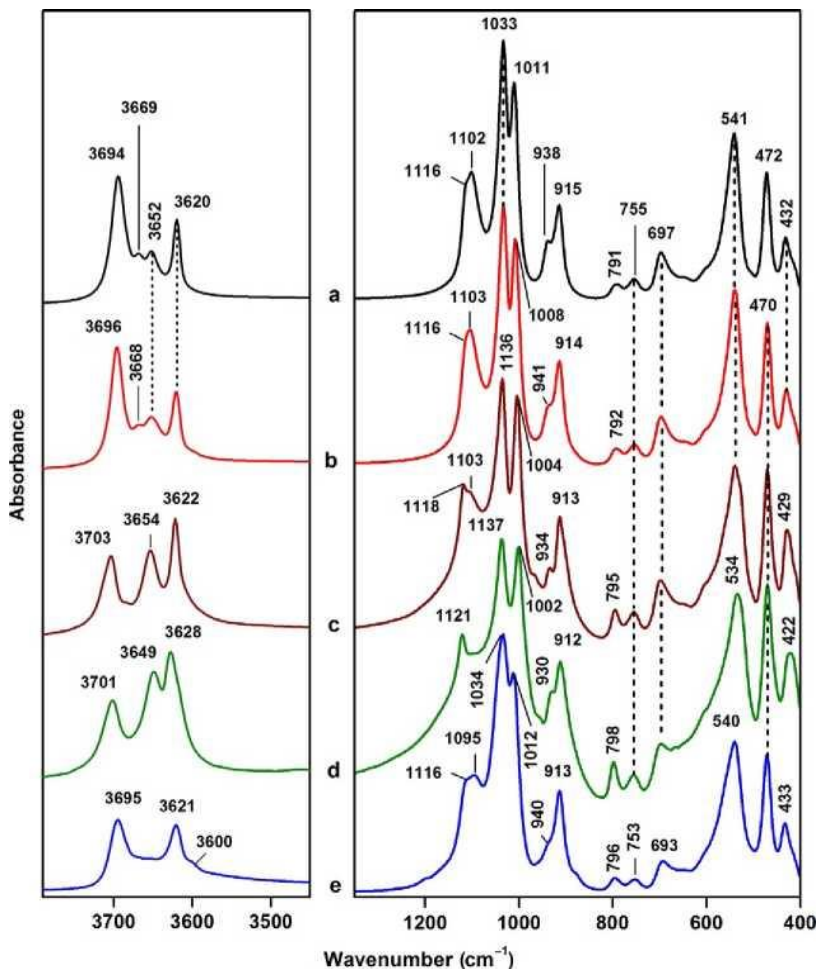


Рис. 1. ИК-спектры минералов группы каолинита в средней области: (а) каолинит KGa-1; (б) каолинит KGa-2; (с) диккит; (д) накрит; (е) галлуазит (Madejova et al., 2017)

Профиль и положения полос поглощения в области $1400\text{--}400\text{ см}^{-1}$ достаточно схожи в спектрах всех минералов группы каолинита. Валентные колебания Si-O проявляются как интенсивные острые полосы в области $1120\text{--}1000\text{ см}^{-1}$: антисимметричные плоскостные (in-plane) валентные колебания Si-O дают две полосы при $1037\text{--}1030\text{ см}^{-1}$ и $1014\text{--}1000\text{ см}^{-1}$; полоса при $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ соответствует синфазным валентным колебаниям апикальной связи Si-O, а полоса при $1112\text{--}1116$

см-1 соотносится с симметричными валентными колебаниями Si-O, в которых участвуют базальные атомы O. Полосы при ~ 915 и 935 см^{-1} относятся к деформационным колебаниям, соответственно, внутренних (inner) OH-групп и OH-групп на внутренней поверхности слоя (inner-surface). Интенсивные полосы при ~ 540 и 470 см^{-1} соответствуют деформационным колебаниям Si-O-Al (где Al - октаэдрический катион) и Si-O-Si, соответственно, а малоинтенсивные полосы при 755 и 697 см^{-1} относятся к перпендикулярным колебаниям Si-O.

В наибольшей степени различия в характере наложения слоев в различных политипах, а также степени упорядочения в чередовании слоев проявляются в области валентных колебаний OH-групп (3800 - 3500 см^{-1}). В лекции рассматриваются диагностические особенности этой области ИК спектра для всех представителей минералов группы каолинита. При этом основное внимание уделяется собственно каолинитам - не только в связи с их широкой распространенностью и важностью с точки зрения практического применения, но и с тем, что новые представления об их структурном разнообразии, связанном с присутствием в образцах каолинитов высоко- и низкоупорядоченных фаз в различных соотношениях, позволяют по-новому взглянуть на особенности их ИК-спектров.

Область валентных колебаний OH в ИК-спектре каолинита состоит из четырех полос при ~ 3697 , ~ 3670 , ~ 3652 и $\sim 3620 \text{ см}^{-1}$, обозначенных, соответственно, ν_1 , ν_2 , ν_3 и ν_4 . Полоса ν_4 при $\sim 3620 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям внутренних OH-групп. Полосы поглощения ν_1 , ν_2 и ν_3 относят либо к независимым колебаниям трех OH-групп на внутренней поверхности слоя (напр., Johnston et al., 2008), либо к связанным колебаниям этих OH-групп - интенсивной синфазной полосы поглощения при $\sim 3697 \text{ см}^{-1}$ и двух менее интенсивных противофазных колебаний при $\sim 3670 \text{ см}^{-1}$ и 3652 см^{-1} (Farmer, 1998, 2000). Последняя интерпретация согласуется с моделированием ИК-спектра каолинита с использованием неэмпирических квантово-механических расчетов (Balan et al., 2001) и является предпочтительной.

Профиль и распределения интенсивности в области OH-валентных колебаний каолинитов могут значительно варьироваться от образца к образцу. В работе (Drits et al., 2021) впервые показано, что это разнообразие связано со степенью структурной упорядоченности образцов, то есть соотношением в них содержания высоко- и

низкоупорядоченных фаз (соответственно, фаз НОК и ЛОК). Так, значения отношений полных ширин на половине высоты (FWHM) полос ОН-валентных колебаний $FWHM(v_1) / FWHM(v_4)$ и $FWHM(v_3) / FWHM(v_2)$ линейно связаны с содержанием в образцах высокоупорядоченной фазы НОК (рис. 2), что может быть обусловлено синфазным и противофазным характером ОН-валентных колебаний соответствующих пар.

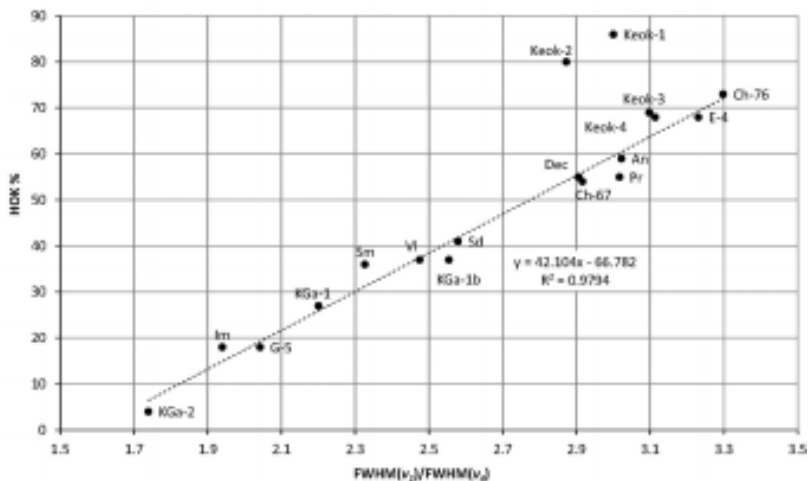


Рис. 2. Зависимость между содержанием фазы НОК в образцах каолинитов и отношением ширин на половине высоты полос поглощения v_1 и v_4 $FWHM(v_1)/FWHM(v_4)$ (Drits et al., 2021)

Согласно новой интерпретации вариаций относительных интегральных интенсивностей ОН-полос в зависимости от соотношения фаз НОК и ЛОК, в которой распределение интенсивностей полос v_2 и v_3 контролируется симметрией триклинной структуры в бездефектном каолините (НОК) и зеркальной симметрией слоя в низкоупорядоченных (ЛОК) структурах. Таким образом, представления о структуре каолинита, которые базируются на ортогональной элементарной ячейке слоя с плоскостью симметрии (Bookin et al., 1989; Sakharov et al., 2016) подтверждаются данными ИК-спектроскопии. Положения полос v_3 и v_4 для низкоупорядоченных образцов смещены в сторону более высоких волновых чисел, что указывает на возможное присутствие диккитподобных структурных фрагментов.

Зависимости между ИК-спектроскопическими характеристиками и содержанием фаз НОК и ЛОК служат основой для разработки независимой и менее сложной, и трудоемкой, по сравнению с методом моделирования порошковых рентгенограмм, методики оценки степени структурной упорядоченности каолинитов с использованием ИК-критериев.

Balan, E., Saitta, A.M., Mauri, F., Calas, G. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*. 2001. 86, 1321–1330.

Bookin A.S., Drits V.A., Plançon A., Tchoubar C. Stacking faults in kaolin-group minerals in the light of real structural features. *Clays and Clay Minerals*. 1989. 37, 297-307.

Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A., Dorzhieva O.V., Savichev A.T. New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*. 2021. 69, 366–388.

Farmer V.C. Differing effects of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals*. 1998. 33, 601-604.

Farmer V.C. Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH-stretching vibrations in single crystals of kaolinite and dickite. *Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2000. 56, 927-930.

Johnston C.T., Kogel J.E., Bish D.L., Kogure T., Murray H. H. Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals. *Clays and Clay Minerals*. 2008. 56, 470–485.

Madejová J., Gates W.P., Petit S. IR spectra of clay minerals. In *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*. Gates, W.P., Klopprogge, J.T., Madejová, J., Bergaya, F., Eds. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. Chapter 5, Volume 8. 2017. pp. 107–149

Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K. Modeling of powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards: KGa-1, KGa-1b, and KGa-2. *Clays and Clay Minerals*. 2016. 64, 324-333

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЛИСТЫХ ФРАКЦИЙ ПОЧВ

И.И. Толпешта¹

Проведение рентген-дифрактометрического анализа илистых фракций почв осложняется наличием в них структуров, прежде всего органического вещества и несиликатных соединений железа, способствующих образованию микроагрегатов. Прочные микроагрегаты препятствуют хорошей ориентации образца и значительно ухудшают качество рентгеновских спектров ориентированных препаратов. В случае использования для анализа рентгеновской трубки с медным анодом несиликатные соединения железа создают сильное фоновое излучение (Moore, Reynolds, 1997). Поэтому, в практике рентгендифрактометрии илистых фракций почв широко используют приемы удаления мешающих компонентов путем обработки илов различными химическими реагентами.

Органическое вещество окисляют перекисью водорода, гипохлоритом натрия, бромом, пероксодисульфатом натрия (Langeveld et al., 1978; Meier, Menegatti, 1997). Наиболее часто для удаления органического вещества из илистых фракций почв используют перекись водорода, концентрация которой и температура, при которой происходит окисление сильно варьируют в зависимости от методики. Обработка перекисью водорода приводит к подкислению среды. Степень подкисления и время взаимодействия ила с очень кислым раствором зависит от буферных свойств почвы. Илистые фракции, содержащие мало компонентов, способных нейтрализовать кислоту в наибольшей степени уязвимы к кислотному воздействию, которое может привести к частичному растворению, трансформации минералов (Соколова и др., 2017; Das et al., 2021).

Удаление несиликатных соединений железа проводят по методике Джексона (Mehra, Jackson, 1960), в основе которой лежит восстановление железа в составе несиликатных соединений, перевод железа в жидкую фазу с образованием прочных комплексов цитрата железа в щелочной среде. Такая обработка позволяет очистить образец от несиликатных соединений железа. Однако сильнощелочная среда

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, E-mail: itolp@soil.msu.ru

способствует частичной трансформации некоторых глинистых минералов, а дитионит отчасти восстанавливает и структурное железо.

Обе обработки приводят к изменению сорбционных свойств глинистых минералов, как за счет изменения свойств поверхности и трансформации минералов, так и в результате изменения площади поверхности при разрушении прочных микроагрегатов, очистки поверхностей от пленок органического вещества и оксидов(гидроксидов) соединений железа (Sipos et al., 2021).

В результате многолетних исследований подзолистых, торфянисто-подзолисто-глееватых и аллювиальных дерново-глеевых почв установлено, что окисление органического вещества илистых фракций, выделенных из этих почв, приводит к частичному растворению добавочной октаэдрической сетки HIV и HIS, к частичной трансформации иллитов и вермикулитов в смешанослойные образования со смектитовыми слоями. Обработка дитионит-цитрат-бикарбонатом может привести как к растворению добавочной октаэдрической сетки почвенных хлоритов, так и к ее «достройке» в зависимости от буферных свойств ила и величины pH на определенных этапах обработки.

Установлено, что удаление органического вещества и несиликатных соединений из илистых фракций почв приводит к изменению закономерностей сорбции Pb(II), Cu(II), фульвокислоты и экстрагированного из почв водой органического вещества, как за счет изменения количества и качественного состава сорбционных центров, так и в результате изменения площади поверхности и конфигурации порового пространства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 19-29-05028.

Соколова Т.А., Толпешта И.И., Изосимова Ю.Г., Умнова В.А., Лашуков П.В. Влияние обработок перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона на дифракционные спектры илистых фракций //ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2017, № 12, с. 1447–1456

Das R., Purakayastha T. J., Das D. et al. Effect of Chemical Pre-treatment for Identification of Clay Minerals in Four Soil Orders by X-ray Diffraction Technique //Natl. Acad. Sci. Lett.

Langeveld A.D., Gaast S.J., Eisma D. A comparison of the effectiveness of eight methods for the removal of organic matter from clay // Clays Clay Minerals.1978. V. 26. № 5. P. 361–364

Mehra O.P., Jackson M.L. Iron oxide removal from soilsand clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate // Clays Clay Minerals. 1960. V. 7.P. 317–327

Meier L.P., Menegatti A.P. A new, efficient, one-step method removal of organic matter from containing sediments for the clay // Clay Minerals. 1997. V.32.P. 557–563

Moore, D. M. & Reynolds, R. C., Jr. 1997. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd ed. xviii + 378 pp. Oxford, New York: Oxford University Press. ISBN 0 19 508713 5.

Sipos P, Kis V. K., Balázs R, Tóth A., Németh T.. Effect of pedogenic iron-oxyhydroxide removal on the metal sorptionby soil clay minerals //Journal of Soils and Sediments .2021. 21:1785–1799

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ТОЧНОЙ ОЦЕНКИ СОСТАВА ОБМЕННОГО КОМПЛЕКСА СМЕКТИТОВ В БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ

Б.В. Покидько¹

Для детального понимания физико-химических и технологических свойств бентонитовых глин, точная информация о составе обменного комплекса является одной из основополагающих наряду с информацией о содержании смектита, распределении плотности заряда на поверхности частиц. Состав обменного комплекса, т.е. количество и соотношение одновалентных (Na^+ , K^+) и двухвалентных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) обменных катионов определяет способность частиц смектита к диспергированию в воде и водных растворах, устойчивость и структурообразование частиц, эффективность и условия промышленной активации природных бентонитовых глин кальцинированной содой, степень гидратации, набухание, адсорбционную способность частиц и эффективность их органомодификации.

Наиболее легкодоступным способом оценки качества бентонитового сырья является оценка показателя емкости катионного обмена (КОЕ), эффективной характеристики, отражающей или пропорциональной плотности заряда и содержанию смектита в породе. Проблемы точной оценки величины КОЕ во многом решены и связаны с использованием относительно простых техник, основанных на адсорбции аминокомплексов катионов Co^{3+} и Cu^{2+} (Dohrmann, 2009, 2012, Покидько, 2019). Точные адсорбционные методы также могут быть применимы для оценки содержания смектитов в бентонитовых глинах при условии представительного выделения и исследования монокатионных Na^+ -форм исходного бентонита и фракций (Белоусов, 2020). Для оценки содержания смектитов более информативным без сомнений является метод количественной рентгеновской дифракции, который в полной мере доступен далеко не всем исследователям и потребителям бентонитовых глин. Кроме того, по положению максимума дифракции (d001) можно получить качественное представление о природе основного обменного катиона.

Еще один подход к оценке заряда и содержания смектита (Kaufhold, 2006), позволяющий получить представление о составе

¹ *Институт тонких химических технологий РТУ МИРЭА*

обменного комплекса - метод оценки структурных формул - подразумевает получение информации об элементном составе бентонита методом рентгено-флюоресцентного анализа. Для точного расчета формулы необходимо иметь информацию о фазовом составе бентонита, полученную с использованием метода рентгеновской дифракции, а также другими способами (Tsipursky, 2001). Как правило, таким способом невозможно точно и адекватно оценить состав обменного комплекса, и наиболее успешные результаты оценки формул могут быть получены при анализе монокатионных фракционированных образцов с использованием дополнительной информации о распределении железа в образце.

Применяя различные методы определения КОЕ, исследователь получает возможность определения состава вытесненных катионов, однако сталкивается с многочисленными факторами, влияющими на точность результата, включая фактор степень ионного обмена а также факторы, связанные с точностью и адекватностью определения катионов в вытесненных растворах. Огромную проблему при попытках определения точного состава обменного комплекса играют примесные минералы, такие, прежде всего, как кальцит и доломит, а также гипс и растворимые соли [Dohrmann, 2009]. Присутствие таких примесей в большей или меньшей степени всегда будет стремиться увеличить сумму катионов по всем или по отдельным позициям.

Задача точной оценки состава обменных катионов (одновременно это подразумевает и точную оценку величины КОЕ) не является тривиальной, несмотря на многолетние усилия исследователей. Для точного определения катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в обменном комплексе требуется подавить растворимость карбонатов (Dohrmann, 2012), для точной оценки Na^{+} нужно быть уверенным в отсутствии, подавить растворимость или отмыть исследуемый образец от растворимых хлорида и сульфата натрия (Молодцова, 1975). Кроме того, возникают повышенные требования к вопросам пробоподготовки, поскольку присутствие одних катионов искажает результаты определения других катионов (в частности, так ведет себя аммоний и кальций, присутствующие в определённых количествах в растворе, по отношению натрия). То же самое касается влияния катионов аммония на трилометрическое титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} . Кроме того, сам метод ICP AAS не является рутинным для многих исследователей и большинства предприятий. В рамках данного доклада будет подробно изложен точный метод оценки определения катионов натрия в

обменном комплексе с использованием ион-селективного электрода, а также с применением эксклюзивного способа вытеснения и градуировки.

В практической части доклада будут представлены собственные результаты оценки состава обменного комплекса бентонитов Зырянковского месторождения (ОАО Бентонит, Курган) и 10-й Хутор (ОАО Бентонит, Черногорск), а также стандартного монтмориллонита SWy-3 с точно известным составом обменного комплекса, полученные с применением различных методик.

Белоусов П.Е., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах. Георесурсы, 2020. Т. 22. № 3. С. 38–47.

Молодцов, В.А., Игнатова В.П. Об определении состава обменных оснований в засоленных почвах. Почвоведение. 1975. №6. с. 123- 127

Покидько, Б. В. Преимущества и недостатки различных методов определения кое бентонитовых глин. Глины и глинистые минералы : Материалы докладов VI Российской Школы по глинистым минералам и IV Российского Совещания по глинам и глинистым минералам, Москва, ИГЕМ РАН. 2019, с. 59-61.

Dohrmann R., Kaufhold S.. Three new, quick CEC methods for determining the amounts of exchangeable cations in calcareous clays. Clays and Clay Minerals. 2009. V.57, pp. 338-352.

Dohrmann R., Genske D., Karnland O. at al. Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: II. Alternative methods. Clays and Clay Minerals, 2012ю V.60, N.2, pp.176-185.

Kaufhold S. Comparison of methods for the determination of the layer charge density (LCD) of montmorillonites. Applied Clay Science. 2006. V.34, N 1-4. pp.14-21.

Tsipursky S.J. at all. Method of determining the composition of clay deposit. US Patent 6235533 B1, Int. Cl G01/N 33/00. 2001.

МАТЕРИАЛЫ
V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИСТОРИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЯ ГЛИН В РОССИИ

В.А. Королёв¹

Глины являются важнейшей горной породой, оказавшей огромное глобальное влияние на развитие человеческой цивилизации в целом, в том числе - на развитие России. Использование глин для керамики на территории России началось с мезолита-неолита: древнейшая глиняная керамика известна из Забайкалья (возраст - 12 тыс. лет до н.э.) и на Дальнем Востоке - это так называемый «сибирский неолит». В европейской части России, в частности, в Ростовской области и Среднем Поволжье была обнаружена древнейшая керамика возрастом в 7 тыс. лет до н.э., т.е. относящаяся к позднему мезолиту - раннему неолиту. На территории России археологи обнаруживают керамику, относящуюся к периодам от медного века до первых веков нашей эры. Кроме керамики глина применялась для изготовления кирпича-сырца, но из-за холодного климата в этом регионе, особенно в северных областях, изготовление кирпича-сырца было невозможным. Оно применялось лишь на юге современной территории России, в частности в Предкавказье. Поэтому на территории России применение глин в качестве строительных материалов - для изготовления обожженного кирпича получило распространение лишь в X веке.

В использовании и изучении глин на территории России можно выделить несколько этапов, отличающихся содержанием и решаемыми задачами:

I этап (IX-XVII вв.) - накопление начальных сведений о глинах на Руси. На территории Древней Руси с IX в. началось накопление начальных сведений о глинах и их возможном использовании, прежде всего для изготовления керамики и строительного кирпича. В Киевской Руси в IX-X веках широкое развитие получила «поливная керамика», а с X в. появилась технология обжига кирпича, пришедшая к нам из Византии. Это был кирпич в виде плиток почти квадратной формы, называемый плинфой. С XIII-XIV веков во Пскове появилась так называемая «муравленая черепица», изготавливаемая из глины и используемая при строительстве храмов. С XV века в Русском государстве вместо плинфы стали использовать так называемый «аристотелев кирпич», названный так в честь его автора - Аристотеля

¹ *Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г.Москва, va-korolev@bk.ru*

Фиораванти, установивший стандартный размер кирпича, длина которого в два раза была больше его ширины, а толщина – в два раза меньше ширины. Наряду с производством керамики и кирпича на Руси глина с XIII века широко использовалась в литейном деле, в частности при отливке колоколов.

II этап (XVIII в.) – начало регионального изучения глин территории Российской Империи. С началом XVIII столетия в России внимание к глинам как полезному ископаемому усилилось. Использование глин для производства кирпича особенно сильно возросло в эпоху Петра I. В 1713 г. Петр I издал специальный указ о строительстве новых кирпичных заводов близ Санкт-Петербурга. В период с 1768 по 1774 гг. целый ряд экспедиций был организован С.-Петербургской академией наук под руководством П.-С. Палласа, в которых также участвовали С.Г. Гмелин, И.А. Гюльденштедт, И.И. Лепехин, И.П. Фальк и др. Маршруты этих экспедиций охватили ряд областей Центральной России, Поволжье, Нижнюю Волгу, Южный Урал, юг Западной Сибири, юг Центральной Сибири, Саяны и Забайкалье. В 1740-е годы Д.И. Виноградовым на основе гжельских глин был получен первый российский фарфор, не уступавший по качеству мейсенскому.

III этап (XIX-начало XX в.) – специализированное изучение глин и глинистых минералов в геологическом, главным образом, в литологическом, и географическом отношении, в которое внесли вклад И.А. Двигубский, Н.В. Бобков, К.И. Богданович, И.Гейль, Г.Д. Дубелир, Д.Л. Иванов, А.П. Карпинский, В.И. Меллер, И.В. Мушкетев, А.П. Павлов, Л.В. Павлов, Н.Ф. Погребов, В.П. Ренгартен, А.Д. Стопневич, Ф.Н. Чернышов и многие др. К исследованию глин и глинистых минералов с конца XIX века подключились и почвоведы (И.Н. Антипов-Каратаев, Д.Г. Виленский, К.К. Гедройц, И.И. Гинзбург, К.Д. Глинка, В.П. Глушков, П.А. Земятченский, П.А. Костычев, А.Н. Сабанин, Н.М. Симбирцев, А.Ф. Тюлин, М.М. Филатов и др.), понимая, что глинистые минералы играют в различных почвах весьма существенную роль. В 1862 году русским минералогом и инженером горного департамента Т.В. Савченковым из Пермского края в Предуралье был описан палыгорскит.

IV этап (1917-1991 гг.) – комплексные (включая инженерно-геологическое) исследования глин и глинистых минералов в советское время. В период 1920-1930-х годов исследованием глин как полезных ископаемых на территории СССР занимались многие российские геологи: Н.А. Антонец, М.В. Бялецкая, В.А. Варсанофьева, М.Ф. Викулова,

В.Гончаров, Г.Ю.Жуковский, В.А.Зенькович, В.А.Зильберминц, В.И.Зубчанинов, В.Искюль, К.Келер, К.Куманин, В.И.Лучицкий, З.А.Макеев, Б.Меферт, И.И.Морачевский, С.М.Муровлянский, Л.Оминин, В.Пермяков, М.М.Пригоровский, Д.У.Смирнов, Н.Н.Смирнов, А.М.Соколов, Я.А.Соколов, П.Н.Стефанов, Б.П.Субботин, А.Д.Федосеев, Н.В.Фролова, В.М.Шалфеев, Л.А.Шмелёв и многие другие. Изучением глин в грунтоведческом плане в этом период занимались П.А.Землячченский, М.М.Филатов, В.В.Охотин, Г.Н.Иванов и др.

С середины 1950-х годов стали выявляться закономерности формирования свойств глинистых грунтов и их преобразования в процессах литогенеза. Важный вклад в эти исследования внесли С.В.Бруевич, И.М.Горькова, А.И.Конюхов, И.Г.Коробанова, Д.Д.Котельников, А.П.Лисицын, В.Д.Ломтадзе, Ю.В.Мухин, В.А.Приклонский, В.И.Савельев, Г.В.Сорокина и др. Региональному изучению глин страны посвящены работы таких авторов, как Е.П.Акульшина, А.Н.Бокун, И.М.Зильберман, М.Н.Кагнер, В.Ф.Котлов, П.Н.Куприн, М.П.Лысенко, З.А.Макеев, А.М.Монюшко, С.С.Морозов, Ю.И.Олянский, А.С.Поляков, И.В.Попов, В.А.Приклонский, В.И.Шаров и др.

С 1940-х годов началось изучение микростроения глин благодаря работам М.Ф.Викуловой, И.В.Попова, С.С.Морозова, Е.М.Сергеева, В.И.Осипова, Г.Г.Ильинской, В.Н.Соколова, Н.А.Румянцевой, Л.Г.Рекшинской, Н.Н.Реутской, Ц.М.Райтбурд, Б.А.Соколова и др.

Большой вклад российские инженер-геологи внесли в изучение физических, физико-химических и физико-механических свойств глин. В исследовании физико-химических свойств глин: Б.М.Гуменский, М.Н.Гольдштейн, И.М.Горькова, Н.Я.Денисов, К.Ф.Жигач, Р.С.Зиангиров, Р.И.Злочевская, М.Н.Кагнер, В.Я.Калачев, В.А.Королёв, Л.И.Кульчицкий, А.К.Ларионов, Б.В.Лобанов, В.В.Минченко, А.М.Монюшко, С.С.Морозов, Ф.Д.Овчаренко, С.И.Пахомов, Ц.М.Райтбурд, Е.М.Сергеев, М.В.Слонимская, Ю.И.Тарасевич, В.Г.Шлыков и др.

Фундаментальные закономерности в области физико-химической механики глин, а также физико-механических свойств глинистых грунтов были установлены благодаря работам М.Ю.Абелева, Е.А.Вознесенского, С.С.Вялова, М.Н.Гольдштейна, А.Р.Горловой, И.М.Горьковой, Р.Э.Дашко, Н.Я.Денисова, Р.С.Зиангирова, И.П.Иванова, Р.Г.Кальбергена, Ф.С.Карпенко, Н.В.Коломенского, В.А.Королёва, Л.И.Кульчицкого, В.Н.Кутергина, А.П.Лисицына, В.Д.Ломтадзе, Н.Н.Маслова, С.Р.Месчяна,

Ю.В.Мушина, В.И.Осипова, В.А.Приклонского, С.А.Розы, Ф.П.Саваренского, В.Н.Соколова, В.А.Флорина, А.С.Храмушева, Н.А.Цыговича и многих др.

Одновременно были выполнены фундаментальные исследования глиен литологами, геокриологами и специалистами в области нефтяной геологии. В литологическом отношении в исследование глиен внесли существенный вклад сотрудники ИГЕМ РАН, ЦНИИГеолнеруд, ВГУ, ГИН РАН, МГУ, в том числе такие ученые как П.П.Авдусин, Е.П.Акульшина, А.П.Афанасьев, О.Р.Барская, Г.Б.Бокий, О.Т.Борисенко, Ю.К.Бурков, Н.Е.Веднеева, М.Ф.Викулова, Б.Ф.Горбачев, Е.Т.Герасимова, И.И.Гинзбург, Л.И.Горбунова, С.А.Граевская, У.Г.Дистанов, Р.Г.Дмитриева, В.А.Дриц, Ю.С.Дьяконов, А.Н.Заварицкий, Б.Б.Звягин, Н.Н.Земова, И.Д.Зхус, Н.В.Кирсанов, А.Г.Коссовская, Д.Д.Котельников, Г.В.Кулакова, Н.В.Логвиненко, А.В.Македонов, О.М.Мдивнишвили, А.С.Михайлов, В.В.Наседкин, Н.К.Никитина, И.В.Николаева, А.И.Осипова, В.П.Петров, В.В.Петрова, Э.А.Пиррус, Л.Б.Рухин, А.А.Сабитов, А.Д.Савко, Б.А.Сахаров, А.Г.Сеидов, П.П.Смолин, Г.Л.Стадников, Н.М.Страхов, Н.Я.Тихомирова, Н.А.Успенский, А.П.Феофилова, В.А.Франк-Каменецкий, В.Т.Фролов, С.С.Чекин, Ф.В.Чухров, М.С.Швецов, В.Д.Шутов и многие др.

В области нефтяной геологии глинистые породы изучались в связи с вопросами формирования нефтегазовых месторождений в осадочных бассейнах и оценкой роли глинистых покрывшек благодаря работам таких ученых как П.П. Авдусин, Т.Ф. Антонова, И.О. Брод, Ю.К. Бурлин, Н.Б. Вассоевич, В.В. Вебер, В.П. Гаврилов, И.М. Губкин, В.В. Еремеев, М.К. Калинин, Е.Е. Карнюшина, Т.Т. Клубова, А.И. Конюхов, А.Г. Коссовская, Д.Д. Котелтников, В.Н. Лазарева, В.Д. Ломтадзе, М.Ф. Мирчинк, Ю.В. Мухин, В.И. Осипов, Г.Э. Прозорович, Л.В. Пустовалов, В.Н. Соколов, Г.Л. Стадников, П.М. Тейлор, Г.И. Теодорович, М.М. Файер, Б.В. Филиппов, А.А. Ханин и др.

У этап (с 1991 г.- настоящее время) – современный период исследований глиен, отличаются следующие особенности:

1) **Междисциплинарный подход:** ученые из различных смежных областей – физики, химии, инженерной геологии, кристаллографии, литологии, геохимии, почвоведения и др. тесно сотрудничают друг с другом, обмениваясь научными достижениями. В настоящее время активно работает Российская группа по глинам и глинистым минералам (РГГ), которая продолжает традиции межведомственной Комиссии по

изучению глин существовавшей при Отделении геолого-географических наук АН ССР (год создания - 1957) и является коллективным членом Европейской ассоциации по изучению глин (ЕСГА) и Международной ассоциации по изучению глин (AIPEA). С 2013 г. председателем РГГ является В.В. Крупская.

2) *Многомасштабный подход* - попытка выявления взаимосвязи микро- и макростроения глинистых грунтов, исследование взаимосвязи микро- и мезоскопических свойств глин с макроскопическим поведением глинистых грунтов, проблема масштабного эффекта, которую все больше и больше учитывают, особенно в инженерно-геологических исследованиях и изысканиях.

3) *Активное исследование динамических свойств глинистых грунтов* - третья особенность современности. Эти исследования в большом масштабе проводятся на кафедре инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ под руководством профессора Е.А. Вознесенского.

4) *Исследование глин и глинистых минералов в тесной взаимосвязи с медицинскими и биологическими науками.* Активное исследование проблем, связанных с ролью глин в: происхождении жизни на Земле; в формировании структур биологических компонентов (белков, ферментов и т.п.) и биологической активности; в биолитогенезе, образовании биогенных глинистых минералов, биологическом выветривании; в формировании биотических свойств.

5) *Исследование роли глин и глинистых минералов в экологической геологии:* их роль в экосистемах в целом; роль в эколого-геологических системах - влияние глин (как литотопа) на эдафотоп, микробоценоз, фитоценоз, зооценоз; изучение глин в связи с решением различных экологических проблем (глины как защитный барьер и депонирующая среда, очистка глин от загрязнений и т.п.).

Дальнейшее исследование глин и глинистых минералов следует признать перспективным не только для геологов в целом, но и для других наук и научных направлений, особенно экологической геологии. Таким образом, наука о глинах - глиноведение, играет всё более важную роль как в фундаментальных геологических исследованиях, включая инженерную геологию, так и в разнообразных областях промышленных и прикладных технологий.

ГЛАУКНИТ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МИНЕРАЛ ДЛЯ АГРОХОЗЯЙСТВА

М.А. Рудмин^{1,2}

Глауконит это диоктаэдрический калийсодержащий филлосилликат (McRae, 1972; Odin and Matter, 1981; Drits, 1997) широко распространённый среди древних прибрежно-морских отложений. За счет повышенного содержания K_2O (до 8–9%), отличительных ионно-обменных свойств и сорбционной способности он может служить нетрадиционным сырьём для производства удобрений. Минерал давно изучается и отчасти используется в качестве калийного удобрения. Почвы, которые содержат в себе глауконитовые породы, известны своей высокой плодородностью (McRae, 1972). Крупные месторождения известны в Бразилии, России, США, Австралии, Дании, Египте, Новой Зеландии, Украине, Индии и т. д. К примеру, в США в штатах Нью-Джерси, Делавэре и Мэриленде добываются глауконитовые зеленые пески, залегающие в средней части Приатлантической низменности, и используются для оплодотворения почв (Heckman and Tedrow, 2004). Другим примером являются глауконитовые пески из палеоценовых пластов Саламанка в Патагонии (Аргентина), которые изучались как минеральные удобрения, альтернативные калийным солям (Franzosi et al., 2014). В Иране глауконитовые пески с содержанием K_2O 2.2 % из Маравеха (северо-восток Ирана) изучаются как источник калия для сельскохозяйственных почв в течение длительного времени (Karimi et al., 2012). Сегодня активно разрабатываются глауконит-содержащие породы в Бразилии компанией VERDE Agritech.

Пользуясь широким распространением среди осадочных пород, глауконит России изучается уже на протяжении более 50 лет. Первыми отечественными исследователями, которые заложили фундаментальные основы классификации, номенклатуры, кристаллической структуры глауконитовых и закономерностей разнообразия глауконитовых минералов являются В.А. Дриц (Drits,

¹ *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, rudminma@gmail.com, rudminma@tpu.ru*

² *Тюменский государственный университет, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БИО), Научно-исследовательская лаборатория седиментологии и эволюции палеобиосферы*

1997) и И.В. Николаева (Николаева, 1977, 1981). Основной объем прикладных исследований глауконитовых пород как удобрений в России выполнялся на базе сырья верхнемеловых Каринского месторождения в Челябинской области и Белозерского месторождения в Саратовской области, а также нижнемелового Бондарского месторождения в Тамбовской области. Эксперименты с глауконитовыми породами производились для изучения возможностей их использования в качестве минерального удобрения, подкормки скота, сорбента и пр.

Накопленный на сегодня опыт прикладных исследований глауконита, позволяют рассматривать этот минерал в качестве перспективного сырья для создания удобрений по трём основным сценариям.

(1) Породы с высокой долей глауконита являются самостоятельным видом минеральных удобрений (Franzosi et al., 2014; Rudmin et al., 2019). В случае применения простейших технологий обогащений для подобных пород возможно получение минерального концентрата с повышенной эффективностью для агрохозяйства (Rudmin et al., 2017), в том числе с пролонгированным эффектом. Внесение в почву 30 и 60 кг/га глауконитового концентрата в модельных лабораторных экспериментах показывает стимулирующее воздействие на всхожесть, энергию прорастания, высоту и зеленую массу растений овса голозерного. При этом применение глауконита в дозе 90 кг/га обеспечивает 5-ти кратное увеличение содержания в почве аммонийного азота, а также способствует увеличению содержания обменного калия и магния. На основе полевых опытов было установлено, что в почвенных условиях при добавлении глауконита в течении вегетации пшеницы он претерпевает структурно-химические модификации - повышается степень извилистости микроагрегатов и изменяется содержание основных оксидов, главным образом снижается K_2O (в среднем на 2%). За один вегетационный период твердого сорта пшеницы глауконит расходует нутриент (калий) примерно на 25%. Также был зафиксирован положительный эффект на рост и развитие овса (*Avena sativa*) во второй посевной сезон после внесения в почву глауконитовой породы в концентрации 200 г/м², что эквивалентно 2 т/га (Rudmin et al., 2020a). В ходе двух сезонов по выращиванию пшеницы и овса в почвах закономерно увеличивается концентрации обменных форм нутриентов (K, P, аммония, Ca, Mg) и pH. pH почвы с глауконитом во

второй год увеличилось до 6.34 с 6.0 (год назад). Полученные результаты позволяют считать глауконит калийным минеральным удобрением пролонгированного действия.

(2) Глауконитовые породы могут выступать минеральным сырьём для получения традиционных удобрений в виде калийных солей (Shekhar et al., 2017; Rudmin et al., 2018) при помощи физико-химических технологий. Восстановление калия увеличивается до 65.2% после обжига образцов при 900 °С и выщелачивания при температуре 150 °С по сравнению с выщелачиванием калия без предварительного обжига (Rudmin et al., 2018). Однако, при температуре выщелачивания 100 °С выход калия составляет около 62% и эту температуру следует считать оптимальной, так как дальнейшее увеличение температуры способствует улетучиванию паров соляной кислоты. При этом было установлено что восстановление калия из структуры глауконита заметно увеличивается по мере увеличения концентрации кислот и температуры выщелачивания. Извлечение калия также возрастает с продолжительностью выщелачивания и незначительно с увеличением количества стадий и заметно увеличивается за счет изменения соотношения растворенного вещества и растворителя от 1:2 до 1:5. Результирующими продуктами, извлекаемыми в процессе обжига-выщелачивания, являются соли соответствующих кислот с незначительным количеством примесей Si и Al. Оптимальный выход калия 62-63% достигается одностадийным выщелачиванием при 100°C в течение 120 минут в соотношении 1:5 с предварительным обжигом при 900°C. Добавка в слабо кислую почву сульфата калия из глауконита в концентрации 0.3 т/га и глауконитолита 2 т/га способствует увеличению в первый посевной сезон урожайности зерна пшеницы на 20.2% и 18.4%, соответственно.

(3) Глауконит является полезным компонентом для создания так называемых «умных» удобрений (smart fertilizer) или удобрений с контролируемым действием (Rudmin et al., 2020b). К примеру, механическая активация смесей глауконит-мочевина в соотношении 2:3 позволила выявить систематическое изменение внутренней структуры минералов, интеркаляцию азота с начала активации, формирование азотного покрытия по мере увеличения времени работы мельниц (Rudmin et al., 2020b). Приготовленные композиты представляют собой минеральные вещества с тремя типами взаимодействия между азотом и глауконитом – интеркалированный, адсорбированный и адсорбированный. За счёт этого выделение азота

из активированных композитов происходит с различной скоростью и медленнее относительно традиционных карбамидных удобрений.

Результаты авторских исследований получены при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-213.2020.5), гранта РФФИ и ДНТ Индии (19-55-45002), гранта РНФ (17-77-10042).

Drits, V.A., 1997. Isomorphous Cation Distribution in Celadonites, Glauconites and Fe-illites Determined by Infrared, Mössbauer and EXAFS Spectroscopies. *Clay Minerals* 32, 153–179.

Franzosi, C., Castro, L.N., Celeda, A.M., 2014. Technical Evaluation of Glauconies as Alternative Potassium Fertilizer from the Salamanca Formation, Patagonia, Southwest Argentina. *Natural Resources Research* 23, 311–320. <https://doi.org/10.1007/s11053-014-9232-1>

Heckman, J.R., Tedrow, J.C.F., 2004. Greensand as a Soil Amendment. *Better Crops* 88, 16–17.

Karimi, E., Abdolzadeh, A., Sadeghipour, H.R., Aminei, A., 2012. The potential of glauconitic sandstone as a potassium fertilizer for olive plants. *Archives of Agronomy and Soil Science* 58, 983–993. <https://doi.org/10.1080/03650340.2011.557369>

McRae, S.G., 1972. Glauconite. *Earth-Science Reviews* 8, 397–440. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(72\)90063-3](https://doi.org/10.1016/0012-8252(72)90063-3)

Odin, G.S., Matter, A., 1981. De glauconiarum origine. *Sedimentology* 28, 611–641.

Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., 2020a. Evaluation of the Effects of the Application of Glauconitic Fertilizer on Oat Development: A Two-Year Field-Based Investigation. *Agronomy* 10, 872. <https://doi.org/10.3390/agronomy10060872>

Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., Shaldybin, M., 2019. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. *Applied Clay Science* 180, 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2019.105178>

Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., Makarov, B., Martemyanov, D., 2017. Economic potential of glauconitic rocks in Bakchar deposit (S-E Western Siberia) for alternate potash fertilizer. *Applied Clay Science* 150, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.035>

Rudmin, M., Banerjee, S., Yakich, T., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Buyakov, A., Soktoev, B., Ruban, A., 2020b. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glauconite and urea mixtures. *Applied Clay Science* 196, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775>

Rudmin, M., Oskina, Y., Banerjee, S., Mazurov, A., Soktoev, B., Shaldybin, M., 2018. Roasting-leaching experiments on glauconitic rocks of Bakchar ironstone deposit (Western Siberia) for evaluation their fertilizer potential. *Applied Clay Science* 162, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.033>

Shekhar, S., Mishra, D., Agrawal, A., Sahu, K.K., 2017. Physical and chemical characterization and recovery of potash fertilizer from glauconitic clay for agricultural application. *Applied Clay Science* 143, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.016>

Николаева, И.В., 1981. Минералогия и геохимия глауконита. СО РАН СССР, Новосибирск.

Николаева, И.В., 1977. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Наука, Новосибирск.

МАТЕРИАЛЫ
V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022

**СЕКЦИЯ С1: КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ,
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ**

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ БИТУМИНОЗНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАЖЕНОВСКОЙ СВИТЫ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

**Э.А. Вторушина¹, О.Г. Михалкина², М.Н. Вторушин³,
П.С. Чижов⁴**

Несмотря на то, что нефтематеринские отложения баженовской свиты (БС) изучают с конца 50-х годов прошлого века и рассматривают в качестве основного объекта разработки для добычи сланцевой нефти Западной Сибири, исследователи до сих пор так и не пришли к единому мнению в определении критериев типизации ее пород и, соответственно, характере и направленности постседиментационных процессов. Это связано в первую очередь с недостаточным количеством и качеством данных по минералого-вещественному составу отложений БС, что обусловлено сложностью применения стандартных подходов проведения исследований ввиду неоднородности, полиминеральности и обогащенности пород БС органическим веществом которое является одним из породообразующих компонентов (Калачева, 2016).

Целью исследования является разработка методического подхода к проведению рентгенофазового анализа образцов керна баженовской свиты, включая оценку соотношения глинистых минералов.

Исследования проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA.

В ходе экспериментов выбрана оптимальная схема пробоподготовки образцов кернавого материала для обзорного минералогического анализа. Показано, что дополнительное истирание на стержневой мельнице позволяет повысить разрешение в малоугловой области, а экстракция органическими растворителями нефтенасыщенных образцов не приводит к улучшению качества дифрактограмм.

Для отделения глинистых минералов от породообразующих при определении соотношения глинистых минералов проводили выделение

¹ АУ "Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана", Ханты-Мансийск, taximandella@mail.ru

² ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Московская область, o_mikhalkina@vniigaz.gazprom.ru

³ АУ "Научно-аналитический центр рационального недропользования им. В.И. Шпилемана", Ханты-Мансийск, taximandella@mail.ru

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, pavel.chizhov@gmail.com

фракций разной размерности. В ходе экспериментов было установлено, что для достоверной оценки соотношения всех глинистых минералов в образцах БС необходимо выделять фракцию <10 мкм, что позволяет исключить потерю данных за счет учета глинистых минералов с «крупным» размером частиц. Например, частицы каолинита, который имеет аутигенную природу, нередко достигают размера в 10 мкм.

В зависимости от литотипа пород были определены порядок и параметры уточнения элементарных ячеек минеральных фаз по методу Ритвельда с применением программного комплекса Siroquant, позволяющие получать корректные данные по содержанию минералов в образцах БС. Проанализированы и систематизированы ошибки уточнения, приводящие к недостоверным результатам. Для автоматизации процесса количественного фазового анализа было разработано программное обеспечение XRDServer, позволяющее проводить первичную обработку дифрактограмм без участия оператора по заранее созданным для каждого литотипа (на основе экспериментальным данным) файлам-шаблонам.

Предложенный методический подход был применен для анализа 312 образцов керна баженовской свиты из 8 скважин, расположенных на территории Красноленинской нефтегазоносной области. На основании полученных данных были проведены расчленение и корреляция разрезов, изучено распределение глинистых минералов по разрезам скважин.

Для оценки достоверности полученных данных проводилось постоянное сопоставление определенного минералогического состава с результатами рентгенофлуоресцентного анализа и описания шлифов. Дополнительно были проведены межлабораторные сличительные испытания с участием 5 лабораторий, согласно которым полученные результаты в программном обеспечении Siroquant и XRDServer признаны удовлетворительными.

Калачева, Д. Ю. Баженовская свита как нетрадиционный источник углеводородов. Наука и современность. 2016, с. 6-11.

СКАНИРУЮЩИЙ МИКРОАНАЛИЗ ГОДОВЫХ СЛОЕВ В «ЛЕНТОЧНЫХ ГЛИНАХ»

А.В. Дарьин¹, В.С. Новиков²

В российской литературе используется термин «ленточные глины», в англоязычной «varves» - отложения приледниковых озёр, состоящие из чередующихся слоев тонкозернистого песка и глины - продуктов осаждения ледниковой мути. Слоистость обусловлена неравномерным привнесом обломочного материала в разные сезоны года (песчанистые - летом, глинистые - зимой).

Наличие годовой слоистости позволяет создать независимую, основанную на подсчете годовых слоев возрастную модель накопления донных отложений. Детально исследуя отдельные датированные слои в интервале осадков последних десятилетий, можно сравнить элементный состав годовых слоев с инструментальными данными региональных метеонаблюдений и построить геохимическую модель годового цикла осадконакопления с установлением связи с погодно-климатическими параметрами внешней среды (Alexandrin et al., 2018). Однако, отдельные годовые слои, как правило, имеют толщину в несколько мм или менее, что осложняет их исследование.

Использование современных аналитических методов позволяет исследовать такие донные отложения с годовым, а иногда и сезонным разрешением, что открывает новые подходы в палеоклиматических исследованиях (Brauer, 2004).

Нами исследованы годовые слои в донных осадках озера Кучерлинское (Горный Алтай). КERN донных осадков был получен со льда с использованием ударной трубки в марте 2018 г. в самой глубокой части озера с глубины 45 м. В процессе получения керна особое внимание обращалось на сохранность границы вода-осадок, что позволяло в дальнейшем вести отсчет годовых слоев от года отбора. Пробоподготовка и микро-РФА исследование проводились по методике, описанной в (Дарьин и др., 2013).

Подсчет слоев для верхнего интервала (0-170 мм) проводился по фотографиям оптических шлифов в двух вариантах - в отраженном свете без увеличения (оптический сканер) и в проходящем свете в

¹ ИГМ СО РАН, Новосибирск, darin@ngs.ru

² ПбГУ, Санкт-Петербург, snovikov50@icloud.com

оптическом микроскопе с 2.5-кратным увеличением. Данные микро-РФА сканирования совмещались с фотографиями шлифов, что позволяло провести детальные исследования отдельных годовых слоев на интервале современного осадкообразования.

Выявлены геохимические индикаторы границ годовых слоев (Rb/Sr отношение) и установлена количественная связь элементного состава донных осадков и данных региональных инструментальных метеонаблюдений на интервале 1940–2018 гг.

Работа поддержана грантом РФФИ № 19–05–50046 (микромир).

Brauer A. Annually laminated lake sediments and their paleoclimatic relevance // Fischer H. et al. (Eds.). The Climate in Historical Times. Berlin: Springer, 2004. P. 109–127.

Alexandrin M., Dolgova E., Grachev A., Solomina O., Darin A., Kalugin I. Annual sedimentary record from lake Donguz-orun (central Caucasus) constrained by high resolution SR-XRF analysis and its potential for climate reconstructions // Frontiers in Earth Sci. 2018. V. 6. P. 158.

Дарьин А. В., Калугин И. А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 2.С. 204.

ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРОЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ ОСАДКОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

А.Б. Ермолинский¹, М.С. Чернов²

Ячеистое микростроение формируется в молодых глинистых нелигифицированных осадках и представляет из себя высокопористую структурированную среду (Осипов, Соколов, 2013).

Исследования по изучению морфологии строения глинистых осадков традиционно проводились при использовании метода электронной микроскопии. Однако, пробоподготовка к данному методу очень трудоемкая, и может привести к некоторой трансформации строения, которая может возникать ввиду высокой пористости среды и малой прочности контактов между глинистыми микроагрегатами.

В отличие от электронной микроскопии, при использовании метода рентгеновской компьютерной томографии не возникает необходимости подвергать глинистый осадок дополнительной пробоподготовке, и исследование может проводиться непосредственно на осадке в водной среде в емкости определенного размера, зависящего от необходимого разрешения съемки.

Нами проводилось исследование на осадке промышленного каолинита и монтмориллонита с массовой концентрацией глинистых частиц 5% относительно водной среды при 128х кратном увеличении съемки. В результате съемки были получены трехмерные изображения ячеистого микростроения, представленные на рис. 1.

Полученные трехмерные модели микростроения морфологически сравнимы с актуальными представлениями о ячеистом микростроении: так выделяются уплощенные микроагрегаты размерами 0,03–0,1 мм, контактирующие между собой по типу базискол (Осипов, Соколов, 2013). Между микроагрегатами присутствуют поры преимущественно изометричной формы, при этом структура изотропна, так на взаимно перпендикулярных сечениях не наблюдается какой-либо ориентировки микроагрегатов (Осипов, Соколов, 2013).

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва andrermolinskiy@mail.ru

² МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Применение количественного анализа пористости по трехмерной модели, полученной методом рентгеновской компьютерной томографии, дает заниженные значения относительно расчетных значений, что обуславливается разрешающей возможностью прибора, однако данный метод применим для анализа крупных межмикроагрегатных пор.

Таким образом установлена возможность исследования микростроения осадка глинистых частиц в суспензии методом рентгеновской компьютерной томографии. В результате можно получить наглядные изображения осадка, отображающие морфологию микроагрегатов и порового пространства, проводить количественный анализ строения при данной разрешающей способности, а также изучать изменения в осадке при изменении параметров среды.

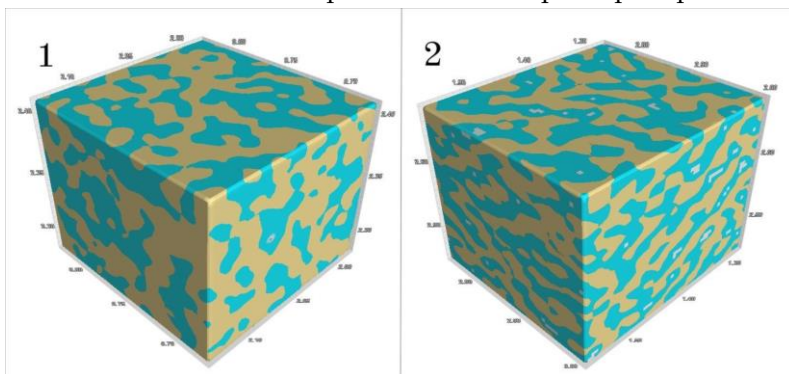


Рис. 1. Трехмерные изображения ячеистого микростроения: 1 – смектит; 2 - каолинит

Для исследования объемного строения образца использовался рентгеновский компьютерный микротомограф Yamato TDM-1000H-II (Япония), полученный в рамках реализации Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

В.И. Осипов, В.Н. Соколов. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств - М.: ГЕОС. 2013. - 578 с.

**МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
Rb-Sr ВОЗРАСТ ГЛАУКОНИТОВ ИЗ КЕМБРИЙСКИХ
ПЕСЧАНИКОВ ЛОНТОВАСКОГО ГОРИЗОНТА
(СКВ. КОБРИНСКАЯ -1, БЕЛАРУСЬ)**

**Т.С. Зайцева¹, О.Ф. Кузьменкова², А.Б. Кузнецов¹,
О.К. Каурова¹, Г.В. Константинова¹**

Проведено комплексное минералого-кристаллохимическое и изотопно-геохронологическое изучение глобулярных слоистых силикатов (ГСС) из кембрийских песчаников лонтоваского горизонта, отобранных из скважины Кобринская-1 (Беларусь) в интервале глубин 318–374 м.

Кристаллохимические формулы глауконитов рассчитывались по результатам микронзондового анализа на основе предположения о постоянном составе анионного каркаса $O_{10}(OH)_2$ на половину элементарной ячейки, с учетом соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , полученного методом мессбуэровской спектроскопии. Изученные глаукониты характеризуются довольно высоким содержанием межслоевых катионов (>7%), что свидетельствуют о высокой степени "зрелости" минерала. Содержания октаэдрических катионов (на формульную единицу, ф. е.) варьируют в пределах – Al (0.59–0.73), Fe^{3+} (0.87–0.93), Fe^{2+} (0.19–0.25), Mg (0.24–0.29), тетраэдрических катионов (ф.е.) – Si (3.64–3.73), Al (0.27–0.36). Заряд тетраэдрической сетки составляет 15.64–15.73 в.е., а заряд октаэдрической сетки – 5.47–5.58 в.е. Межслоевой заряд составляет 0.71–0.88 в.е., отношение $^{VI}Al/(^{VI}Fe^{3+}+^{VI}Al)$ варьирует от 0.40 до 0.46, и согласно международной классификации, предложенной IMA NC и APEA NC, эти ГСС по составу соответствуют глауконитам.

На основании данных о химическом составе ГСС и данных мессбуэровской и ИК-спектроскопии установлен характер катионного упорядочения в октаэдрической сетке ГСС по методике, описанной в работах Т.С. Зайцевой с соавторами (Зайцева и др., 2018). Установленный характер распределения катионов в изученных ГСС, а

¹ Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, г. Санкт-Петербург, z-t-s@mail.ru

² Филиал "Институт геологии" Республиканского унитарного предприятия «Научно-производственный центр по геологии», Минск, Беларусь

также химическая гетерогенность строения зерен позволяют предполагать, что ГСС из песчаников лонтоваского горизонта претерпели минералого-кристаллохимические и изотопно-геохимические изменения на постдиагенетической стадии преобразования пород свиты и непригодны для датирования стратиграфических последовательностей.

Изотопный Rb-Sr анализ глауконитов проведен в «триплетах», полученных по методике предварительного выщелачивания (Зайцева и др., 2018): 1) минеральная фракция, не подвергавшаяся лабораторному выщелачиванию, 2) кислотная вытяжка из фракции, обработанной раствором 1N HCl и 3) остаток от кислотного выщелачивания. Содержания Rb (158–173 мкг/г) и Sr (27–72 мкг/г) в исходной минеральной фракции попадают в область значений, характерных для группы слюдистых минералов. Выщелачивание глауконитов 1N раствором HCl приводит к удалению из минерала 2.3 % Rb, а доля выщелоченного Sr составляет 88–94%. Повышенные концентрации Sr в вытяжке (24–29 мкг/г) указывают на удаление легкоподвижного стронция, адсорбированного на поверхности зерен глауконита и/или входящего в состав микровключений несиликатных минералов. В координатах $87\text{Rb}/86\text{Sr} - 87\text{Sr}/86\text{Sr}$ линия, построенная по трем точкам необработанных фракций ГСС, а также двум точкам кислотных вытяжек и двум точкам остатков, полученным в результате обработки образцов 1N HCl, отвечает возрасту 411 ± 3 млн лет (СКВО=10.9), $R_i = 0.7094 \pm 0.0006$ (рис. 1). Разброс точек относительно аппроксимирующей линии превышает аналитическую погрешность, что подразумевает вероятность постдиагенетической миграции компонентов Rb-Sr системы в изученных минералах. На такую миграцию также указывает установленная при изучении зерен ГСС гетерогенность их химического состава. Таким образом, возрастные значения, полученные для ГСС лонтоваского горизонта, "омоложены" по сравнению с его стратиграфическим положением, отвечающим нижнему кембрию.

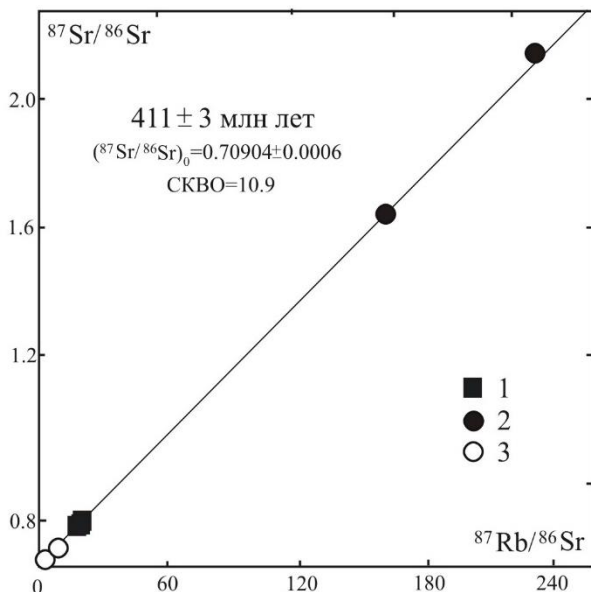


Рис. 1. Rb–Sr диаграмма глауконитов лонтоваского горизонта. 1 – образцы, не подвергавшийся лабораторному выщелачиванию; 2 – остаток от выщелачивания в 1N растворе HCl; 3 – кислотная вытяжка в 1N растворе HCl

Для нижезалегающих в разрезе этой скважины (751 м) базальтовых туфов волинской серии нижнего венда ранее также было установлено омоложение возраста до 451.1 ± 8.4 млн лет – 455.8 ± 8.3 млн лет по результатам K–Ar датирования алюмоседадонита (Środoń et al, 2019). Данные факты свидетельствуют об имевшем место на этой территории термальном событии каледонского возраста.

Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН № FMUW-2021-0003.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др. "Омоложденные" глобулярные слоистые силикаты в рифейских отложениях Оленекского поднятия Северной Сибири: кристаллохимическая идентификация и геологическое значение Rb–Sr и K–Ar датировок. Стратиграфия. Геологическая корреляция. 2018. № 5 ПРИЛОЖЕНИЕ, с. S3–S26.

Środoń J., Oksana Kuzmenkova O., Stanek J.J. et al. Hydrothermal alteration of the Ediacaran Volyn-Brest volcanics on the western margin of the East European Craton. Precambrian Research. № 325, 2019, p. 217 – 235.

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ 2D-РАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ВОДЫ НА ПОДЛОЖКЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА

А.А. Залуцкий¹

В реальном трехмерном мире всегда имеются поверхности, и мы практически живем между двумя (2D) и тремя (3D) измерениями. В фактическом поведении и свойствах тонких пленок и, особенно, в объектах природного происхождения должны присутствовать аспекты двумерной физики. При этом одна и та же пленка в зависимости от внешних условий может быть как двух- так и трехмерной, или даже иметь дробную размерность. Могут фиксироваться взаимные переходы (2D ↔ 3D), а также наблюдаться остатки или следы двумерной физики в чисто объемных, казалось бы, на первый взгляд телах.

Цель настоящего доклада – продемонстрировать специально созданный на базе зондовой мессбауэровской спектроскопии (МС) подход, потенциально способный на качественном уровне с использованием экспериментальных данных диагностировать физику двух измерений в тонких монопленках воды, адсорбированных в монтмориллоните.

Резюмируя фактический материал, нами были получены следующие основные результаты:

1. Выполнены количественные оценки толщины, плотности, вязкости для квазижидкого слоя (КЖС) воды и набор ряда упругих параметров (модуль сдвига, коэффициент Пуассона, параметр Грюнайзена) для двумерного гексагонального льда. Впервые на основании полученных упругих характеристик установлено, что 2D – лед ведет себя как ауксетик (Залуцкий, 2020), и такое поведение может служить отправной точкой для дальнейшего построения модельного объяснения механизма возникновения природных нанотрубок.

2. Научно-технический отбор мессбауэровских зондов позволил нам наряду с фиксацией квантовых точек ($h\Omega k l \approx kTm$) поведения воды определить возможные сценарии процессов плавления 2D-льда (рис. 1, а). Согласно таковому система плавится посредством двух непрерывных переходов Березинского – Костерлица – Таулеса с наличием в ней промежуточной гексатической фазы, характеризующейся

¹ ЯГТУ, Ярославль, zalutskii@mail.ru

квазидальним ориентационным порядком. При этом первый непрерывный переход обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом (СФП), а причина второго перехода носит квантовый характер и требует дополнительных модельных исследований в этом направлении. Альтернативной возможностью для объяснения могут служить параллельно зафиксированные резкие изменения мессбауэровских параметров ($f' \approx S(T)$, $\Delta = 2\epsilon$) для зонда Fe^{2+} вблизи температуры 250 К, которые обязаны образованию или деструкции сегнетоэлектрического льда «0». В пользу сказанного говорит оценка величин плотности льда и фрактальной размерности КЖС, которые можно рассматривать как продукты «деятельности» СФП. Поэтому наши экспериментальные данные подтверждают образование сегнетоэлектрического льда «0» в глинистых средах, что ранее теоретически предсказано было только с помощью компьютерного моделирования свойств переохлажденной воды при температурах ниже 250 К. При этом была установлена другая метастабильная форма льда (предположительно лед «i»). Таким образом, разработанный подход открывает новые возможности изучения наряду с классическими видами «объемного» льда (Ic, Ih, и т.п.) его особый тип, который представляет собой метастабильные формы льда низкой плотности. Подобные льды широко реализуются в двумерных системах, не исключая при этом и внеземное происхождение.

3. Экспериментальные данные по применению методики МС для исследования стохастических процессов (СП) или динамического хаоса (ДХ) практически отсутствуют. Поэтому нами была реализована попытка изучения СП в модельной системе «замороженный раствор-монтмориллонит». Возможные области шума, реализуемые в изучаемой системе, были диагностированы методом МС (рис. 1, б). Дополнительно установлено, что структура поверхностного льда удовлетворительно описывалась в рамках фрактальной геометрии и с уменьшением толщины слоя зарегистрирован переход «Губка Менгера» → «Пыль Канторова». Здесь существенно то, что наиболее наглядно фликкер-шум (или $1/f$ шум) проявляет себя в тех слоях замороженной жидкости, которые по своей «структуре» соответствуют «Пыли Канторова».

4. Новый подход позволяет существенно расширить методические возможности МС применительно к природным глинам, в частности, для подтверждения модельных представлений, используемых для объяснения процессов набухания монтмориллонита. Так на заре становления МС была экспериментально зафиксирована

трансформация спектров (Эйриш и Двореченская, 1978), послужившая в дальнейшем авторам работы (Федорин и Храмченков, 2010) разработать на качественном уровне «веерный» механизм набухания глин. При этом особо отметим, что наши экспериментальные данные (диффузионные коэффициенты, параметры СП или ДХ) не только снимают дискуссионные моменты, но удовлетворительно подтверждают адекватность предлагаемой теоретической модели.

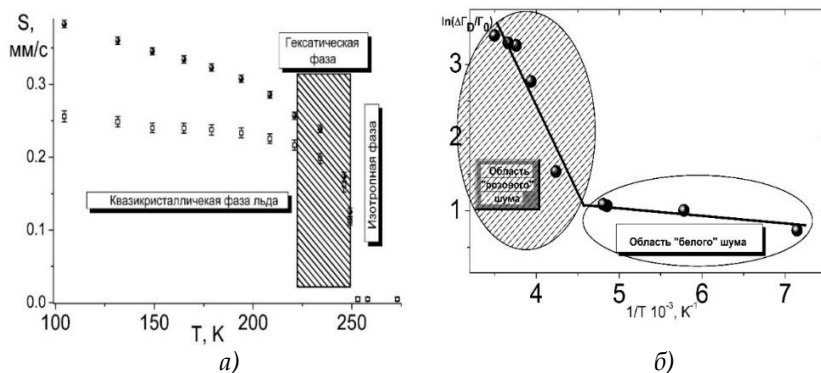


Рис. 1. Сценарий плавления 2D-льда, базирующийся на температурном поведении вероятности эффекта Мессбауэра ($f^* \propto S$): а - схема возможных областей шума в системе «замороженный раствор-монтмориллонит» и базирующаяся на температурном поведении мессбауэровского параметра $\Delta\Gamma(T)$, б - точка перегиба ($T \approx 220$ К) является пограничной между областью «белого» и «розового» шума

Залуцкий А.А. Зондовая мессбауэровская диагностика свойств квазиджидкого слоя воды на алюмосиликатной поверхности природного происхождения. Кристаллография. 2020. Т. 65. № 3. С. 384-389.

Федорин Р.П., Храмченков М.Г. Набухание глин и фильтрация растворов в глинах. Ученые записки Казанского государственного университета. Естественные науки. 2010. Том 152. Вып. 1. С. 235-243.

Эйриш М.В., Двореченская А.А. Эффект уменьшения γ -резонансного поглощения ^{57}Fe в монтмориллонитах при увеличении степени гидратации глины. Колл. журнал. 1978. №4. С.806-809.

ПРИМЕНЕНИЕ EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ФОРМ U(VI) ПРИ СОРБЦИИ НА ГЛИНАХ КАТЧ И МХ-80

**А.Д. Крот¹, И.Э. Власова¹, А.С. Семенова¹, А.К. Кадакина¹,
А.Ю. Романчук¹**

В настоящее время одной из актуальных проблем ядерной промышленности является загрязнение окружающей среды радионуклидами, в частности соединениями урана. Для контроля и предотвращения его миграции в окружающей среде необходимо понимание физико-химических форм U, образующихся в тех или иных геохимических условиях. Глинистые материалы широко распространены в природе, во многих системах являются основным компонентом грунтов или почв. Кроме того, благодаря своим сорбционным свойствам и низкой водопроницаемости, глины являются перспективным материалом для барьерных систем. Поэтому в рамках глобальной задачи установления физико-химических форм урана в различных геохимических условиях важным аспектом является изучение взаимодействия техногенного урана с глинами.

Существует множество подходов к определению форм урана в природных и модельных объектах. Высокая селективность по отношению к изучаемому элементу и низкие пределы обнаружения делают спектроскопию рентгеновского поглощения (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy) одним из мощнейших инструментов для изучения сорбированных комплексов урана на глинах. Этот метод позволяет определять окислительное состояние и параметры локального окружения урана: координационные числа (КЧ), расстояния до ближайших атомов, и таким образом предполагать структуру комплексов урана в изучаемых системах.

В рамках данной работы методом спектроскопии рентгеновского поглощения было изучено локальное окружение урана в сорбированных комплексах на глинах Катч и МХ-80. Для исключения образования собственной фазы и искажения за счет этого полученных параметров, все эксперименты проводились при общей концентрации урана 10^{-5} М. Глины месторождения Катч (Индия) отличаются высоким содержанием оксидов Fe. Для отдельной оценки влияния глинистых минералов и оксидов железа на физико-химические формы урана, анализировались образцы исходной и очищенной глины Катч. EXAFS-спектры и Фурье-

¹ *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, anna.d.krot@gmail.com*

преобразования вместе с результатами их обработки приведены на рисунке 1.

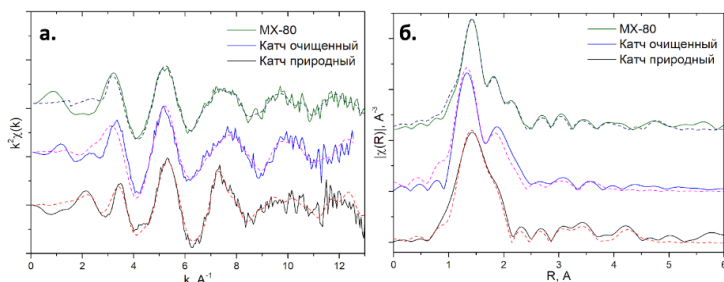


Рис. 1. (а) Спектры рентгеновского поглощения образцов сорбции урана на глинах на L_{III} крае U. (б) Их Фурье-преобразования. Прерывистые линии соответствуют результатам обработки спектров

Было показано, что:

В глинах Катч, как в природных, так и в очищенных образцах, при pH 5 уран преимущественно присутствует в виде комплексов UO_2^{2+} с силанольными/алюминольными группами на поверхности глинистых минералов - атомы Si/Al на расстояниях ~ 3.4 и 3.7 Å с КЧ около 1 характерны для монодентатного связывания. В глине MX-80 при pH 5 уран (UO_2^{2+}) присутствует в виде поверхностных комплексов иного состава - атомы Si/Al в этом случае на расстояниях ~ 3.2 и 3.4 Å, что соответствует бидентатному связыванию с Si-тетраэдрами и Al-октаэдрами, соответственно.

Несмотря на то, что общая концентрация U в экспериментах исключала образование собственной фазы, в образцах сорбции на глинах Катч и MX-80 в локальном окружении урана присутствуют соседние атомы U на расстояниях ~ 4.5 Å, происходит преконцентрирование UO_2^{2+} на поверхности сорбента. В образце сорбции на очищенной глине Катч такого эффекта не наблюдается вследствие увеличения удельной площади поверхности при обработке. Минералы Fe, присутствующие в природном образце глины Катч, не оказывают значительного влияния на сорбцию UO_2^{2+} . Этот вывод подтверждается результатами изучения сорбции лабораторными методами.

Понимание физико-химических форм урана при сорбции на глинистых материалах является важным шагом на пути к пониманию миграционного поведения U в условиях окружающей среды.

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-73-20051.

СТРОЕНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА КАК КЛЮЧ К ОЦЕНКЕ СТАБИЛЬНОСТИ БЕНТОНИТОВ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

**В.В. Крупская^{1,2}, С.В. Закусин^{1,2}, О.В. Закузина¹,
И.А. Морозов¹, Т.А. Королева¹**

Бентонитовые (монтмориллонитовые) глины широко используются в различных отраслях народного хозяйства, в том числе в качестве инженерных барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов различной степени активности благодаря особым сорбционным и гидроизоляционным свойствам. В подобных случаях глины могут испытывать различное воздействие, которое в длительной перспективе может привести к потенциальному преобразованию состава и свойств глинистых материалов и, как следствие, к изменению изоляционных свойств барьеров безопасности. Выявление структурных критериев, контролирующих преобразование глинистых минералов при изменении физико-химических условий среды, является важной фундаментальной и прикладной задачей. В основу данной работы легли натурные эксперименты по воздействию растворов неорганических кислот и оснований при комнатной и повышенной температуре. В качестве объектов исследования были использованы различные бентонитовые глины с высоким содержанием монтмориллонита (более 70-75%).

Проведенные исследования комплексом методов позволили смоделировать механизмы структурных преобразований монтмориллонита при термохимическом воздействии, которые выражаются в вымывании катионов из межслоевых позиций, частичном протонировании межслоя, вымывании катионов из октаэдрических и тетраэдрических позиций, частичном разрушении структуры слоя 2:1. Было выявлено, что монтмориллониты с преобладанием цис-вакантных октаэдров будут проявлять более высокую устойчивость к термохимическому воздействию, по сравнению с транс-вакантными. Ранее исследователями обычно фиксировалась зависимость интенсивности модификации и химического состава: с увеличением доли изоморфного Fe и в меньшей степени Mg возрастала скорость модификации структуры в связи с

¹ ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

² МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

относительно более быстрым выбыванием указанных катионов из октаэдрических позиций. Зависимости между ориентацией октаэдрических вакансий по цис- и транс-мотиву и скоростью модификации структуры не отмечалось ранее в опубликованной литературе. Полученный в ходе проекта результат об определяющем влиянии ориентации октаэдрических вакансий по цис- и транс-мотиву является принципиально новым и может быть использован в дальнейших исследованиях по моделированию поведения бентонитовых глин при термохимическом воздействии любого рода.

Результаты исследований могут быть использованы при моделировании преобразовании структуры монтмориллонита и стабильности свойств бентонитовых барьеров. Экспериментальные исследования частично выполнены на оборудовании, приобретенном за счет Программы развития МГУ (рентгеновский дифрактометр Ultima-IV, Rigaku).

Работы выполнены при частичной поддержке госбюджетной темы ИГЕМ РАН.

ИЗОСТРУКТУРНЫЕ АНАЛОГИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В СЛОИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КРИСТАЛЛАХ

М.Г. Кязумов¹, С.М. Рзаева¹, Л.В. Рустамова¹

Многие многокомпонентные слоистые полупроводники имеют следующие типы структурных единиц (пакетов, слоев): $TO\bar{T}P$, $TO\bar{T}P$, $TOO\bar{T}P$, $TOO\bar{T}P$, $OO\bar{P}_1TO\bar{T}P_1$ и $OO\bar{P}_1TO\bar{T}P_2TO\bar{T}P_1$, где T и \bar{T} – обратно ориентированные тетраэдры, O – октаэдры, P , P_1 и P_2 – пустой и частично заполненные (менее чем на 1/3) межпакетные слои, соответственно.

Структуры слоистых полупроводниковых кристаллов $ZnIn_2S_4$, $CdInAlS_4$, $MnIn_2Se_4$, $CoInGaS_4$, $MnInGaS_4$, $FeCr_{0.8}Ga_{1.2}S_4$, $MgAl_2Se_4$, $MgIn_2Se_4$, $MgAl_2S_4$, $MnGa_{1.6}Te_{0.4}S_4$, $MnGa_{1.6}Sc_{0.4}S_4$, $NiGa_2S_4$, $\alpha-FeGa_2S_4$, $CdInGaS_4$, $CdInAlS_4$, $(Fe, Ga, In)_2S_3$, $Fe_{0.5}Ga_{0.5}InS_3$, $(1-x)NiIn_2S_4-xNiIn_2Se_4$ ($0.5 < x < 0.7$) и другие формируются из пакетов типа $TO\bar{T}P$. Структуры кристаллов $Zn_2In_2S_5$, $Zn_{1.25}In_2.5S_3Se_2$, $Cd_{0.5}Ga_2InS_5$, $Hg_{0.8}Ga_{1.6}In_{1.2}S_5$, $CuIn_5S_4Se_4$, $CuIn_5S_2Se_6$, $AgGa_3In_2S_8$, $CuGa_xIn_{1.67-x}S_3$ ($0.5 < x < 0.85$), $Cu_{0.5}Ga_xIn_{1.67-x}S_3$ ($0.5 < x < 0.85$), $Ga_{0.5}Fe_{1.5}S_{2.8}$, $GaInS_3(b, III)$ и другие формируются из пакетов типа $TO\bar{T}P$. Структуры кристаллов $Fe_2Ga_2S_5$, $Mn_2In_2S_2.5Se_2.5$, $Mn_2In_2Se_5$, $Mg_2Al_2Se_5$ и другие – из пакетов типа $TOO\bar{T}P$. Структуры кристаллов $Zn_3In_2S_6$, $ZnIn_2Se_4$, $GaInS_3$, $Cu_{0.5}Ga_{0.33}In_{1.5}S_{2.5}Se_{0.5}$ и другие – из пакетов типа $TOO\bar{T}P$. Структуры кристаллов $Ga_{1.3}In_{3.4}S_7$ и $GaInS_3(c.I)$ – из пакетов типа $OO\bar{P}_1TO\bar{T}P_1$ и структура кристалла $Ga_{0.5}In_{1.5}S_3$ – из пакетов $OO\bar{P}_1TO\bar{T}P_2TO\bar{T}P_1$.

В отличие от слоистых минералов подструктуры (сверхструктуры) слоистых полупроводниковых кристаллов очень разнообразны. В некоторых случаях в каждом T и O слоях образуются разные подструктуры. На рис.1а показана электронограмма, на которой разные точечные сетки, относящиеся к разным свехрешеткам, для ясности читателя раскрашены разными цветами. Рефлексы с белыми цветами относятся к основной решетке с параметром $a=3,82\text{\AA}$, $c=63,41\text{\AA}$, рефлексы с красными цветами относятся к свехрешетке с параметром $A_1=2a$, а рефлексы с желтыми и зелеными цветами относятся к свехрешеткам с параметрами $A_{2,3}=\sqrt{7}a$. Векторы A_2 и A_3 повернуты

¹ Институт Физики НАН Азербайджана, Аз-1143, пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, Азербайджан e-mail: elmira@physics.ab.az, e-mail: rzaevasitare@gmail.com.

друг относительно друга на угол 22° . Сверхрешетка с параметром A_1 образована на O_1 слоях, а сверхрешетки с параметрами A_2 и A_3 образованы, соответственно, на O_2 и O_3 слоях (рис.1б).

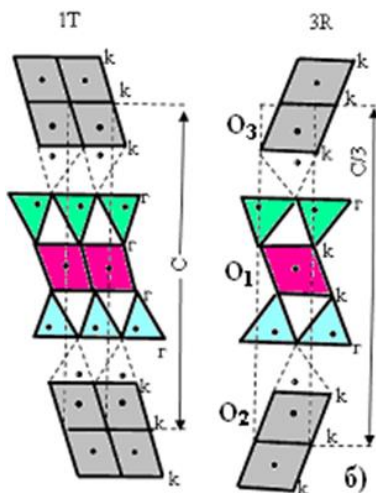


Рис. 1. а) Электронограмма от $Ga_{0.5}In_{1.5}S_3$ ($hk0$ плоскость обратной решетки), б) Проекция кристаллической структуры политипных модификаций 1Т и 3R на плоскость $(11\bar{2}0)$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ДЕФЕКТНОСТИ КАОЛИНИТОВ МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ ИК СПЕКТРОВ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ОН-ГРУПП

Б.А. Сахаров¹, Б.Б. Звягина¹, Д.М. Коршунов², В.А. Дриц¹

Характерной особенностью природных каолинитов является наличие в их структуре разнообразных дефектов. Выяснилось, что основной тип нарушений в этих минералах связан с дефектами упаковки из-за неупорядоченного чередования энантиоморфных слоев, имеющих разные векторы межслоевых смещений. Кроме того, каолинитовые кристаллы в образцах разделяются на два типа: высокоупорядоченные, НОК (high ordered kaolinite), в структуре которых либо очень мало дефектов упаковки, либо нет вообще, и низкоупорядоченные, ЛОК (low ordered kaolinite), структура которых содержит большое число таких дефектов. В работе (Drits et al., 2021) было показано, что содержание НОК фазы, установленное методом моделирования рентгеновских дифракционных картин для коллекции мономинеральных каолинитов из 18 образцов, связано линейным образом с отношениями параметров полос поглощения $FWHM(v_4)/FWHM(v_1)$, $FWHM(v_2)/FWHM(v_3)$ и $A(v_2)/(A(v_2) + A(v_3))$ для ИК спектров, зарегистрированных в области валентных колебаний ОН-групп:

$$\text{НОК (\%)} = 42,1 FWHM(v_4)/FWHM(v_1) - 66.78; R^2 = 0.979,$$

$$\text{НОК (\%)} = 72,92 FWHM(v_2)/FWHM(v_3) - 142.36; R^2 = 0.974,$$

$$\text{НОК (\%)} = - 192.05 A(v_2)/(A(v_2) + A(v_3)) + 174.62, R^2 = 0.920,$$

где $v_1 \sim 3697 \text{ см}^{-1}$, $v_2 \sim 3670 \text{ см}^{-1}$, $v_3 \sim 3652 \text{ см}^{-1}$, $v_4 \sim 3620 \text{ см}^{-1}$; $FWHM(v)$ - полная ширина максимума на половине высоты; $A(v)$ - интегральная интенсивность полосы v ; R^2 - величина достоверности аппроксимации. Параметры полос поглощения были получены методом разложения ИК спектров на индивидуальные максимумы при аппроксимации их функцией Лоренца в программе Fityk (Wojdyr, 2010).

Чтобы использовать эти уравнения для расчета содержаний НОК (%) в каолинитовых образцах нужны критерии для правильного вычитания фоновой линии из экспериментального ИК спектра.

¹ Геологический институт РАН, Москва, sakharovba@gmail.com

² МГУ им М. В. Ломоносова, Москва

Поэтому эти уравнения были преобразованы так, чтобы исключить значения НОК, то есть:

$$A(v_2)/(A(v_2) + A(v_3)) = - 0.2177 \text{ FWHM}(v_4)/\text{FWHM}(v_1) + 1.2474; R^2 = 0.913,$$

$$\text{FWHM}(v_2)/\text{FWHM}(v_3) = - 0.5804 \text{ FWHM}(v_4)/\text{FWHM}(v_1) + 2.8696; R^2 = 0.943,$$

$$\text{FWHM}(v_2)/\text{FWHM}(v_3) = 2.636 A(v_2)/(A(v_2) + A(v_3)) - 0.4437; R^2 = 0.947.$$

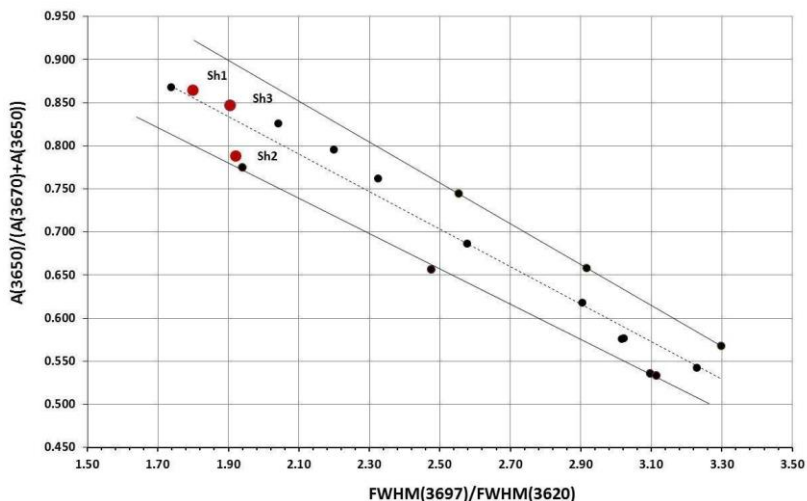


Рис. 1. Зависимость отношения интегральных интенсивностей для полос v_2 и v_3 от отношения ширин полос v_4 и v_1 . Черные кружки соответствуют исходным образцам каолинитов (Drits et al., 2021), красные – исследованным образцам Sh1, Sh2, Sh3

Поскольку исходные точки на графиках, по которым были получены эти тренды, имели определенный разброс значений, то этот разброс использовался нами для установления пределов вариации отношений $\text{FWHM}(v_4)/\text{FWHM}(v_1)$, $\text{FWHM}(v_2)/\text{FWHM}(v_3)$ и $A(v_2)/(A(v_2) + A(v_3))$. Процедура поиска линии фона состояла в подборе методом проб и ошибок небольшого превышения фона по отношению к прямой фоновой линии в точке 3660 см^{-1} с помощью программы Fityk. Критерием правильного выбора фона служило попадание значений экспериментальных точек для исследуемых образцов на всех трех графиках в пределы вариаций соответствующих отношений. Тогда

ошибки в определении значений НОК(%) не должны составлять более 5%. С помощью разработанной методики были определены значения НОК для образцов каолинита Шулеповского месторождения. В качестве примера три каолинита, отобранные из разных линз (обр. Sh1 – нижняя; обр. Sh2 – средняя; обр. Sh3 – верхняя), показали средние значения содержания НОК фазы, равные 9.5%, 17.3% и 13.6% соответственно, установленные по трем графикам. На рис.1 показан один из таких графиков. Значения НОК для этих образцов, установленные методом моделирования дифракционных картин, равны 10%, 15% и 13%, соответственно. По сравнению с методом моделирования рентгеновских дифракционных картин разработанная методика определения степени дефектности каолинитов с использованием данных ИК спектроскопии является значительно более простой и доступной.

Работа выполнена в рамках государственного плана научно-исследовательских работ № 0135-2019-0068.

Drits V.A., Zviagina B.B., Sakharov B.A., Dorzhieva O.V., Savichev A.T.. New insight into the relationships between structural and FTIR spectroscopic features of kaolinites. *Clays and Clay Minerals*. 2021. 69, 366–388.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *Journal of Applied Crystallography*. 2010. 43, 1126-1128.

ИНФРАКРАСНЫЙ СПЕКТР ЛИЗАРДИТА ВЕРХНЕМЕЛОВЫХ ПИКРИТОВ ХРЕБТА ТУМРОК (ЦЕНТРАЛЬНАЯ КАМЧАТКА)

**А.В. Сергеева¹, М.А. Назарова¹, А.В. Кутырев¹,
В.С. Каменецкий¹**

Работа посвящена исследованию инфракрасного спектра лизардитового образца верхнемеловых островодужных пикритов, локализованных в пределах северного окончания хребта Тумрок (Камчатка). Пикриты представляют собой результат механического накопления порфириновых вкрапленников высокомагнезиального оливина из базальтовой магмы шошонитовой (высоко-калиевой) серии (Kamenetsky et al., 1995). В дальнейшем породы были изменены в различной степени: часть пород серпентинизирована почти полностью, но большинство образцов содержит реликты неизменённого оливина и вулканическое стекло. Серпентиновые и хлоритовые минералы образуются в условиях восстановительного потенциала и щелочных сред, низкого содержания кремнезема, но высокого – железа и магния, поэтому минералы группы могут использоваться в качестве индикаторов, указывающих на физико-химические условия.

Лизардит имеет идеальную формулу $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, пространственную группу $P31m$, фактор-группу C_{3v} . Локальная симметрия металлоксислородных октаэдров плоскостная C_s , а кремнекислородные тетраэдры имеют чисто вращательную симметрию C_3 . Понижение симметрии приводит к расщеплению вырожденных колебаний полиэдров.

Образцы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) образец содержит лизардит, диопсид, форстерит, хромит.

Инфракрасный спектр представлен на рисунке 2. В области $4000-3000\text{ см}^{-1}$ расположены частоты колебаний воды и ОН-групп. Разложение острого высокочастотного пика обнаруживает две компоненты с частотами 3695 и 3665 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям ОН-групп. Широкие полосы с максимумами 3600 , $3480-3400$, 3202 см^{-1} , отвечают, по всей видимости, колебаниям

¹ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, E-mail: anastavalers@gmail.com

сорбированной воды. Спектрально можно различить два состояния H_2O , часть подобна жидкой воде, с частотами $3480 - 3400 (v_1)$ и $3600 \text{ см}^{-1} (v_3)$, а другая часть подобна воде в структуре льда, и имеет частоты при $3480 - 3400 (v_1)$, $3202 \text{ см}^{-1} (v_3)$. Широкая интенсивная полоса с максимумом 3487 см^{-1} отвечает наложению колебаний v_1 для молекул воды обоих типов.

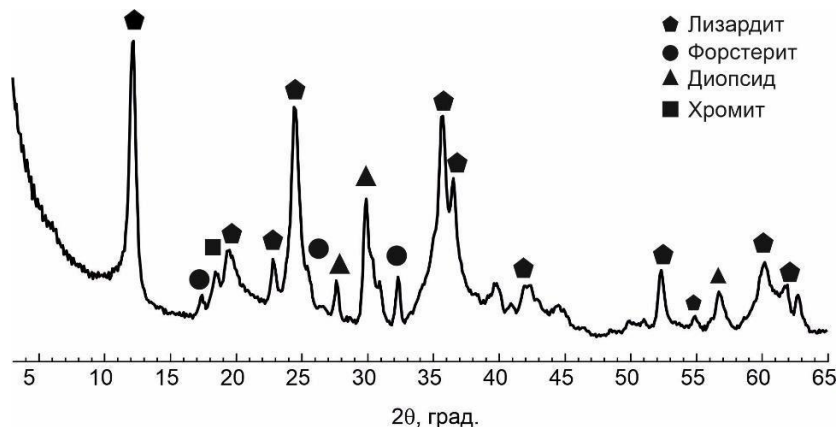


Рис. 1. Фазовый состав лизардитовых образцов верхнемеловых пикритов хребта Тумрок

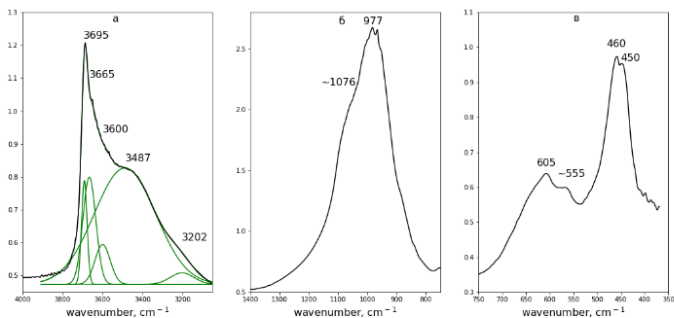


Рис. 2. Разложение инфракрасного спектра лизардита в области поглощения молекул воды (а), в области основной полосы поглощения силикатных групп (б), вид спектра в области деформационных колебаний металлокислородных октаэдров и силикатных тетраэдров (в)

В области $900-1250 \text{ см}^{-1}$ расположены полосы v_1 и v_3 тетраэдрических фрагментов $[SiO_4]$, а также обертоны либрационных

колебаний воды. Полоса 977 см^{-1} отвечает полносимметричному колебанию ν_1 [SiO_4], а 1076 см^{-1} – ν_3 [SiO_4]. Около $620\text{--}605\text{ см}^{-1}$ расположены деформационные колебания фрагмента Mg_3OH , а около 450 см^{-1} фиксируется наложение колебаний $\text{Mg}\text{--OH}$ и $\text{Si}\text{--O}$ (Gates et. al., 2017; Bishop J., 2002).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-17-00122.

Kamenetsky V.S., Sobolev A.V., Joron J.L. Semet M.P. Petrology and geochemistry of cretaceous ultramafic volcanics from Eastern Kamchatka. Journal of Petrology. 1995. V. 36. p 637–662.

Gates W., Klopogge J.T., Madejova J., Bergaya F. Infrared and Raman spectroscopies of clay minerals. Elsevier. 2017.

Bishop J., Murad E., Dyar M. D. The influence of octahedral and tetrahedral cation substitution on the structure of smectites and serpentines as observed through infrared spectroscopy. Clay Minerals. 2002. V. 37. №. 4. p. 617–628.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ 10 Å ФАЗЫ, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, МЕТОДОМ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Е.В. Тарарушкин^{1,2}, А.Г. Калиничев³

10 Å фаза, $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, является важным представителем семейства высокобарических водосодержащих магнезиальных силикатов (DHMS), ответственных за транспорт воды в мантии Земли в зонах субдукции (Ращенко, 2015). Структуру 10 Å фазы можно представить как триоктаэдрические Т-О-Т слои талька с некоторым количеством молекул H_2O в межслоевом пространстве. Такая модель уже успешно исследовалась ранее методами молекулярной динамики (Wang et al., 2004). Однако новые эксперименты показывают, что тетраэдрические силикатные слои реальной 10 Å фазы содержат в своей структуре замещения гидрогранатового типа в количестве до 10% от атомов кремния (Welch et al., 2006). Силанольные группы этих структурных дефектов могут создавать сильные водородные связи с молекулами H_2O в межслоевом пространстве, что, в свою очередь, несколько меняет свойства дефектной 10 Å фазы по сравнению с идеальной моделью на основе структуры гидрофобного талька.

Молекулярно-динамическое моделирование свойств дефектной 10 Å фазы и сравнение ее свойств с предыдущей идеальной моделью выполнялось с помощью новой версии силового поля ClayFF, которое позволяет моделировать глинистые и подобные им материалы в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными (Sygan et al., 2021). Были исследованы структурные и механические свойства дефектной и идеальной структур 10 Å фазы, а также их колебательные спектры. Сравнение результатов моделирования подтверждает, что модифицированная версия ClayFF предсказывает значительное увеличение времени жизни водородных связей между группами $-Si-O-H$ гидрогранатовых замещений и молекулами H_2O , что, в свою очередь, должно сказываться на предсказаниях скорости дегидратации этой фазы в зонах субдукции. В то же время, рассчитанные параметры кристаллической решетки 10 Å фазы

¹ НИУ ВШЭ, г. Москва, etatarushkin@hse.ru

² Российский университет транспорта, г. Москва

³ Institut Mines-Télécom Atlantique, Nantes, France, kalinich@subatech.in2p3.fr

остались практически неизменными между идеальной и дефектной структурами.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019-2021 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ (Kostenetskiy et al., 2021).

Ращенко С.В. $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (10 Å фаза) как резервуар H_2O в мантийных условиях: образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ*: дис. ... канд. геол.-минерал. наук: 25.00.05. – Новосибирск. 2015.

Wang, J.W., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J. Molecular modeling of the 10 Å phase at subduction zone conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2004. 222. p. 517-527.

Welch M.D., Pawley A.R., Ashbrook S.E., Mason H.E., Phillips B.L. Si vacancies in the 10-Å phase. *Amer. Mineral.* 2006. 91. p. 1707-1710.

Cygan R.T., Greathouse J.A., Kalinichev A. G. Advances in ClayFF molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces. *J. Phys. Chem. C.* 2021. 121. p. 17573-17589.

Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I. HPC resources of the Higher School of Economics. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. 1740. 012050.

СЛОИСТЫЙ ТИТАНОСИЛИКАТ АМ-4 - НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КАТАЛИЗА

**М.Н. Тимофеева¹, Г.О. Калашникова², В.Н. Панченко¹,
А.И. Николаев²**

Титаносиликаты – относительно новый класс силикатов. Особое место среди них занимают титаносиликаты слоистой структуры, которые являются новой ступенью развития пористых титаносиликатов, содержащие пяти- и/или шестикоординированный Ti (IV). Минералы, содержащие природные титаносиликаты встречаются в Хибинском щелочном массиве, расположенном на западе Кольского полуострова. Некоторые из них уже получены синтетическим методом, например, каркасный титаносиликат (АМ-4), синтетический Na-аналог минералов семейства линтисита. АМ-4 представляет собой структуру, состоящую из двумерных титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, объединенных в единый каркас сшивающими катионами Na, с образованием широких каналов, занятых внекаркасными катионами Na и молекулами воды. Уже показано, что АМ-4 может быть использован в качестве адсорбента радионуклидов благодаря своим обменным свойствам. Мы изучили возможность применения АМ-4 в качестве катализатора. Основное внимание было обращено на влияние кислотной активации на его физико-химические и каталитические свойства.

Изменение химического состава и структурных свойств АМ-4 в результате его обработки 0.0625-0.5М HNO₃ было изучено комплексом физико-химических методов. Показано, что обработка АМ-4 азотной кислотой приводит к изменению химического состава вследствие замещения ионов натрия на протоны. Морфология частиц розетоподобной формы пластинчатой структуры (рис. 1) сильно не изменяется, однако, распределение частиц по размерам становится неоднородным. Толщина пакетов уменьшается, а пространства между ними несколько увеличивается. Все эти изменения сопровождаются уменьшением параметров элементарной ячейки, а также ростом площади удельной поверхности и общего объема пор.

¹ ИК СОРАН, г. Новосибирск, timofeeva@catalysis.ru

² Центр материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Анатумы

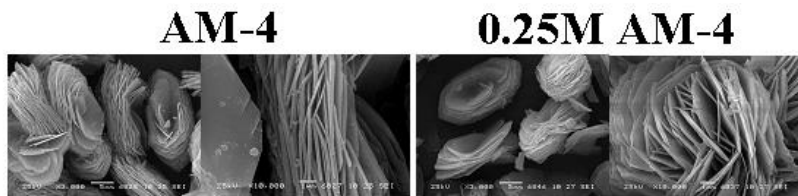


Рис. 1. Снимки AM-4 до и после обработки 0.25M азотной кислотой, полученные методом растровой электронной спектроскопии

Результатом модифицирования AM-4 кислотой являются не только изменение химического состава и текстурных свойств, но изменение природы активных центров. Согласно данным ИК-спектроскопии с использованием CDCl_3 в качестве молекулы зонда, сила основных центров в AM-4 в единицах протонного сродства (РА) равна 1019 кДж/моль. Модифицирование AM-4 0.25 моль/л азотной кислотой приводит к снижению силы центров до 797 кДж/моль.

Каталитические свойства AM-4 и материалов, полученных после обработки AM-4 0.0625-0.25M азотной кислотой, изучены в реакции синтеза 1-метокси-2-пропанола (1-МП) из пропиленоксида (ПО) и метанола. Показано, что реакция протекает в мягких условиях при соотношении метанол/оксид пропилена = 8:1 моль/моль и 50-110 0С, основным продуктом реакции является 1-МП. Установлено, что каталитические свойства AM-4 определяются концентрацией азотной кислоты, используемой для его модифицирования. С увеличением концентрации кислоты селективность 1-МП снижается. Максимальная селективность 90.7-95.1 % наблюдается в присутствии AM-4. Исследования механизма реакции методом ИК спектроскопии позволили предположить структуру активных центров, представляющие собой -Ti-O-Si- группы, образованные в результате соединения между собой октаэдров TiO_6 и тетраэдрами SiO_4 . Характер взаимодействия метанола и ПО с активным центром позволил объяснить высокую активность и селективность AM-4 по сравнению с системами, описанными в литературе. Таким образом, первые исследования каталитических свойств слоистых титаносиликатов указывают на их большой потенциал для применения в катализе.

МАТЕРИАЛЫ

**V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022**

**СЕКЦИЯ С2: МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ. ГЕОЛОГИЯ ГЛИН.
ГЕНЕЗИС И СИНТЕЗ**

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПОДГРУППЫ КАОЛИНИТА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ЧАСТИЦ

Ю.А. Аликина¹, О.Ю. Голубева¹

В ходе выполнения представляемого исследования в гидротермальных условиях синтезированы алюмосиликаты подгруппы каолинита состава $(Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O)$ со сферической, и пластинчатой формой частиц. Также впервые получен новый класс неорганических материалов – алюмосиликатных наногубок со структурой каолинита. Был проведен ряд экспериментов, направленных на изучение влияния морфологии алюмосиликатов подгруппы каолинита на их пористо-текстурные, сорбционные свойства, а также была исследована токсичность на примере гемолитической активности.

Синтез соединений выбранных структур различной морфологии (губчатой, сферической, пластинчатой) осуществлялся в гидротермальных условиях с использованием автоклавов с платиновыми и тефлоновыми тиглями. Исходными прекурсорами для последующей гидротермальной обработки служили высушенные гели соответствующих составов. Для получения алюмосиликатов различной морфологии варьировались такие параметры, как температура (от 200 до 400°C); давление (в диапазоне от 20 до 70 МПа) путем изменения коэффициента заполнения рабочего пространства автоклавов; время синтеза, pH среды, используя растворы HCl, HF и NaOH.

Анализ данных электронной микроскопии и рентгенофазового анализа позволил сделать выводы об условиях формирования алюмосиликатов подгруппы каолинита с определенной морфологией частиц. Низкотемпературная обработка алюмосиликатных гелей в диапазоне температур от 200 до 250° в течение 72 ч в щелочной среде (pH=12) способствует образованию каолинита преимущественно со сферической морфологией частиц (рис. 1а), а при проведении синтеза в кислой среде HCl (pH=1.9) образуются алюмосиликаты с губчатой морфологией (рис. 1в, г). При более высокотемпературной обработке в

¹ *Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург,
morozowa_u_a@mail.ru*

диапазоне температур от 300 до 350°C могут быть получены образцы каолинита с пластинчатой морфологией частиц (рис. 1б).

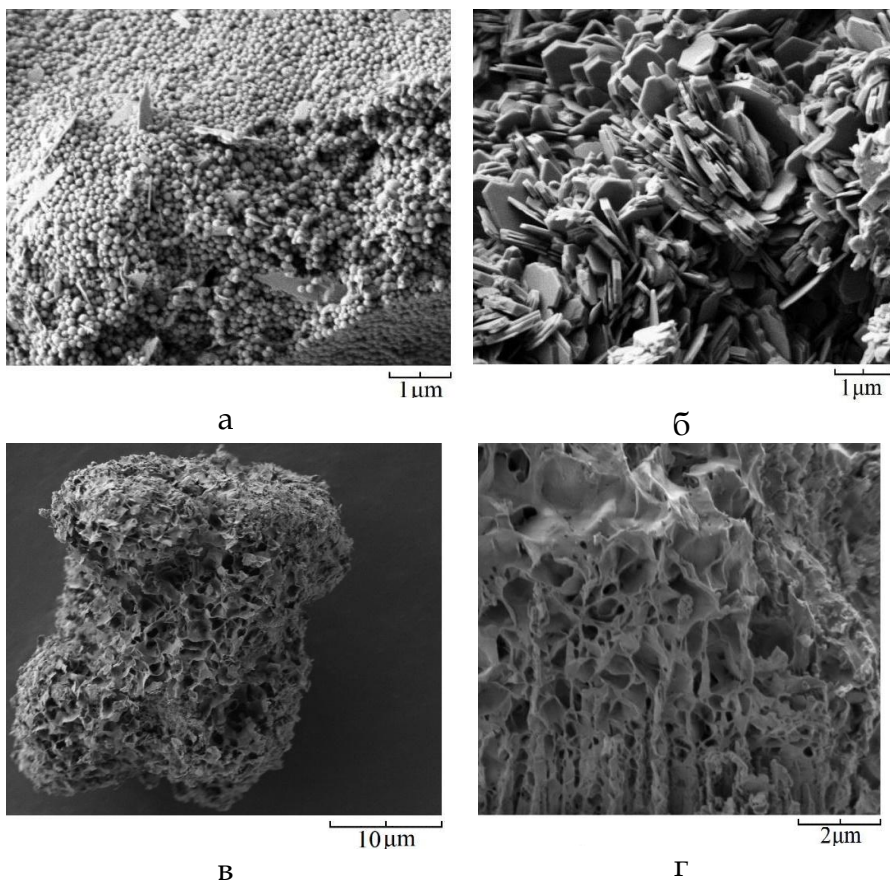


Рис. 1. - СЭМ синтетических образцов каолинита с различной морфологией частиц а) сферическая, б) пластинчатая, в) губчатая, г) поперечный срез частицы с губчатой морфологией, приготовленный методом ФИП

Установлено, что синтетический алюмосиликат со сферической формой частиц характеризуется высокими значениями удельной поверхности (порядка 300–380 м²/г), а также высокими значениями сорбционной емкости по отношению к катионному красителю метиленовому голубому (90–100 мг/г), анионному красителю кармуазину (до 100 мг/г) и ионам свинца (21 мг/г, 99% сорбция). В свою

очередь синтетические наногубки также обладают высокими значениями удельной поверхности (480–500 м²/г) и сорбционной емкости по отношению к положительно-заряженному красителю метиленовому голубому – в нейтральной среде, и отрицательно-заряженному кармуазину – в кислой среде, вследствие способности изменения дзета-потенциала с отрицательного на положительный в зависимости от pH. Сорбционная способность и значения площади удельной поверхности синтетического каолинита с пластинчатой морфологией частиц сопоставима с характеристиками природного каолинита ($S_{уд}=20$ м²/г, сорбционная емкость по метиленовому голубому – 20 мг/г).

Впервые была исследована токсичность алюмосиликатов различной морфологии на примере гемолитической активности. Наибольшей токсичностью (до 47 % при концентрации 5 мг/мл) характеризуются образцы алюмосиликатов с пластинчатой морфологией частиц, а наименьшей – до 10 % при той же концентрации, образцы со сферической и губчатой морфологией.

ЧЁРНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СЛАНЦЫ ЮЖНОЙ СЕНЬИ ЗАПОЛЯРНОЙ НОРВЕГИИ

Т.В. Антоновская¹, Т.Д. Шибина², Е.М. Тропников³

Объектом исследования являются слои чёрных сланцеватых сильно метаморфизованных пород, перекрытых светлыми гнейсогранитами в геологическом разрезе у уреза морской воды слева от устья речки Финьяльва в южной части острова Сенья Запалярной (Северной) Норвегии (рис. 1).

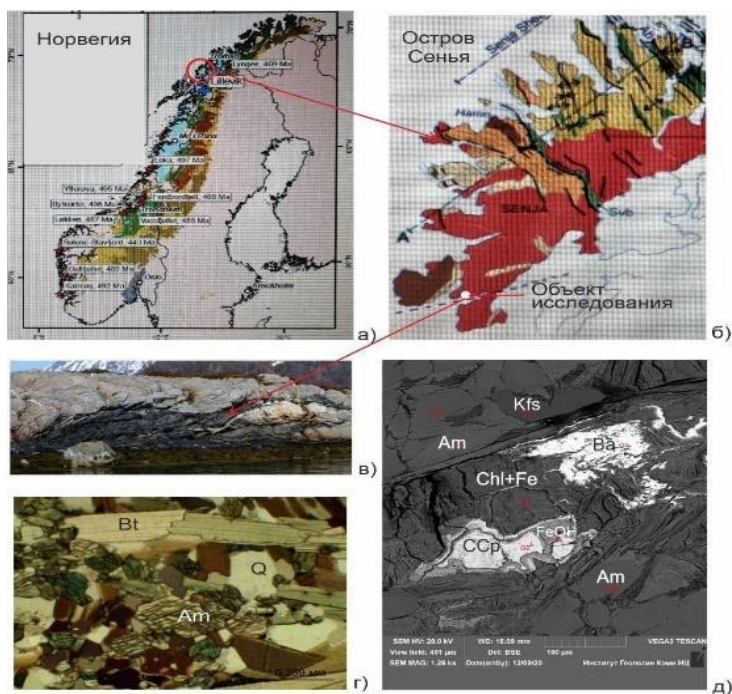


Рис. 1. Местоположение, строение и состав кристаллических сланцев: Норвегия (а) (Slagstad et al. 2021); юг острова Сенья (б) (Bergh et al., 2010); геологический разрез у уреза воды Норвежского моря (в); сланец в шлифе (г), в электронном микроскопе (д)

¹ Ухта, tat-atv@yandex.ru,

² ВНИИОкеангеология, СПб, shibina-tatyana@mail.ru,

³ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН Сыктывкар, tropnikov.83@mail.ru

Изначально осадконакопление происходило в позднеархейском кратоне одновременно с внедряющимися гранодиоритовыми плутонами, возраст которых 2,8, 2,7 и 2,6 млрд лет (Myhre et al., 2013). Восточная и юго-восточная части острова Сенья сложена гранитами (см. рис. 1б - красного цвета), возраст которых 1,8–1,77 млрд лет (Berg et al., 2010). В строении большей части территории Норвегии участвуют четыре покрова или аллохтона (Нижний, Средний, Верхний и Самый Верхний) (Hollocher et al., 2014). В пределах острова Сенья выделяется Средний покров, возраст пород в котором более 2 млрд лет. Он надвинулся на нижележащие толщи 475–500 млн лет назад (Dalmeyer, 1988) во время субдукции Канадского и Балтийского щитов и закрытия океана Япетус. В завершающие фазы каледонского орогенеза, прошедшие в северной части Норвегии в конце позднего силура-начале раннего девона (Hollocher et al., 2014), сформировался нынешний облик исследуемого региона.

Состав сланцев в пределах исследуемого разреза включает три пороодообразующих минерала – биотит (Bt) 40%, роговую обманку (Am) 30–35 % и кварц (Q) 25–30 %. Присутствует ещё двенадцать минералов, количество которых не превышает первые проценты, в том числе барит (Ba), халькопирит (CCp), хлорит с железом (Chl+Fe), гидроксид железа (FeOH) (см. рис. 1). Сланцы метаморфизованы до амфиболитовой фазии. По взаимному расположению гнейсогранитов и кристаллических сланцев предполагается контакт кислой лавы с метаосадочными отложениями как внедрением текучего расплава в межслоевые участки древних песчано-глинистых пород. Для определения возраста сланцев необходимы специальные исследования. Это могут быть как позднерифейско-вендские метаосадочные отложения океана Япетус, по которым прошёл процесс надвигообразования Среднего аллохтона (вариант 1), равно как и, собственно, позднеархейские слои самого аллохтона (вариант 2).

В результате исследований: 1) предложены два варианта взаимодействия орто- (светлые гнейсограниты) и парапород (чёрные кристаллические сланцы); 2) по составу пороодообразующих минералов дано название кристаллическим сланцам – кварц-амфибол-биотитовые; 3) рекомендуется определить возраст сланцев для уточнения геологических процессов в данном регионе.

Работа посвящена памяти Огэ Ингберт Тобиассена (Åge Ingbert Tobiassen) с выражением благодарности за идею геологического

исследования южной части острова Сенья, финансовую, техническую и моральную поддержку.

Bergh S.G., Kullerud K., Armitage P.E.B., Zwaan K.B., Corfu F., Ravna E, J.K., Myhre P.I. Neoproterozoic to Svecofennian tectono-magmatic evolution of the West Troms Basement Complex, North Norway. *Norwegian Journal of Geology*, Vol.90. Trondheim, 2010. Pp 21-48.

Dalmeyer R.D. Geochemical evidence for a rift-related origin of metadolerites within the Senja Nappe, Troms, north Norwegian Caledonides. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, Vol.68. Oslo, 1988. Pp. 133-134.

Hollocher K., Robinson R., Kennedy C., Walsh E. Metamorphosed cumulate gabbros from the Støren Group of the Upper Allochthon, northern Western Gneiss Region, Norway: petrology and metamorphic record. *Norwegian Journal of Geology*, Vol.94. Trondheim, 2014. Pp. 283-303.

Myhre P.I., Corfu F., Bergh S.G., Kullerud K. U-Pb geochronology along an Archaean geotranssect in the West Troms Basement Complex, North Norw. *Norwegian Journal of Geology*, Vol. 93. Trondheim, 2013. Pp. 1-24.

Slagstad T., Anderson M., Saalman K., Hagen-Peter G. The >494 Ma Lillevik ophiolite fragment (Gratangseidet Igneous Complex) near Narvik, Scandinavian Caledonides. *Norwegian Journal of Geology*, 2021. <https://dx.doi.org/10.1785/njg100-4-5>. 19 p.

РОЛЬ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД В КОНСЕРВАЦИИ ЗАЛЕЖЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ НА БОЛЬШИХ ГЛУБИНАХ

Т.В. Антоновская¹, В.В. Турышев²

Глинистые породы могут быть флюидоупорами высокого качества при незначительной толщине (от 4–5 м) на глубинах, превышающих 4 км, и низкокачественными, пропускающими сквозь себя лёгкие углеводороды, в первую очередь - газового ряда, при более значительной толщине и меньших глубинах. Дело не только в составе глинистого вещества, строении пластов. Важную роль играет степень трещиноватости пород-флюидоупоров. Ранее проведённые исследования (Клубова, 1973, Гмид и др., 2009) показали, что даже незначительное количество рассеянного органического вещества в составе глин не позволяет формироваться микротрещинам разного генезиса (литологическим, тектоническим) при жёстких термобарических и геодинамических условиях. Этот факт чрезвычайно важен для месторождений, содержащих залежи углеводородов в тектонически активных районах, на глубинах, превышающих 3,8–4 км.

В работе рассматриваются верхнесилурийские, нижне- и верхнедевонские карбонатно-глинистые отложения на месторождении имени Романа Требса, расположенном в пределах Садагяннской ступени северо-востока Хорейверской впадины, в северной части Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции (рис. 1).



Месторождения: 1 - нефтяные; границы тектонических элементов: 2 - I порядка; 3₁ - Хорейверская впадина, И₂ - Варандей - Адзвинская структурно-тектоническая зона, Л₁ - Коротанхинская впадина; 3 - II порядка: 3₁³ - Садагяннская ступень, И₂¹ - вал Сорокина, И₂¹ - Сарембой-Леккейягинская зона; 4 - индексы тектонических элементов.

Рис. 1. Местоположение объекта исследований (Антоновская и др., 2017)

¹ Ухма, tat-atv@yandex.ru,

² ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, vlados.turyshv97@yandex.ru

Проанализированы все глубокие скважины месторождения, выделены пласты-коллекторы: 1 (D₁-A(S₂)), 3 (D₁-I) и 5 (D₁-II) и пласты-флюидоупоры: 2 (D₁l(op)), 4 (D₁l (op)) и 7 (D₃f₁(tm)) по данным керна, промыслово-геофизических исследований скважин, опробования пластов (рис. 2).

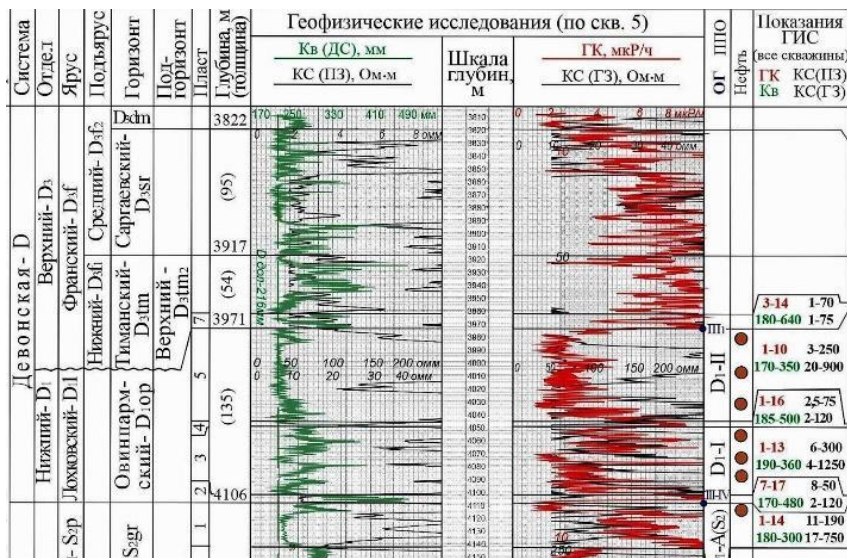


Рис. 2. Положение пластов 1–7, промышленно-нефтепродуктивных объектов и их геофизическая характеристика

В результате анализа фильтрационно-емкостных свойств пород-коллекторов и флюидоупоров, а также их геофизических, литологических, флюидодинамических, термобарических характеристик, авторы пришли к выводам: 1) нижнедевонские пласты-флюидоупоры 2 и 4 пропускают углеводороды газового ряда, а верхнедевонский (тиманский) пласт 7 при своей незначительной толщине (4-7 м) на глубине более 4 км является флюидоупором, способным держать в равновесии нижележащую углеводородную систему, в том числе и газы; 2) причиной высокого качества пласта-флюидоупора 7 является практически полное отсутствие микротрещин. Рекомендуются для подтверждения точки зрения (Клубова, 1973, Гмид и др., 2009) о влиянии рассеянного органического вещества на качество флюидоупоров провести количественный анализ глин пластов 2, 4 и 7 на наличие C_{орг}. (органического углерода).

Антоновская Т.В., Зуйкова О.Н., Бабич Т.Д. Тимано-Печорская провинция – форпост для разведки палеозойских углеводородных систем Баренцевоморского шельфа России. Neftegaz.RU.offshore, № 5. Москва, 2017. С. 58-69.

Гмид Л.П., Белоновская Л.Г., Шибина Т.Д., Окнова Н.С., Ивановская А.В. Методическое руководство по литолого-петрографическому и петрохимическому изучению осадочных пород-коллекторов. Под редакцией доктора геолого-минералогических наук А.М. Жаркова. СПб.: ВНИГРИ, 2009.160 с.

Клубова Т.Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. М.: Недра, 1973. 256 с.

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ ПРИМОРСКОГО КРАЯ

П.Е. Белоусов^{1,2}, Н.М Чупаленков², Н.Д Карелина¹

Основной проблемой развития минерально-сырьевой базы бентонитовых глин России является отсутствие разрабатываемых месторождений высококачественных щелочных бентонитов. Большая часть данной продукции импортируется из-за рубежа. Основными поставщиками являются: респ. Азербайджан, Армения, Казахстан, Европейские страны, США, Иран, Индия (Белоусов, Крупская, 2019). Щелочные бентониты, или как их еще называют «натриевые», обладают более высокими технологическими свойствами по сравнению со щелочноземельными, имеют высокую набухаемость, термоустойчивость, связующую и сорбционную способность.

В связи с этим, поиск месторождений высококачественных щелочных бентонитов на территории России является более чем актуальной задачей. Решение данной проблемы позволит снизить зависимость российских предприятий в импортном сырье и увеличить качество конечной продукции.

Известно, что в геологическом плане образование высококачественных щелочных бентонитов в основном связано с окраинно-континентальными орогенами и прилегающими к ним краевыми частями платформ на морском шельфе и озерах вулканических областей, а также с зонами глубоких разломов на краях континентальных блоков в эпоху активизации гидротермальных процессов в зонах активного вулканизма. В результате предварительного анализа геолого-структурных и палеофациальных критериев в качестве наиболее перспективных регионов на поиски высококачественных бентонитов выделен Приморский край, где многочисленные месторождения и проявления бентонита отмечались еще с середины прошлого века.

Основной проблемой ранее проведенных работ по поискам бентонитовых глин Приморского края можно назвать отсутствие данных по исследованию технологических свойств, определяющих качество бентонитового сырья. В основном проводились стандартные исследования, включающие минеральный, химический, гранулометрический составы и определение емкости обменных катионов. Однако, содержание монтмориллонита не является определяющей характеристикой сырья (Белоусов и др., 2020). Именно технологические свойства дают точное понимание о качестве сырья и его пригодности для того или иного направления промышленности. Также неясность вносят использование

¹ ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

² ФГБУ ВИМС, Москва, chupalenkovnm@gmail.com

устаревших методик исследований. Выводы отчетов разных годов местами противоречат друг другу, либо не обоснованы.

Изучение имеющихся фондовых материалов по месторождениям и проявлениям бентонита Приморского края, позволило выделить благоприятные периоды формирования бентонитовой глины в регионе:

J₃-K₁ - наиболее древние проявления бентонита связаны с вулканогенно-осадочными отложениями верхней юры – нижнего мела и приурочены к зонам внутренних морей, заливов и озер.

K₂ - следующий период бентонитообразования приурочен к вулканогенно-осадочным отложениям верхнего мела (сеноманский и туронский ярусы). Данные проявления и месторождения расположены вдоль всего побережья Приморского края и образовывались в прибрежно-морских условиях.

P₁ - бентонитонность в палеоцене приурочена к вулканическим областям, вулканам трещинного типа и расположена вдоль побережья Приморского края и относится к гидротермальному типу.

N₁ - наибольшее распространение проявлений бентонитов приходится на отложения миоценового возраста. Их образование связано с прибрежными зонами внутреннего моря, заливами или лагунами. Данные бентониты относятся к вулканогенно-осадочному типу.

Таким образом, основная бентонитонность Приморского края приурочена к областям распространения угольных бассейнов неогенового возраста и зонам активного вулканизма палеогенового возраста. Данные области являются потенциально благоприятными для формирования месторождений высококачественных бентонитов вулканогенно-осадочного и гидротермального типов.

Подводя итоги, можно выделить наиболее перспективные обстановки образования бентонитовых глин Приморского края:

1. Зоны распространения миоценовых вулканогенно-осадочных пород в пределах угольных бассейнов.

2. Вулканические области и зоны вулканизма трещинного типа палеогенового возраста, расположенные вдоль побережья Приморского края.

Работа выполнена в рамках базовой тематики ФГБУ ВИМС.

Белоусов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран СНГ. Георесурсы. 2019, 21(3), 79–90.

Белоусов П. Е., Покидько Б. В., Закусин С. В., Крупская В. В. Количественные методы определения содержания монтмориллонита в бентонитовых глинах. Георесурсы. 2020, 3, 68–76.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НА СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР (РЕСП. ХАКАСИЯ)

**П.Е. Белоусов¹, Н.М. Чупаленков², И.А. Морозов¹,
С.В. Закусин^{1,3}, О.В. Закусина¹, М.С. Чернов³, Е.А. Тюпина⁴,
В.В. Крупская^{1,3}**

Месторождение бентонитовой глины 10-й Хутор расположено в Республике Хакасия в 8 км западнее г. Черногорск. Данное месторождение обеспечивает бентонитовой продукцией большинство литейных предприятий и горно-металлургических комбинатов России. В геологическом плане оно расположено в пределах развития континентальной туфо-песчано-глинистой формации Черногорской мульды, которая, в свою очередь, приурочена к Южно-Минусинской впадине (рис. 1). Данная формация состоит из 5 пачек, содержащих прослой бентонита. Вторая пачка имеет промышленное значение и приурочен к сарской свите (C_{1-2sr}) ранне-среднего карбона мощностью 35 м. Эта пачка состоит из 6 слоев бентонита, переслаиваемых с угольными пластами и туфо-терригенным материалом (Белоусов, Крупская, 2019).

Содержание монтмориллонита колеблется от 55 до 70%. Основные примеси - кварц, калиевый полевошпат, альбит и сидерит. Также встречается каолинит, иллит, хлорит, гипс, кальцит и анкерит.

Смектит относится к высокозарядному бейделлитовому монтмориллониту. Высокая температура дегидроксилирования указывает на преобладание цис-вакантных октаэдров. Микроэлементный состав бентонитов, а также наличие реликтов вулканического стекла и полевошпата с пористой и слоистой структурой указывают на вулканогенно-осадочный генезис.

Отличительной чертой данного месторождения является то, что несмотря на столь древний возраст месторождения, около 350 миллионов лет, и наличие начальной фазы метаморфизма, о чем свидетельствуют прослой каменного угля, данные бентониты

¹ ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

² ФГБУ ВИМС, Москва, chupalenkovnm@gmail.com

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, krupskaya@ruclay.com

⁴ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, tk1972@mail.ru

сохранили способность к набуханию и не подверглись обширной иллитизации.

В то же время, проведенные исследования свидетельствуют о довольно низкой, не характерной для смектитов, величине удельной поверхности, составляющей для некоторых образцов всего 20-26 м²/г. Более того, проведенные рентгеноструктурные исследования, а также дополнительное последовательное К-Са насыщение образцов показали возможную ограниченную иллитизацию, не более 10% (Belousov et al., 2021).

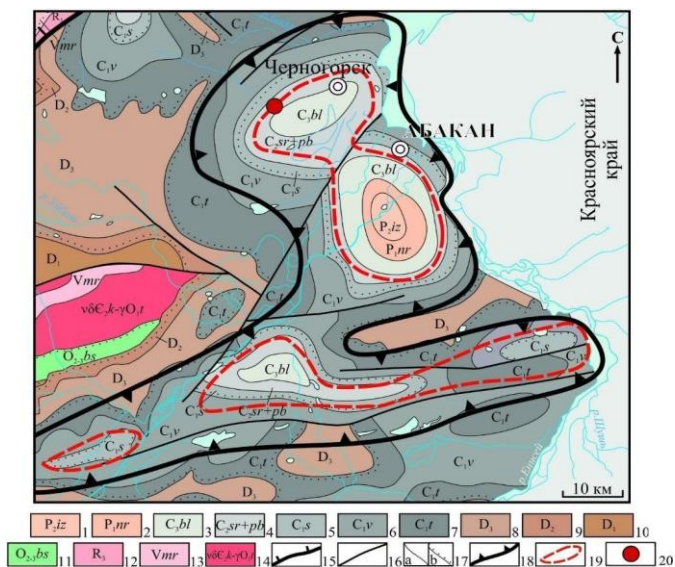


Рис. 1. Обзорная геологическая карта Черногорской мульды (Белоусов, Крупская, 2019). Масштаб 1:200000 [2]. Условные обозначения: 1-2 – палеогеновая система, алевролиты, ариллиты, песчаники, каменный уголь; 3-7 – каменноугольная система, алевролиты, песчаники, аргиллиты, известняки, бентонитовые глины, каменный уголь, конгломераты, туфопесчаники; 8-10 – девонская система, песчаники, алевролиты, гравелиты, базальты; 11 – ордовик, туфы, трахиандезиты, трахибазальты; 12 – рифей, известняки, доломиты, силициты; 13 – венд, известняки, доломиты, силициты; 14 – среднекембрийские – позднеордовикские интрузии; 15 – надвиги; 16 – разломы; 17 – геологические границы; 18 – границы южно-минусинского каменноугольного бассейна; 19 – бентонитоносные и потенциально перспективные участки; 20 – м-е 10й Хутор

Было предположено, что специфические условия образования оказали влияние на структурно-текстурные особенности бентонита.

Поскольку накопление исходных туфов происходило в лагунах эвапоритового типа с высокими концентрациями водорастворимых солей, о чем свидетельствуют палеогеографические реконструкции и крупные кристаллы гипса в исследуемых отложениях бентонита, предполагается, что это послужило причиной флокуляции новообразованных частиц смектита. В результате произошло снижение проницаемости отложений и ограничение диффузии калия, что и предотвратило иллитизацию. Дальнейшее уплотнение бентонитовой толщи на начальной стадии метаморфизма, привело к снижению микропористости. Выявление причин, по которым бентониты не потеряли способность к набуханию, требуют проведения дополнительных исследований.

Тезисы подготовлены при финансовой поддержке РФФ (№16-17-10270) и РФФИ (№18-29-12115). Авторы выражают благодарность «Компании Бентонит» и «Бентонит Хакасии» за предоставленные материалы и возможность проведения полевых работ на месторождении.

Белюсов П. Е., Крупская В. В. Бентонитовые глины России и стран СНГ. Георесурсы. 2019, 21(3), 79-90.

Belousov, P., Chupalenkov, N., Christidis, G., Zakusin, S., Zakusina, O., Morozov, I., Chernov, M., Zaitseva, T., Tyupina, E., Krupskaya, V., 2021. Carboniferous Bentonites of 10th Khutor Deposit (Russia): Geology, Mineralogy, Genesis and Properties. Appl. Clay Sci. 215, 9365. <https://doi.org/10.3390/iecms2021-09365>

ОСОБЕННОСТИ ГЕНЕЗИСА ГЛИН В КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ НА ПРИМЕРЕ ШУЛЕПОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН (РЯЗАНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

М.А. Богуславский¹, Д.М. Коршунов^{1,2}

Шулеповское месторождение находится на юге Рязанской области. Подробное изучение структурно-текстурных особенностей вмещающих отложений и их гранулометрического состава указывает на континентальный генезис отложений вмещающих полезную толщу пород. Пески преимущественно кварцевые, иногда со слюдами и сцементированными обломками кварца. На диаграмме размерности частиц более 40% частиц имеют размеры от 0.25 до 0.1 мм, более 30% - размеры от 0.5 до 0.25 мм; по окатанности пик диаграммы трудно выделяется, но преобладают среднеокатанные зерна. Фациальный состав вмещающих отложений разнообразный, выделяются пойменные и старичные зоны, несортированный материал отсылает к делювиальным или коллювиальным условиям накопления.

Изученные образцы глинистого материала подразделяются на две группы, которые различаются по минеральному составу: 1-я группа – образцы каолинитовых линзы, 2-я группа – образцы глинистого материала вмещающих песков. Общими для обеих толщ является доминирование каолинита. Различия обусловлены его содержанием: более 95% в огнеупорных линзах и 40–60% – в глинистой фракции вмещающих пород, а также примесью, которая в каолинитовых линзах представлена галлуазитом и смешанослойным смектит-вермикулитом, а во вмещающих суглинках и глинистых песках – смектитом и слюдой.

Каолинит по данным СЭМ представлен: 1) отдельными гексагонами размером до 5 мкм (в редких случаях – до 12 мкм; 2) слоистыми пленками, иногда с растущими из них в разные стороны гексагонами (размер отдельной пленки достигает 0.1 см; 3) вермикулами – червеобразными выделениями полисинтетических двойников (в виде стопок), размером до 15 мкм (иногда 55 мкм) (Коршунов, Богуславский, 2021). Подобные выделения каолинитовых

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геологии, геохимии и экономики полезных ископаемых

² Геологический институт РАН

кристаллитов не устойчивы при транспортировке, что демонстрирует преимущественно местное (in situ) образование.

Месторождение «аналог» – Латненское (Воронежская область) формировалось в условиях низкого рН среды, которое обусловлено воздействием реакционноспособного органического вещества на привнесённый каолинит при достаточно долгом и стабильном существовании таких систем сепарации вещества и поступления в естественные «ловушки» тонкого материала (Бортников и др., 2016). Такой механизм формирования каолинтных месторождений не является исключительной особенностью Латненского месторождения и подробно описан на примере месторождений Миссури (Keller, 1953).

Основной проблемой для применения этой гипотезы формирования на Шулеповском месторождении является почти полное отсутствие органики. В континентальных условиях кислые показатели рН характерны для застойных неглубоких вод, например, верховых болот или стариц. Однако, для формирования месторождения с таким высоким содержанием каолинита нужен постоянный приток новых порций материала и последующее его «дозреванием» на месте.

Постоянный приток глинистого материала возможен, если рассматривать вариант старицы или меандры, но возникает проблема сохранения стабильности среды с притоком воды с около нейтральным рН. Приток рН-нейтральной воды будет влиять на общий рН среды, уменьшая его кислотность. Уменьшение кислотность может остановить процесс образования каолинита.

Сложностью в объяснение подобного генезиса также является постоянная связь с основным водотоком. По всей вероятности, наличие такой связи в паводковых условиях обязательно будет приводить к поступлению зернистого материала. В таких условиях, в разрезе должны присутствовать ритмичные толщи, содержащие более крупный грубообломочный материал, который мы не наблюдаем.

Таким образом, Шулеповское месторождение огнеупорных глин нужно рассматривать как объект континентального образования. Состав глин позволяет говорить о том, что это скорее месторождение мономинерального каолинита, который частично образовался на месте. Из существующих гипотез образования каолинита, описывающая наибольшее количество особенностей, обнаруженных на данном объекте, является гипотеза образования в застойных водах в

меандрах или старичных условиях. Однако, ряд особенностей, выявленных на Шулеповском месторождении, заставляют усомниться в однозначной интерпретации геологических условий.

Keller W.D. The Origin of Missouri Fire Clays // Clays and Clay Minerals. 1953. V. 2. № 1. P. 7-46.

Коршунов Д. М., Богуславский М. А. Минеральный состав и морфологические особенности каолинита керамических глин Шулеповского месторождения (Рязанская область, центральная часть Европейской России) // Литология и полез. ископаемые. 2021. № 2. С. 184-190.

Chamley H. Clay Sedimentology. Berlin, Heidelberg: Springer, 1989. 623 p.

Бортников Н.С., Савко А.Д., Новиков А.М. и др. Латненское месторождение огнеупорных глин (Центральная Россия) // Литология и полез. ископаемые. 2016. № 6. С. 487-500.

МИНЕРАЛОГО-КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И Rb-Sr ВОЗРАСТ ГЛОБУЛЯРНЫХ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ИЗ ООЛИТОВЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ УКСКОЙ СВИТЫ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

**Т.С. Зайцева¹, А.Б. Кузнецов¹, Н.Д. Сергеева², Т.А. Ивановска³,
О.К. Каурова¹**

Проведено комплексное минералого-кристаллохимическое изучение образца глобулярных слоистых силикатов (ГСС) из оолитовых известняков нижней подсвиты укской свиты, отобранных из разреза вблизи пос. Кулмас на р. Басу (54°19,112' с.ш.; 57°10,185' в.д.). Нижняя подсвита укской свиты сложена главным образом глауконит-кварцевыми песчаниками, алевролитами с прослоями косослоистых разностей, редкими линзами аргиллитов. В средней части подсвиты прослеживается небольшая пачка мелкозернистых песчаников с тонкими прослоями оолитовых (микритовых) известняков, содержащих до 20% силикокластической примеси, представленной в основном зернами кварца, размер которых часто превышает размер глауконитовых зерен, а также редкими обломками полевых шпатов и акцессорными минералами (циркон, гематит и др.). Глауконитовые зерна распределяются в породе хаотично и иногда встречаются внутри оолитов. Эти особенности, по-видимому, свидетельствуют об аллотипном (перемьтом) происхождении зерен слоистых силикатов в изученных оолитовых известняках. В дальнейшем их отдельные разности подвергались кальцитизации. Для детального изучения отбирались, по возможности, наиболее чистые зерна.

ГСС в изучаемом образце оолитового известняка встречаются в виде округлых темно-зеленых зерен или обломков разного размера (0.05–0.3 мм), их содержание колеблется от 2 до 10%. Выделенный из породы глауконитовый концентрат (0.1–0.2 мм) был разделен по плотности (2.6–2.7, 2.7–2.75, 2.75–2.8, 2.8–2.85, 2.85–2.9 и ≥ 2.9 г/см³). Для изучения были выбраны преобладающие плотностные фракции (2.7–2.75, 2.75–2.8, 2.8–2.85, 2.85–2.9 г/см³). Анализ дифракционной картины от неориентированного препарата образца с плотностью 2.75–2.8 г/см³ позволил определить среднюю степень структурного упорядочения.

¹ *Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург*

² *Институт геологии УФИЦ РАН, Уфа*

³ *Геологический институт РАН, Москва*

Параметр $b = 9.065 \text{ \AA}$ и соответствует параметрам минералов глауконит-иллитового ряда.

Кристаллохимические формулы ГСС из различных плотностных фракций изученного образца рассчитывались по данным локального рентгеноспектрального анализа в предположении, что катионная валентность равна +22 в.е. (валентных единиц) в соответствии с составом анионного каркаса $[\text{O}10(\text{OH})2]-22$, с учетом отношений $\text{Fe}2+/\text{Fe}3+$, полученных методом мессбауэровской спектроскопии. Для изученных ГСС из оолитовых известняков характерно довольно высокое отношение $\text{Fe}2+/\text{Fe}3+=0.87-1.0$. Преобладающим катионом является $\text{Al}3+$, содержание которого изменяется от 0.80 до 0.95 ф.е. (формульных единиц), а содержание катионов $\text{Fe}3+$ лежит в пределах 0.38–0.47 ф.е. Содержание катионов Mg варьирует в пределах 0.40–0.44 ф.е., а $\text{Fe}2+$ – в пределах 0.33–0.40 ф.е. Степень алюминиевости уменьшается от фракции с меньшей плотностью к более высокоплотностной фракции ($\text{KA}1 = 0.74-0.63$), что позволяет, согласно рекомендациям МНК, отнести изученные минералы к иллитам.

Изучение Rb-Sr систематики двух плотностных фракций (2.8–2.85 и 2.75–2.8 г/см³) глауконита, выделенных из образца оолитовых известняков, проведено по стандартной методике с предварительным выщелачиванием монофракций этого минерала в 1N растворе HCl. Содержание Rb в кислотных вытяжках составило 4.9–5.4 мкг/г, а Sr – 8.28–9.58 мкг/г. В остатках от выщелачивания количество Rb значительно больше – 285–287 мкг/г, а Sr наоборот меньше – 3.8 мкг/г. Диапазон вариаций отношения Rb/Sr в вытяжках, остатках от выщелачивания и необработанных ГСС позволяет построить линию регрессии в координатах $87\text{Rb}/86\text{Sr}-87\text{Sr}/86\text{Sr}$ и рассчитать изохронный возраст двух плотностных фракций (2.75-2.8 и 2.8-2.85 г/см³) минералов и первичное отношение $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ по трем точкам – необработанная фракция, кислотная вытяжка и остаток от выщелачивания. Эти значения для фракций (2.75–2.8 и 2.8–2.85 г/см³) равны соответственно 691 ± 6 млн лет ($\text{СКВО}=3.5$, $(87\text{Sr}/86\text{Sr})_0=0.7082 \pm 0.0009$) и 709 ± 9 млн лет ($\text{СКВО}=2.4$, $(87\text{Sr}/86\text{Sr})_0=0.7062 \pm 0.0007$) (рис. 1). Значение возраста, полученное для наименее измененной высокоплотностной фракции ГСС (2.8–2.85 г/см³) древнее, чем возраст ГСС из менее плотностной фракции, где эти изменения более проявлены. Таким образом, возраст (709 ± 14 млн лет), полученный по ГСС из оолитового известняка уксской свиты (обр. К-7, 2.8–2.85 г/см³), по-видимому, моложе возраста диагенеза осадков этой свиты, но тем не менее, может быть использован для оценки верхней

границы возраста этой свиты. Ранее по ГСС из песчаников укской свиты нами были получены более молодые Rb-Sr и K-Ar оценки возраста этой свиты (663 ± 9 и 669 ± 16 млн лет (Зайцева и др., 2008), соответственно), видимо, указывающие возраст более поздних событий. Кроме того, другие данные указывают на более древний возраст укской свиты: Sr-хемостратиграфические данные, предполагающие возраст укских известняков около 800 млн лет (Кузнецов и др., 2018), а также отмеченные в породах укской свиты особые седиментологические текстуры «molar tooth», которые исчезают из геологической летописи примерно 730–750 млн лет назад (Маслов и др., 2019).

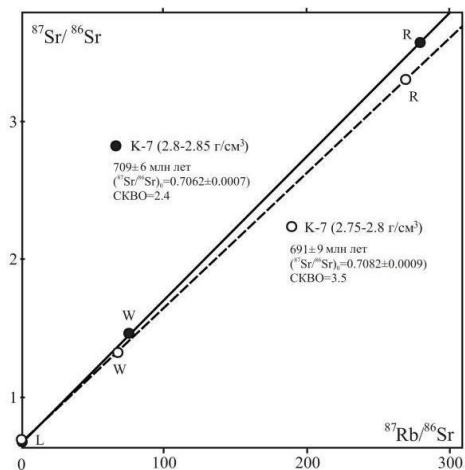


Рис 2. Rb–Sr диаграмма ГСС укской свиты (обр. K-7). W – образец, не подвергавшийся лабораторному выщелачиванию; R – остаток от выщелачивания в 1N растворе HCl; L – кислотная вытяжка в 1N растворе HCl

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 19–05–00886) и тем НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2021-0003) и ИГ УФИЦ РАН (№ 0246-2019-0087), при использовании оборудования ЦКП АИРИЗ.

Зайцева Т. С., Горохов И. М., Ивановская Т.А. и др. Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr и K-Ar) верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т. 14. № 3. С. 3–24.

Кузнецов А. Б., Семихатов М. А., Горохов И. М. Стронциевая изотопная хемостратиграфия: основы метода и его современное состояние // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26.

Маслов А. В., Гражданкин Д. В., Дуб С.А. и др. Укская свита верхнего рифея Южного Урала: седиментология и геохимия (первые результаты исследований) // Литосфера. 2019. Т. 19.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ СЛЮД ИЗ ОКОЛОРУДНЫХ ПОРОД УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АНТЕЙ- СТРЕЛЬЦОВСКОЕ (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

**О.В. Закусина¹, В.А. Дриц², Б.А. Сахаров², С.В. Закусин^{1,3},
О.В. Андреева¹, В.В. Крупская^{1,3}**

Детальные исследования глинистых минералов позволяют выявлять условия их формирования и преобразования в ходе различных геологических процессов. В данной работе были детально изучены различные группы глинистых минералов, сформировавшихся в гранитах уранового месторождения Антей-Стрельцовское в условиях низкотемпературного метасоматоза.

Месторождение Антей-Стрельцовское уникально по количеству и качеству урановых руд. Оно находится в восточной части крупнейшего в России уранового Стрельцовского рудного поля (СРП), которое приурочено к сформированной в позднемезозойское время одноименной кальдере в Юго-Восточном Забайкалье. Минералогические исследования месторождений СРП начались в 60-е годы XX века и продолжаются уже в течение более 50 лет разведки и разработки этого уникального рудного поля. За эти годы накоплены многочисленные данные, позволившие разным исследователям обосновать парагенетические схемы стадийности минералообразования СРП (М.В. Вампилов 1970, И.В. Мельников 1981, Л.П. Ищуква 1998, А.П. Алёшин 2008 и др.). В постмагматическом гидротермальном этапе истории формирования месторождения выделяются следующие стадии: дорудная (140-135 млн. лет), рудная (135±2 млн. лет) и пострудная (135-117 млн. лет). Однако, ввиду многостадийности и длительности гидротермальных процессов, происходивших на месторождениях СРП, сравнение вышеупомянутых схем минералообразования выявляет отсутствие общепризнанного взгляда на минералогию месторождений СРП. В частности, существуют разногласия о стадийности формирования глинистых минералов. Одним из основных процессов преобразования вмещающих пород, является их иллитизация. По мнению одних авторов (Андреева и др., 1991, 1996) повсеместная иллитизация

¹ ИГЕМ РАН, Москва, o.zakusina@yandex.ru

² ГИН РАН, Москва

³ МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва.

происходила в дорудную стадию, а в пострудную – лишь локальная смектитизация и «омоложение» дорудных иллитов. В то же время существует другая точка зрения (А.П. Алёшин, 2008), согласно которой на дорудной стадии метасоматическое изменение вмещающих пород, в том числе иллитизация, было гораздо менее интенсивным и продолжительным, чем на пострудной.

В работу вошли образцы зерна скважин, проходящих на глубинах 800-2200 м через позднепалеозойские в различной степени аргиллизированные граниты фундамента Стрельцовой кальдеры (Ищукова, 2007) и их тонкие фракции (<2 и $<0,5$ мкм). Для их изучения был разработан комплексный методический подход. Необходимость разработки нового подхода возникла в связи с высокой дисперсностью исследуемых образцов, в которых даже их тонкие фракции и < 2 , и 0.5 мкм представлены смесью различных глинистых минералов и неглинистых примесей (кварц, полевые шпаты, карбонаты и пр.). Первая часть методического подхода, касающаяся комплексирования методов рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, дифференциального термического и микронзондового анализа для подробной идентификации глинистых минералов, является стандартной практикой. Новизна подхода заключается в возможности получения рентгенодифракционных картин отдельных минеральных разновидностей в результате вычитания вклада «примесных» минералов, что дает возможность изучения методами моделирования рентгенодифракционных картин от практически мономинеральных образцов.

Проведенные исследования позволили детализировать особенности формирования слоистых силикатов под воздействием низкотемпературного метасоматоза. Основной процесс аргиллизации гранитоидов месторождения Антей-Стрельцовское приводит к широко распространенному образованию калиевых диоктаэдрических минералов группы слюд на дорудной стадии (133-138 млн. лет). Структурные особенности минералов группы слюд и их распределение по разрезу позволяют сделать выводы о последовательности их формирования в результате низкотемпературного метасоматоза.

Смешанослойные иллит-смектиты с содержанием смектитовых межслоев от 11 до 16% являются первичными и сформировались в

результате преобразования плагиоклазов и калиевых полевых шпатов флюидами с температурой 180-190 °С.

В результате воздействия более поздних и более высокотемпературных (220-330 °С) флюидов на глубинах до 1000 м смешанослойные иллит-сметиты были преобразованы в высокодисперсный 2М1 мусковит (рис. 1) и в транс-вакантный (Mg,Fe)-бедный иллит 1Md (рис. 1).

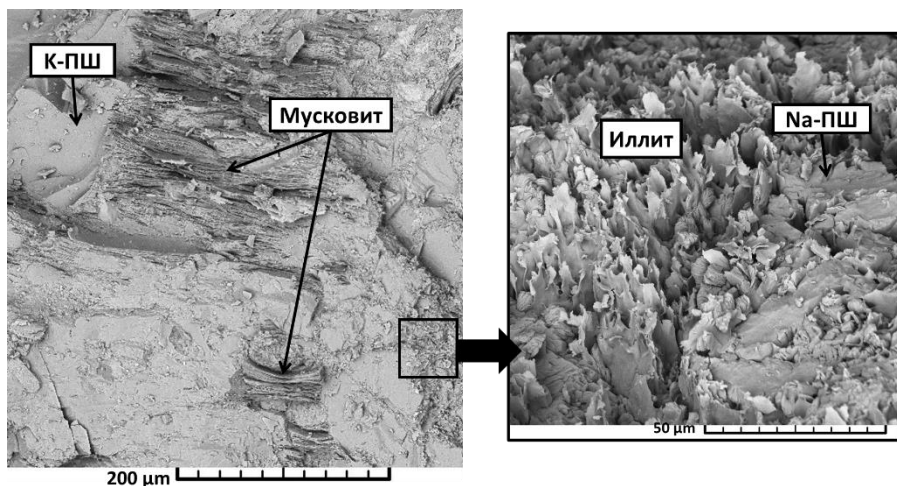


Рис. 1. Морфология агрегатов минералов группы слюд из гранитов месторождения Антей-Стрельцовское

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетной темы № 0136-2014-0009.

Ищукова Л.П. Урановые месторождения Стрельцовского рудного поля в Забайкалье / Под ред. С.С. Наумова – Иркутск, типография «Глазковская», 2007. 260 с.

ГЛАУКОНИТИТЫ ИЗ ОТЛОЖЕНИЙ РИФЕЯ И НИЖНЕГО ОРДОВИКА

Т.А. Ивановская¹, Б.А. Сахаров¹, Т.С. Зайцева², Б.Б. Звягина¹

Глауконититы (породы, содержащие >50% зерен глауконит-иллитового ряда) изучались ранее в арымасской, хайпахской и тотгинской свитах среднего рифея Оленекского поднятия и Учуро-Майского региона (Ивановская и др., 2012, 2015), а также в укской свите верхнего рифея Южного Урала (Зайцева и др., 2008). Среди диоктаэдрических низкозарядных слоистых минералов по степени алюминиевости ($K_{Al} = {}^VI Al / ({}^VI Fe^{3+} + {}^VI Al)$) выделяются глаукониты, Al-глаукониты, Fe-иллиты и иллиты ($K_{Al} \leq 0.5$, 0.5–0.6, 0.6–0.8 и ≥ 0.8). В этих свитах слоистые минералы представлены Al-глауконитами ($K_{Al} = 0.57$, 0.58) и Fe-иллитами (0.67–0.75), параметр элементарной ячейки $b = 9.054$, 9.06 \AA и 9.024 – 9.06 \AA , соответственно. Породы с высоким содержанием глобулей такого состава мы традиционно называем «глауконититами».

Впервые прецизионно изучен глауконит ($K_{Al} = 0.45$, $b = 9.065 \text{ \AA}$) из образца глауконитита усть-ильинской свиты нижнего рифея Анабарского поднятия (Зайцева и др., 2020). В настоящее время практически закончено прецизионное изучение двух образцов глауконита из глауконититов нижнего ордовика северо-западной части Восточно-Европейской платформы: из лэтсеской свиты (скважина F-109, Северная Эстония) и из зебреской свиты (скв. Вергале-50, Западная Латвия). Их кристаллохимические характеристики: $K_{Al} = 0.27$, 0.28 , параметр $b = 9.082$, 9.094 \AA , соответственно. Стратиграфическая привязка ордовикских образцов приведена в работе (Ivanovskaya, Dronov, 2014).

В обнажениях глауконититы образуют прерывистые слои, а также линзовидные скопления. В рифейских отложениях они, как правило, представляют собой зеленую рыхлую массу, участками ожелезненную. В скважинах нижнеордовикские образцы представлены практически чистыми среднесцементированными глауконититами (лэтсеская свита), и плотными известковистыми глауконититами, переходящими в глауконитовые известняки (зебреская свита).

¹ Геологический институт РАН, Москва, ivanovskayatata@mail.ru

² ИГГД РАН, Санкт-Петербург, z-t-s@mail.ru

Рассмотрим характеристики изученных аутигенных глобуль в нижнерифейских и нижнеордовикских глауконититах.

Нижнерифейский глауконит усть-ильинской свиты сильнее подвергся поверхностному выветриванию, чем нижнеордовикский (леэсская свита), однако это не отразилось на Rb-Sr возрасте, который является стратиграфически значимым, в то время как Rb-Sr возраст нижнеордовикских образцов омоложен.

Глауконит из усть-ильинской свиты содержит две совокупности смешанослойных кристаллов, в которых слюдистые слои (93%) чередуются либо со смектитовыми (7%), либо с вермикулитовыми (7%) слоями с фактором ближнего порядка $R=3$. Нижнеордовикские образцы глауконита содержат одну совокупность смешанослойных кристаллов, в которой смектитовые (4–6%) слои беспорядочно чередуются со слюдистыми слоями ($R=0$). Моделирование порошковых дифрактограмм образцов, которое проводилось в рамках модели физической смеси слюдистых микрокристаллов с разными параметрами b_i , (8.98–9.15Å), позволило провести анализ кристаллохимической гетерогенности глобуль глауконита из глауконититов нижнего рифея (Зайцева и др., 2020) и нижнего ордовика и выявить особенности распределения слагающих их индивидуальных слюдистых разновидностей. Так, гистограмма нижнерифейского глауконита имеет узкую симметричную форму распределения индивидуальных слюдистых разновидностей ($b=9.05\text{--}9.08\text{Å}$, 79%), что свидетельствует о кристаллизации слюдистых разновидностей в узком диапазоне физико-химических условий. Ордовикские глобули в глауконититах характеризуются как относительно узким спектром (9.08–9.12Å, 76%), так и широким спектром распределения слюдистых разновидностей (9.06–9.13Å, 81%). В последнем образце чистого глауконитита (леэсская свита) такая гетерогенность, может быть связана с тем, что глобули в нем не делились по плотности, а изучалась общая размерная фракция (0.63–0.315 мм), в отличие от остальных образцов, где анализировались глобули в определенном плотностном интервале. Широкий спектр распределения слюдистых разновидностей может указывать на то, что кристаллизация слюдистых разновидностей в глобулях в зоне раннего диагенеза могла происходить в более широком диапазоне физико-химических условий. Но возможны и иные причины подобной кристаллохимической гетерогенности минерала, выяснение которых требует дальнейших исследований в этой области.

Работа выполнена в рамках тем Государственных заданий ГИН РАН (№ 0135–2019-0043, № 0135-2019-0068), ИГГД РАН (№ FMNU- 2021-0003), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект №19-05-00886)

Зайцева Т.С., Ивановская Т.А., Сахаров Б.Б. и др. Структурно-кристаллохимические особенности и Rb-Sr возраст глобулярного глауконита усть-ильинской свиты (нижний рифей, Анебарское поднятие). Литология и полезные ископаемые. 2020. №6. С. 549–568.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Ивановская Т.А. и др. Мессбауэровские характеристики, минералогия и изотопный возраст (Rb-Sr и K-Ar) верхнерифейских глауконитов укской свиты Южного Урала // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2008. Т.14. № 3. С. 3–24.

Ивановская Т.А., Зайцева Т.С., Звягина Б.Б., Сахаров Б.Б. Структурно-кристаллохимические особенности глобулярных слоистых силикатов глауконит-иллитового состава (поздний протерозой, Северная Сибирь) // Литология и полез. ископаемые. 2012. № 6. С. 562–584.

Ивановская Т.А., Звягина Б.Б., Сахаров Б.А. и др. Глобулярные слоистые силикаты глауконит-иллитового состава в отложениях верхнего протерозоя и нижнего кембрия. // Литология и полез. ископаемые 2015. № 6. С. 510–537.

Ivanovskaya T., Dronov A. Glauconite in the Cambrian-Lower Ordovician succession of the East Baltic. Abstracts and Field Guide. 4th Annual Meeting of IGCP 591. The Early to Middle Paleozoic Revolution. Estonia. 10–19 June. Tartu. 2014. P. 44.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПЕЧОРО-КОЛВИНСКОГО АВЛАКОГЕНА ПЕЧОРСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ, УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ФАЦИАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ

Г.А. Исаева¹

Интерес к изучению доманиковой формации верхнего девона Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции в последнее десятилетие связан с поиском нетрадиционных источников углеводородов. Комплексное изучение керна порядка 10 скважин включало анализ минерального состава (более 1000 образцов), в том числе глинистой фракции. Проведенные исследования позволили получить новые данные об изменчивости вещественного состава отложений в пределах Печоро-Колвинского авлакогена Печорской синеклизы.

Изучение глинистой фракции показало зависимость состава от фациальных условий. Так, в отложениях, сформировавшихся в обстановках некомпенсированных впадин глубоководного шельфа (доманиковый горизонт), представленных породами смешанного состава и известняками (мадстоунами, вакстоунами, реже пакстоунами и грейнстоунами), глинистая компонента сложена исключительно иллитом, иногда с иллит-сметтитом с количеством набухающих слоев не более 10 %. Следует заметить, что указанные особенности характерны как для относительно мелководных разрезов, где породы представлены окремненными известняками с низким содержанием кварца и органического вещества, так и для более глубоководных отложений с высокой долей кремнистых пород и обогащением органикой. Скудный состав обусловлен, главным образом, незначительным поступлением терригенного материала в условиях максимальной трансгрессии. Не исключено, что повышенное содержание органического вещества (от 1–2 до 5–8 %) способствовало разложению алюмосиликатов и стабилизации кристаллической решетки первичных иллит-сметтитов и сметтитов в субокислительных условиях.

В породных ассоциациях открытого шельфа и подножия карбонатного склона (верхнефранский подъярус) карбонатного,

¹ ПермНИПИнефть, Пермь, Galina.Isaeva@pnn.lukoil.com

карбонатно-глинистого и глинисто(терригенно)-карбонатного состава помимо иллита и иллит-сметкита последовательно вверх по разрезу появляются хлорит, а затем каолинит, что трассирует приближение береговой линии к району накопления осадков. В придонных водах, насыщенных кислородом, создавались благоприятные условия для сохранения лабильности кристаллической решетки иллит-сметкитов (доля сметкитовых слоев - 25-40 %).

В целом, изученные породы характеризуются низкими значениями фильтрационно-емкостных свойств. Для большинства образцов K_f не превышает 1-2 %. Незначительное увеличение K_f характерно для прослоев перекристаллизованных известняков (первичных тентакулитовых пак- и грейнстоунов). В наиболее мощных разрезах доманикового горизонта в прослоях известняков установлено неравномерное слабое свечение в ультрафиолете и наличие свободных углеводов. Кроме того, увеличение пористости (до 3-8 %) характерно для мергелей и известковых аргиллитов, которые не представляют интереса как потенциальные нетрадиционные коллекторы, за счет микроагрегатной структуры.

Существенные отличия наблюдаются для отложений палеоподнятий в зонах депрессионных впадин глубоководного шельфа, развитых в пределах Печоро-Кожвинского мегавала. В периоды регрессий данные структуры представляли собой возвышенности и разрушались, поставляя терригенный материал. Доманиковые отложения установлены на склонах палеоподнятий и представлены полимиктовыми алевролитами и песчаниками (Пармузина, 2007). Глинистая компонента присутствует как в матриксе, так и в цементе пород, и сложена преимущественно хлоритом с подчиненным количеством каолинита, иллит-сметкита и иллита. Нефтенасыщенные интервалы мелкозернистых петрокласто-кварцевых песчаников можно отнести к коллекторам V и VI класса с низкими и очень низкими фильтрационно-емкостными свойствами (по А. А. Ханину). Между содержанием глинистых минералов и K_f установлена отрицательная корреляция. При изучении шлифов и электронно-микроскопических исследованиях нередко наблюдалось заполнение первичного порово-пустотного пространства аутигенными каолинитом и сидеритом.

Пелитовая фракция залегающих выше отложений (верхнефранский подъярус), представленных терригенными породами от аргиллитов до брекчий, характеризуется

полиминеральным составом (иллит-сметтит, сметтит, хлорит, иллит, каолинит). В туффитах и известняках с эффузивными обломками зафиксированы относительно высокие содержания хлорита и сметтита, являющихся продуктами разложения пирокластического материала. Наличие вулканогенно-осадочных пород и продуктов их изменения указывает на тектоническую активность в районе Печоро-Колвинского авлакогена в позднефранское время.

Полученные данные могут быть использованы при интерпретации результатов ГИС, последующей стратификации и корреляции разрезов, для литолого-фациального анализа и выделения перспективных объектов при проведении геологоразведочных работ.

Пармузина Л.В. Верхнедевонский комплекс Тимано-Печорской провинции (строение, условия образования, закономерности размещения коллекторов и нефтегазоносность). СПб.: Недра. 2007. 152 с.

Уилсон Дж.Л. Карбонатные фации в геологической истории (пер. с англ. под ред. В.Т. Фролова). М.: Недра. 1980. 463 с.

Flügel E. Microfacies of Carbonate Rocks. Analysis, interpretation and application. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2010. 984 p.

ОЦЕНКА МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ С ЛИТОЗЕМОВ ЛИМАНА ВОЛГОГРАДСКОЙ ОБЛАСТИ

А.Е. Каганова¹

Слитоземы (слитые почвы, Vertisols) традиционно считались почвами характерными для регионов с тропическим и субтропическим климатом. Однако за последние 20–30 лет представления о об ареалах формирования этих почв были существенно расширены.

В частности, слитоземы были обнаружены и на территории России. Наиболее крупные ареалы – в Волгоградской области (Волго-Ахтубинская пойма, лиманы Нижнего Поволжья), Ставропольском крае, в Крыму (Керченский полуостров), Краснодарском крае и в Белгородской области.

Для всех слитых почв характерен тяжелосуглинистый или глинистый гранулометрический состав (унаследованный от почвообразующих пород), присутствие набухающих минералов, специфический гидротермический режим с обязательным чередованием увлажнения и иссушения. Также к диагностическим признакам относятся, формирующиеся в результате набухания и усадки глинистого материала, поверхности скольжения (сликенсайды).

Существует немалое количество работ, рассматривающих минералогический состав слитоземов в мире (Eswaran C.E et.al., 1996; Heidari A. et.al., 2008; Coulombe, Dixon, Wilding, 1996; Dixon, 1982 и другие), однако для слитых почв территории России нет исчерпывающей характеристики.

Нами была исследована траншея в центральной части лимана Большой в Светлоярском районе Волгоградской области. Лиман имеет выраженный гильгайный микрорельеф в виде чередования округлых микроповышений и микрозападин. Траншея заложена через основные элементы микрорельефа, описаны почвы с разной степенью выраженности признаков слитогенеза (размер и количество сликенсайдов).

Из образцов двух профилей с наиболее выраженным слитогенезом были выделены фракции <1 мкм методом седиментации по Горбунову (1971). Расчёт соотношений основных минеральных фаз проведен по методу Бискайя (1965). По результатам рентгенидифрактометрического

¹ ФГБНУ ФИЦ Почвенный институт им. В. В. Докучаева, a.e.kaganova@gmail.com

анализа были диагностированы: смешаннослойные неупорядоченные иллит-сметитовые образования, в редких случаях индивидуальный смектит, иллит (биотитовая разновидность), магниезиальный хлорит и каолинит. Во всех почвенных горизонтах значительно преобладает иллитовый компонент, (53–87%). Сумма каолинита и хлорита варьирует от 8% до 13%. Сметитовый (смешаннослойный) компонент в наименьшем количестве выявлен в поверхностных горизонтах одного, тогда как максимум отмечен для слитых горизонтов. В первом профиле происходит увеличение доли фазы с глубиной, во втором профиле можно отметить некоторую слоистость по доле набухающих минералов во фракции <1 мкм.

В данном случае процессы слитогенеза возникают при наличии 26–37% смектитового компонента (преимущественно смектит-иллитового смешаннослойного образования) во фракции <1 мкм. При этом доля фракции в горизонтах с наиболее выраженными признаками составила 48–52%. Степень выраженности слитогенеза не зависела от доли смектитового компонента, а была обусловлена, скорее всего, комплексом факторов.

Отдельно были отобраны и изучены образцы почвообразующих пород – шоколадных глин. Помимо различий в содержании фракции <1 мкм – 19% (175–190 см) и 60% (220–230 см) – отмечается расхождение в долях минеральных фаз, особенно смектитовой – 44 и 19% соответственно, что свидетельствует об их высокой неоднородности в зависимости от глубины залегания исследуемого слоя. Таким образом, колебания содержания фракции и доли набухающей фазы, которое прослеживается во втором профиле, мы связываем с включением в почвенный профиль слоев шоколадных глин. При этом в ходе полевого описания слоистость не прослеживалась, однако она вполне могла сохраниться на уровне гранулометрического и минералогического составов. С одной стороны, слои шоколадных глин деформировались и «перерабатывались» в процессе почвообразования, чему способствовали незначительные педотурбации при слитогенезе. В то же время, такие педотурбации (несмотря на изначальные представления об этом процессе в слитых почвах) не приводят к значительному перемешиванию материала (Wilding and Tessier, 1988; Mermut et al., 1996).

Горбунов Н.И. Методика подготовки почв к минералогическим анализам // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Наука, 1971. С. 515

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Oceans // Geol. Soc. Am. Bulletin. 1965. V. 76. No 7. P. 803-832.

Coulombe C. E., Dixon J.B. and Wilding, L.P. Mineralogy and chemistry of vertisols. In Ahmad N. and Mermut A. (Eds.) Vertisols and technologies for their management. Developments in Soil Science 24, Elsevier, Amsterdam, 1996, pp. 115-200

Dixon J.B. Mineralogy of Vertisols//Vertisols and Rice Soils of the Tropics. Symposia papers 2. 12th Int. Congress of Soil Science. New Dehli, India, 1982. P. 48-60.

Eswaran C.E., Dixon J.B., Wilding L.P. Chapter 5. Mineralogy and chemistry of Vertisols // Developments in Soil Science. V. 24. 1996.P. 115-200.

Heidari A., Mahmoodi Sh., Roozitalab M. H., Mermut A. R. Diversity of Clay Minerals in the Vertisols of Three Different Climatic Regions in Western Iran // J. Agric. Sci. Technol. 2008. V. 10. P. 269-284.

Mermut A.R., Dasog G.S., Dowuona G.N. Chapter 4. Soil Morphology // Vertisols and Technologies for Their Management / Eds. Ahmad N., Mermut A. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 89-114.

Wilding L.P., Tessier D. Genesis of Vertisols: shrink-swell phenomena // Vertisols: Their Distribution, Properties, Classification and Management / Eds. Wilding L.P., Puentes R. Texas, 1988. P. 55-81

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТРЕПЕЛА ХОТЫНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ОРЛОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

**Н.Д. Карелина¹, И.А. Морозов¹, Е.В. Карелина²,
П.Е. Белоусов¹**

Хотынецкое месторождение располагается в Орловской области, в 72 км к север-западу от г. Орла. Месторождение состоит из трех участков, в данной работе проводится изучение разрабатываемого в настоящее время Образцовского участка. В 2019 году запасы цеолитсодержащих трепелов кат. А+В+С1 на Хотынецком месторождении оценивались в 7 млн т (П.Е. Белоусов и др., 2020; В.Е. Сычева, 2019).

Исследуемое месторождение расположено в центральной части Русской платформы. Месторождение приурочено к верхнему отделу меловой системы, коньяк-сантонскому ярусу. Морфологически толща трепелов характеризуется пластовым строением, имеющим сплошное распространение по всей площади участка. Падение пласта незначительное в юго-западном направлении. Мощность толщи в среднем составляет 20 м.

Цеолитсодержащие трепела Хотынецкого месторождения относятся к осадочно-диагенетическому типу (А.Д. Савко и др., 2009). Для данного типа месторождений цеолитов характерно образование в морских, платформенных бассейнах со спокойной гидродинамической обстановкой, в условиях гумидного или полуаридного климата. Материалом для образования служат алюмосиликатные гели, плохоокристаллизованные глинистые минералы и аморфный биогенный кремнезем (диатомовые водоросли и кремнистые губки). Они поступают с речными стоками с суши в морские и озерные бассейны. Благоприятным источником материнского вещества служат коры выветривания алюмосиликатных пород на начальной стадии выветривания на суше.

Для определения минерального состава был проведен рентгенофазовый анализ. Полученные данные позволяют судить, что основную массу породы составляет цеолит, который представлен

¹ ИГЕМ РАН, Москва, karelina-98@list.ru, ivan.morozov@yandex.ru, belousov.peter@list.ru

² РУДН, Москва, elkarelina@mail.ru

минералом клиноптилолит, его содержания колеблются от 23 до 39%, смектит – монтмориллонит – с содержаниями 20-27% и минералы аморфной и кристаллической разновидности кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит, аморфный кремнезем) – 20-25%. Полезным компонентом породы принято считать сумму – клиноптилолит + монтмориллонит + аморфный кремнезем. Вредной примесью считаются карбонаты.

Все породы полезной толщи характеризуются светлыми цветами – от белоснежного до сероватого с бежевым оттенком. Основная часть образцов имеет однородную, массивную текстуру, встречаются образцы со следами жизнедеятельности морских организмов (отпечаток створки раковины) (рис. 1а, б). Основная масса представлена глинистыми минералами с примесью зерен кварца, полевого шпата и карбонатов. Зерна клиноптилолита представлены игольчатыми агрегатами длиной в 50-100 мкм (рис. 1в). Встречаются образцы с оолитовой структурой, а также образцы с остатками диатомовых водорослей (рис. 1г).

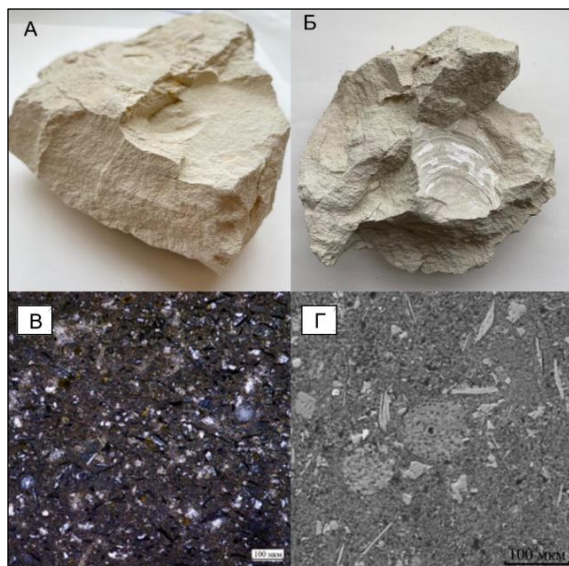


Рис. 1. Макро- и микрофотографии цеолитсодержащих трепелов Хотынецкого месторождения: А – образец светло-бежевый с массивной текстурой; Б – образец сероватого оттенка с отпечатком раковины; В - микрофотография образца под поляризационным микроскопом, Г – снимок образца с фрагментом диатомовой водоросли с помощью электронного микроскопа

Работа выполнена в рамках базовой тематики ИГЕМ РАН.

Белоусов П.Е., Чупаленков Н.М., Карелина Н.Д., Крупская В.В. Геолого-структурная позиция месторождений бентонита и цеолита России. Новое в познании процессов рудообразования. Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. ИГЕМ. 2020. с. 826-830.

Савко А.Д., Дмитриев Д.А., Иванова Е.О., Чигарев А.Г. Литология и полезные ископаемые сантона центральной части КМА. Воронежский государственный университет. 2009.

Сычева В.Е. Государственный баланс запасов полезных ископаемых Российской Федерации: «Цеолиты». 2019.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ СМЕКТИТОВ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВ МИНУСИНСКОЙ ВПАДИНЫ (РЕСП. ХАКАСИЯ)

**Т.А. Королева¹, О.В. Закусина¹, И.А. Морозов¹, С.В. Закусин^{1,2},
В.В. Крупская^{1,2}**

Бентониты обладают уникальными свойствами и поэтому рассматриваться в большинстве концепций геологических захоронений РАО в кристаллических породах. В Российской Федерации на настоящий момент отрабатываются различные компоновки системы инженерных барьеров, где в качестве одного из компонентов рассматривается бентонит. Наиболее перспективными по своим свойства и логистике являются глины месторождений Минусинской впадины (республика Хакасия): 10-й Хутор, Бентойское и Карасукское. Все они являются разновозрастными, имеют диагенетическое происхождение и располагаются в пределах развития визейских (C_{1v}) образований континентальной туфо-песчано-глинистой угленосной формации и имеют достаточно большой возраст для набухающих бентонитов (Белоусов, 2017). При этом, месторождение 10-й Хутор эксплуатируется в настоящий момент и его запасы могут иссякнуть к моменту ввода в эксплуатацию геологического захоронения. Месторождения Бентойское и Карасукское готовятся к вводу в эксплуатацию. В рамках реализации Программы исследований Госкорпорации Росатом для обоснования безопасности геологического захоронения в кристаллических породах на участке «Енисейский» уже проводятся работы по изучению свойств компактированных бентонитов месторождения 10-й Хутор. Одной из актуальных задач является возможность переноса результатов, полученных для бентонитов этого месторождения на участки месторождений Бентойское и Карасукское.

Таким образом, целью данного исследования является сравнение состава и строения монтмориллонита, как основного компонента бентонитовых глин месторождений 10-й Хутор, Бентойское и Карасукское. В задачи исследования входило: анализ изменения содержания монтмориллонита и количества примесей в разных слоях диагенетических бентонитов месторождений, получение численных данных о составе 2:1 слоя, изоморфных замещений, величине заряда и

¹ ИГЕМ РАН, Москва, tanakoro@yandex.ru

² МГУ им. Ломоносова, Москва

его распределении между октаэдрическими и тетраэдрическими сетками, а также получение данных о влиянии строения монтмориллонита рассматриваемых месторождений на изоляционные свойства компактированных бентонитов.

Проведенные исследования выявили вариации содержания монтмориллонита из бентонитов различных пластов и месторождений, а также небольшие варианты в изменении состава 2:1 слоя, которые сказываются на величине ЕКО и, как следствие на величине давления набухания. Одними из важнейших результатов проведенной работы можно считать отсутствие видимых следов иллитизации, что ранее указывалось в (Belousov et al., 2021) и довольно близкий состав монтмориллонита в изученных пластах месторождений. Таким образом, проводимые в настоящий момент испытания свойств и эволюции бентонитов м-я 10й Хутор могут быть впоследствии, после проведения тестовых испытаний переведены на бентониты других месторождений данной провинции.

Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E., et al. (2021) Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. Applied Clay Science, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106308>

Belousov P.E., Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Zhigarev V.V. (2017) Bentonite clays from 10th Khutor deposit: features of genesis, composition and adsorption properties. RUDN Journal of Engineering researchers, <https://doi.org/10.22363/2312-8143-2017-18-1-135-143>

СИНТЕЗ ЦИКЛИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРКАСНОГО ТИТАНОСИЛИКАТА АМ-4 И ZIF-8

**И.А. Лукоянов^{1,2}, Г.О. Калашникова³, А.В. Швыдко^{1,2},
К.И. Шефер¹, Е.Ю. Герасимов¹, В.Н. Панченко^{1,2},
М.Н. Тимофеева^{1,2}**

Циклические карбонаты являются одними из важных соединений, широко используемые в различных областях химической промышленности. Они используются, как мономеры, для синтеза полимерных материалов, как растворители и топливные присадки как электролиты для литий ионных аккумуляторов и как интермедиаты для синтеза биологически активных препаратов. В ближайшем будущем использование циклических карбонатов будет расширяться и приведет к значительному спросу на мировом рынке.

В данной работе показана возможность использование в качестве катализаторов композиционных материалов на основе каркасного титаносиликата АМ-4 и ZIF-8 в реакциях получения пропилен карбоната и глицерин карбоната (рис. 1).

Композитные материалы ZIF-8/АМ-4 были получены двухстадийным синтезом. На первой стадии катионы натрия частично замещались на катионы цинка, выдерживанием АМ-4 в водном растворе, содержащем рассчитанное количество нитрата цинка. На второй стадии в результате обработки 2-метилимидазолом Zn/АМ-4 в структуре АМ-4 формировали нанокристаллы ZIF-8 с содержанием 0,5, 5 и 10 масс.%. Согласно данным метода растровой электронной микроскопии (рис. 2) кристаллы ZIF-8 формируются в двух областях АМ-4: 1) между слоями, что подтверждается увеличением межслоевого расстояния с 0,41 до 0,83 нм; 2) и на внешней поверхности АМ-4 с размером кристаллов 1-2 нм.

Каталитические свойства полученных материалов были изучены в реакциях синтеза циклокарбонатов (рис. 1). Основные результаты приведены в таблице 1. Согласно полученным данным, во всех случаях,

¹ ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», Новосибирск, ivan_lukoyanov95@mail.ru

² ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», Новосибирск

³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты

активность ZIF-8/AM-4 композитов зависела от содержания ZIF-8. В реакции (I) с увеличением количества ZIF-8 в композите конверсия ПО возрастала, однако активность, рассчитанная как количество превращенного ПО к количеству ZIF-8 (г/г) снижалась. Это можно объяснить влиянием размера частиц ZIF-8 на его каталитические свойства. Размер частиц ZIF-8 в 5%ZIF-8/AM-4 не превышает 2 нм, что существенно выше по сравнению с размером нанокристаллов ZIF-8 (50–100 нм) (рис. 2). Влияние размера частиц ZIF-8 также наблюдалось в реакции (II). Было установлено, что с увеличением содержания ZIF-8 в композите конверсия Глиц снижается, а зависимость между выходом ГК и содержанием ZIF-8 в композите имеет куполообразный характер. Максимальный выход ГК (71.1%) наблюдался в присутствии 0.5%ZIF-8/AM-4. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что скорость и селективность реакции можно контролировать, изменяя содержание ZIF-8 в композите, и, таким образом, регулировать его размер частиц.

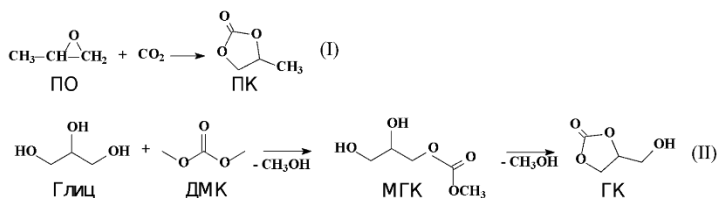


Рис. 1. Схема реакции синтеза циклических карбонатов

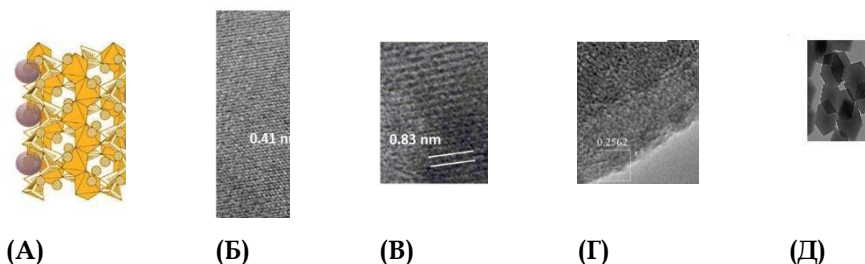


Рис. 2. Схема расположения кристаллов ZIF-8 в структуре AM-4 (А) и ПЭМ снимки, AM-4 (Б), 5%ZIF-8/AM-4 (В-Г) и ZIF-8 (Д)

Таблица 1. МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия Каталитические свойства AM-4, ZIF-8 и ZIF-8/AM-4 композитов в реакциях синтеза циклических карбонатов

	Реакция (I)а	Реакция (II)б
--	--------------	---------------

	Конверсия ПО, %	TONZIF-8 (г/гZIF-8)	Конверсия Глиц, %	Выход (ГК), %	TONZIF-8 (г/гZIF-8)
AM-4	54.3	-	93.2	64.2	-
0.5%ZIF-8/AM-4	57.1	3179	94.2	71.1	1860
5%ZIF-8/AM-4	61.5	280.0	96.9	60.1	153.6
10%ZIF-8/AM-4	64.3	132.6	-	-	
ZIF-8	67.9	14.0	71.3	0.3	<0.1

Условия реакции: (а) 24 ммоль ПО, 8 атм CO₂, 50 мг катализатора, 50 мг ТВАВr, 80 °С, 5 ч; (б) 1.26 Глиц, 2.14 ДМК (ДМК/Глиц = 2/1 моль/моль), 0.1 г катализатора, 90 °С, 24 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ - ИНДИКАТОРОВ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

Т.Н. Мороз¹, Н.А. Пальчик¹

В силу лабильности своей кристаллической структуры глинистые минералы являются индикаторами самых разнообразных физико-химических и термодинамических процессов, имеющих место в осадочном чехле оболочки Земли. На примере изучения донных осадков Охотского моря из районов существенно отличающихся по их геологическому строению и геохимической обстановке (Пальчик и др. 2008, Palchik et al, 2020), комплексом методов, в том числе дифрактометрии и колебательной спектроскопии (инфракрасной (ИК) и Рамановской (КР)) проведен анализ взаимосвязи состава и кристаллохимических особенностей глинистых минералов и карбонатов и их распределения вдоль колонки глубоководного бурения в центральной части Охотского моря и колонки Дерюгинской впадины. Исследования показали, что основную информацию об изменениях климата в ансамбле глинистых минералов несут иллит-смектит и иллит (рис. 1).

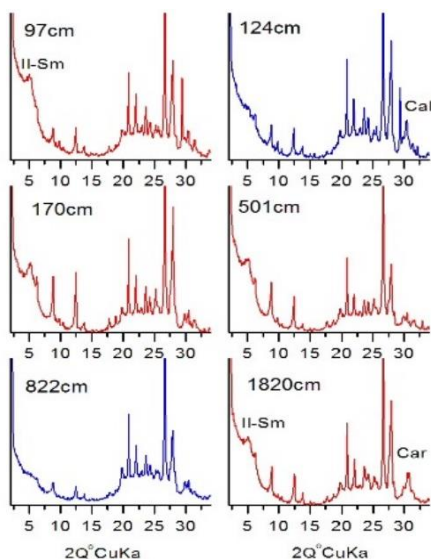


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм донных осадков, обработанных этиленгликолем из колонки Дерюгинской впадины, Охотское море

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, moroz@igm.nsc.ru

Наиболее ярким климатическим сигналом в минералогической летописи является концентрация смектитовых слоев в иллит-смектите, увеличение которой соответствует потеплению и увлажнению климата и наоборот. Этот показатель надежно фиксирует не только продолжительные, но и кратковременные климатические события.

Образование многих осадочных пород сегодня связывают с деятельностью микробов. Древние микробные сообщества участвуют как в образовании многих минералов, так и в их трансформации (Alekseev et al, 2016; Иванова, 2009; Kloprogge and Hartman, 2022). Согласно данным электронной микроскопии, смектитовая масса на многих участках образцов состоит из сросшихся и фоссилизированных бактериальных скоплений (рис. 2), которая морфологически выглядит как шарики и нити микронной и менее размерности. Известно, что Fe-бактерии образуют породы, богатые железом, например, Fe-смектиты, самым железистым из которых является нонтронит (Пальчик и др, 2017). Бактерии, которые поглощают Fe и Si, способствуют кристаллизации нонтронита при определенных стехиометрических соотношениях. Микро-КР спектроскопия микроорганизмов, внедренных в минеральную матрицу, открывает новые возможности в изучении индикаторов гео- и биохимического состояния окружающей среды, в том числе изменений климата. Цианобактерии являются идеальными модельными организмами для изучения реакции на геохимические и климатические изменения, включая многочисленные периоды похолодания и потепления, экстремально засушливые и влажные периоды. КР спектры подтверждают биологическую природу образцов. Полосы около 1346 см^{-1} , 1540 см^{-1} (рис. 3) могут указывать на присутствие хлорофилла и каротиноидных пигментов, входящих в состав цианобактерий. Примесь кальцита наблюдаются в спектре комбинационного рассеяния с длиной волны возбуждения 1064 нм у нонтронита из Тихого океана вместе с двумя широкими полосами флуоресценции при 1490 см^{-1} (1261 нм) и 2510 см^{-1} (1444 нм). Последние полосы регистрируются для всех образцов. Изучение глинистых минералов в ассоциации с другими минералами и микробными сообществами как индикаторов физико-химических и биохимических процессов перспективно и требует дальнейшего развития.

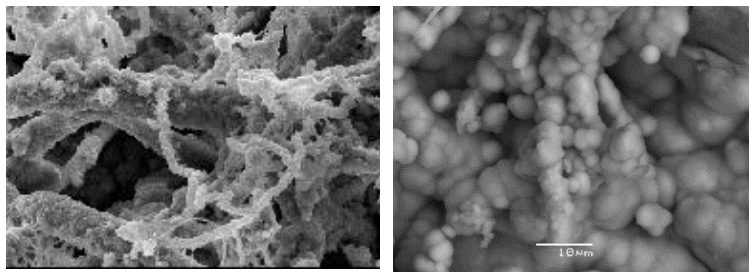


Рис. 2. СЭМ снимки нонтронитов

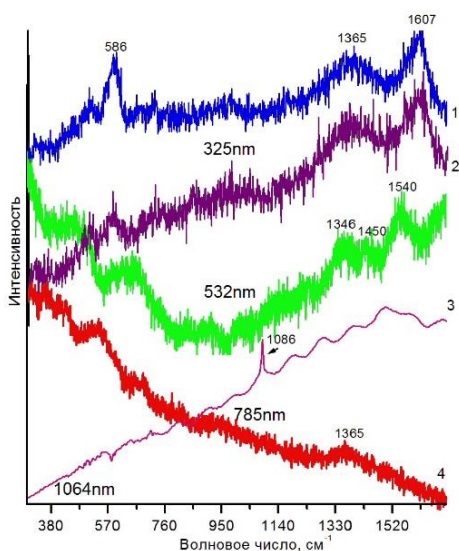


Рис. 3. КР спектры с возбуждением 325 нм, 532 нм, 785 нм и 1064 нм лазерным излучением нонтронитов из донных осадков Тихого океана (кривые 1, 3-5) и Охотского моря (кривая 2)

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГМ СО РАН. Авторы выражают благодарность А.Н. Деркачеву (Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН) за предоставленные образцы. Инструментальные исследования проведены в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований ИГМ СО РАН

Пальчик НА, Солотчина ЭП, Гольдберг ЕЛ и др. Кристаллохимия глинистых минералов в осадках Охотского моря как индикатор палеоклимата. Журнал неорганической химии. 2008. 54(6), с. 938-945.

Пальчик Н. А., Мороз Т. Н., Григорьева Т. Н. и др. Кристаллохимические особенности нонтронита из донных осадков Тихого океана // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1.С. 86-92

Palchik NA, Moroz TN, Miroschnichenko LV. et al. Crystal chemistry of carbonates and clay minerals from bottom sediments of Okhotskoe sea as an indicator of climate change. In: "Minerals: structure, properties, methods of investigation. Springer proceedings in earth and environmental sciences". Eds.: Votyakov S. et al. Springer. 2020. p.161-168.

Alekseev AO, Alekseeva TV, Gerasimenko LM et al. Modifications of selected clay minerals due to activity of filamentous alkaline cyanobacteria. In: "Biogenic—abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems, Lecture notes in earth system sciences" Eds.: Frank-Kamenetskaya O.V. et al. Springer. 2016. p. 29-42.

Иванова ЕА, Чижикова НП, Зенова ГМ, и др. Биодegradация глинистых минералов под влиянием цианобактериально-актиномицетных ассоциаций. Вестник Московского университета. 2009. 3. с.12-16.

Klopprogge JT.; Hartman H. Clays and the origin of life: the experiments. Life 2022, 12, 529.

СТРУКТУРНО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ "ШОКОЛАДНЫХ" ГЛИН СЕВЕРНОГО ПРИКАСПИЯ (НА ПРИМЕРЕ ОБНАЖЕНИЙ РАЙГОРОД И СРЕДНЯ АХТУБА)

Р.Э. Мусаэлян¹

Хвалыньские шоколадные глины (ШГ) одно из наиболее необычных седиментационных явлений Нижнего Поволжья. Работы по установлению их литолого-минералогических, стратиграфических и палеогеографических характеристик ведутся порядка полутора века. Установлено, что шоколадные глины относятся к полифациальному типу осадков морского генезиса второй половины позднего плейстоцена, а именно нижнехвалынскому интервалу. В последние года возраст ШГ был уточнен методом ОСЛ датирования и составил 16,9–9,6 тыс. лет назад для изучаемых разрезов Нижнего Поволжья - Средняя Ахтуба и Райгород (Kurbanov, 2021). На территориях Нижнего Поволжья они слагают, в большей части, поверхности западных участков раннехвалынской равнины, а также второй террасы р. Волги. Одной из актуальных задач является палеогеографическая реконструкция осадконакопления ШГ, а ее решением может стать минералогический анализ.

Цель данной работы провести некоторую литотипизацию полифациальной глинистой толщи, а именно детально охарактеризовать, как качественно, так и количественно ее минералогический состав. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: провести гранулометрическую литотипизацию слоев; выявить минералогические и микроскопические признаки сходства и различия литотипов внутри разрезов и между ними; предположить генетическую картину осадкообразования.

В рамках работы были детально изучены нижнехвалыньские отложения двух хорошо известных разрезов Райгород и Средняя Ахтуба, находящиеся на правом берегу реки Волга и левом берегу реки Ахтуба соответственно. Абсолютные отметки дневных поверхностей расположены на уровне 13,68 м н.у.м. для Райгорода и 14,89 м н.у.м. для Средней Ахтубы. Отбор образцов происходил из глинистых, алевритовых и песчаных прослоев.

¹ ФИЦ "Почвенный Институт им. В. В. Докучаева, Москва, Россия, romaniero1@gmail.com

Гранулометрический анализ был проведен двумя методами: в лазерном анализаторе размеров частиц Microtrac Bluewave и методом отмучивания. После чего данные были сопоставлены. Эта информация была применена для подсчета литологических гранулометрических коэффициентов, а также в генетических диаграммах. Результатом отмучивания являлись 4 фракции: <1мкм, 1-5мкм, 5-10мкм, >10мкм – все они были подвергнуты рентгенофазовому анализу на дифрактометре HZG 4a в исходном состоянии. Фракция <1мкм дополнительно сольватировалась этиленгликолем и прокаливалась при 550 °С. Некоторые образцы фракции <1мкм отдельно прошли контрактацию Li⁺ и K⁺ в растворах хлористого безводного лития и хлористого калия соответственно. Содержание калия во фракциях <1мкм было определено рентгенофлуоресцентным анализатором Perkin Elmer. Микроскопические исследования проводились на поляризационном микроскопе Olympus BX51.

На основе гранулометрических данных, были построены диаграммы распределения. Далее с учетом литологических коэффициентов выделены 7 литотипов: Ga1 (глина алевритистая), Ga2 (глина алевритовая), КСА (крупно-среднезернистый алеврит), КСАтп (крупно-среднезернистый алеврит с песчаной примесью), ТПкса (тонкопесчаный материал с крупно-среднезернистым алевритом), АГ (алеvрит с прослоями глины) и ГА (глина с прослоями алеврита).

Каждая фракция исследуемых образцов была изучена минералогически (рис.1). Наиболее информативной оказалась фракция <1мкм. В глинистых прослоях (Ga1, Ga2) обоих обнажений триоктаэдрический иллит преобладает над смектитом. В алевритовых прослоях (КСА, КСАтп, ТПкса) ситуация обратная – смектитовая фаза доминирует над диоктаэдрическим иллитом. Рентгеноструктурный анализ позволил уточнить некоторые особенности минеральных фаз. Набухающий компонент разреза Средняя Ахтуба представлен высокозарядным байделитом. В отложениях разреза Райгород, в свою очередь, высокозарядным монтмориллонитом. Подобные различия в соотношениях и структурах глинистых минералов предполагают разный источник сноса, но требуются уточнения.

Валовый химический анализ К₂О фракции <1мкм проводился для расчета содержания слюды по содержанию оксида калия (Alexiades, Jackson, 1966) и дальнейшего сопоставления с результатами РФА. Экспериментально было доказано, что большая часть слюдистого компонента в составе фракции <1мкм гидратирована.

Литотипизация на основе гранулометрического состава была уточнена не только минералогическими, но и микроскопическими данными. Выделенные в шлифах текстурно-структурные особенности литотипов позволили построить фациальную модель двух разрезов. Литературные фаунистические данные и OSL датирование дали возможность произвести корреляцию по стратиграфическим уровням.

Фациальная интерпретация позволила предположить в большей мере спокойный гидродинамический характер среды на момент осадконакопления. Изредка, видимо, происходило нарушение активности вод за счет воздействия русловых донных течений и изменения уровня моря.

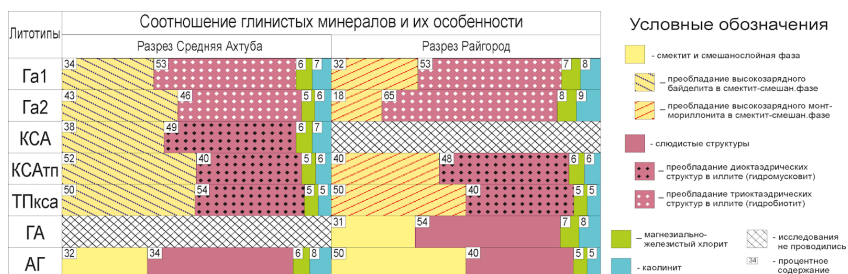


Рис. 1. Соотношение глинистых минералов разрезов Райгород и Средняя Ахтуба, и их кристаллоструктурные особенности. Га1 (глина алевритистая), Га2 (глина алевритовая), КСА (крупно-среднезернистый алеврит), КСАтп (крупно-среднезернистый алеврит с песчаной примесью), ТПкса (тонкопесчаный материал с крупно-среднезернистым алевритом), АГ (алеваит с прослоями глины) и ГА (глина с прослоями алеврита)

Alexiades C. A., Jackson M. L. Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Proceed. 14-th conf. on clays and clay minerals. Pergamon Press, London, 1966

Kurbanov, R, Murray, A, Thompson, W, Svistunov, M, Taratunina, N, Yanina, T. First reliable chronology for the Early Khvalynian Caspian Sea transgression in the Lower Volga River valley // Boreas, bind 50, nr. 1. 2021, p. 134-146.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ МАТРИКСА МОРСКИХ ООИДОВЫХ ЖЕЛЕЗНЯКОВ (БАКЧАРСКОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

М.А. Рудмин¹

Глинистые минералы являются важным составляющим компонентом морских ооидовых железняков и могут быть представлены различными минеральными фазами и их ассоциациями. Механизмы модификации, эволюции и/или трансформации глинистых минералов (Damyantov and Vassileva, 2001) в условиях образования морских месторождений железа остаются мало изученными. Наиболее исследованными из филлосиликатов в железняках является глауконит как минерал-индикатор прибрежно-морского диагенеза (Rudmin et al., 2017). Однако условия накопления филлосиликатов группы смектита и иллита среди фанерозойских месторождений ооидовых железняков практически не освещены. При этом проблема генезиса ооидовых железных руд уже более столетия служит основной для разнотипных теорий между «нептуническими» и «плутоническими» гипотезами (Страхов, 1947; Van Houten, 1990; Kimberley, 1994).

Цель данной работы заключается в исследовании происхождения и эволюции филлосиликатов как основных минералов матрикса или цемента ооидовых железняков для оценки (1) взаимосвязей с аутигенными минералами цемента и (2) критериев основных процессов формирования месторождений морских железных руд на примере мел-палеогенового Западно-Сибирского бассейна. Объектом изучения является крупнейшее Бакчарское месторождение, которое вмещает около 25 млрд тонн запасов железа в виде ооидовых руд (Белоус и др., 1964; Rudmin et al., 2019).

В целом содержание глинистых минералов изменяется от 0.4% до 44.0%. Максимальная доля филлосиликатов характерна для перекрывающих рудные тела глинистых пород люлинворской свиты и для алевролитовых пород славгородской и ипатовской свит месторождения. Основные филлосиликаты представлены иллитом, иллит-смектитом, каолинитом, монтмориллонитом, нонтронитом,

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, rudminma@gmail.com, rudminma@tpu.ru, Тюменский государственный университет, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (X-BIO)

сапонитом, бертьерином и шамозитом. Закономерные изменения минерального и химического состава глинистой фракции прослеживаются относительно проксимальных зон рудообразующего процесса, который подтверждается по наличию «прожилковообразного» сидерита, содержащего флюидные включения с высокой температурой гомогенезации. Максимальная доля каолинита приурочена к слоям с высокой долей сидерита с наименьшими значениями $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$. Ниже или выше зоны максимального насыщения подобным сидеритом происходит утяжеление $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$, при этом возрастает доля иллит-сметкита и монтмориллонита в глинистой фракции. Увеличение доли каолинита в валовом составе глинистой фракции и увеличение доли железа в октаэдрических позициях минералов группы сметкита являются основными специфическими признаками матрикса в проксимальной зоне рудных залежей.

Для оперативного определения проксимальной, промежуточной и дистальной зоны относительно рудообразующего процесса предлагается использовать индекс соотношение доли филлосиликатов 1М типа (каолинит) к основным разбухающим филлосиликатам 2М в глинистой фракции (К/М минеральный индекс). Индекс К/М в проксимальных зонах имеет следующие вариации 1.1–8.0, в умеренных (промежуточных) зонах – 0.6–1.4, в дистальных – 0.2–0.7. Каолинитизация уже отмечалась как следствие диагенеза в железняках (Salama, 2014). В частых случаях процесс каолинитизации связан с прогрессивным изменением вулканического стекла и слюд. Предполагается, что прибрежно-морская фациальная обстановка способствовала накоплению монтмориллонитового и иллитового матрикса осадка, который трансформировался в нонтронитовый и сапонитовый при активизации силовых процессов с диффузией флюидных растворов через морские отложения. Проксимальная зона этого рудообразующего процесса характеризуется нонтронит-каолинит-хлоритовой ассоциацией филлосиликатного матрикса с прожилковым и массивным сидеритом, промежуточная зона – монтмориллонит-иллит-сапонит-нонтронитовой ассоциацией с «вкрапленным» сидеритом, дистальная – иллит-монтмориллонитовой ассоциацией (иллит-сметкитовой) с редкими включениями сидерита.

Результаты авторских исследований получены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (21-17-00019).

Damyantov, Z., Vassileva, M., 2001. Authigenic phyllosilicates in the Middle Triassic Kremikovtsi sedimentary exhalative siderite iron formation, Western Balkan, Bulgaria. *Clays and Clay Minerals* 49, 559–585.

Kimberley, M.M., 1994. Debate about ironstone: has solute supply been surficial weathering, hydrothermal convection, or exhalation of deep fluids? *Terra Nova* 6, 116–132. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.1994.tb00645.x>

Rudmin, M., Banerjee, S., Mazurov, A., 2017. Compositional variation of glauconites in Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary iron-ore deposits in South-eastern Western Siberia. *Sedimentary Geology* 355, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2017.04.006>

Rudmin, M., Mazurov, A., Banerjee, S., 2019. Origin of ooidal ironstones in relation to warming events: Cretaceous-Eocene Bakchar deposit, south-east Western Siberia. *Marine and Petroleum Geology* 100, 309–325. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2018.11.023>

Salama, W., 2014. Paleoenvironmental significance of aluminum phosphate-sulfate minerals in the upper Cretaceous ooidal ironstones, E-NE Aswan area, southern Egypt. *International Journal of Earth Sciences* 103, 1621–1639. <https://doi.org/10.1007/s00531-014-1027-4>

Van Houten, F.B., 1990. Palaeozoic oolitic ironstones on the North American Craton. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 80, 245–254. [https://doi.org/10.1016/0031-0182\(90\)90135-T](https://doi.org/10.1016/0031-0182(90)90135-T)

Белоус, Н.Х., Николаева, И.В., Казанский, Ю.П., Бабин, А.А., Клярковский, В.М., Бердников, А.П., Юшин, В.И., Нагорский, М.П., Дьяконова, Н.Д., Вдовин, В.В., 1964. Западно-Сибирский железорудный бассейн. СО РАН СССР, Новосибирск.

Страхов, Н.М., 1947. Железорудные фации и их аналоги в истории Земли. Опыт историко-географического анализа процесса осадкообразования. Труды ГИН АН СССР. Геологическая серия 73, 261–267.

РАСТВОРЕННЫЕ СОЛИ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ВЕРХНЕГО ТЕРМАЛЬНОГО ПОЛЯ ВУЛКАНА БУРЛЯЩЕГО (КРОНОЦКИЙ ЗАПОВЕДНИК, КАМЧАТКА)

А.В. Сергеева¹, М.А. Назарова¹, А.Н. Купчиненко¹

Работа посвящена изучению минералообразования в глинистых плащах современных термоаномалий, в условиях сольфатарной деятельности, на примере вулканического массива Большой Семячик. Исследовано термальное поле Верхнее, локализованное в привершинной части вулкана Бурлящего, который является частью вулканического массива Большой Семячик, расположенного в Кроноцком заповеднике (Камчатка). Верхнее термальное поле имеет протяженность порядка 500 м, состоит из нескольких интенсивно прогретых участков, характеризуется интенсивной сольфатарной деятельностью. Верхняя часть поля примечательна наличием мощных парогазовых струй с температурами более 130 °С, в составе газов доминирует CO₂, на втором месте H₂S, а в составе вод отмечается присутствие аммония. (Аверьев В.В., Вакин Е.А., 1966). В этих условиях интерес представляют минеральные ассоциации глинистых плащей в привязке к солевому составу поровых растворов. Соли, содержащиеся в поровых растворах глин, контролируют рН среды, имеют разнообразный катионный состав, и могут влиять на ассоциации глинистых фракций. В настоящей работе определены растворимые соли поровых растворов и глинистые минералы, контактирующие с ними.

Образцы для исследования были отобраны с приповерхностной части глинистого плаща, с прогретых грунтов, имеющих температуру от 100 °С и ниже. Соли поровых растворов были получены при выпаривании водных вытяжек из глин, глинистая фракция была получена методом седиментации и высушена при температуре 105 °С до постоянной массы. Исследование состава солей и глинистых фракций было выполнено методами рентгеновской дифрактометрии и инфракрасной спектроскопии. Дифрактограммы были записаны с помощью рентгеновского дифрактометра XRD 7000 (Shimadzu) в диапазоне 4 – 65 град. 2θ, с шагом 0.1 град. 2θ, скорость сканирования 2 град./мин, что эквивалентно выдержке в точке 3 с. Образцы, содержащие монтмориллонит, были дополнительно исследованы в насыщенном глицеринном состоянии, для идентификации лабильных слоев по смещению базальных рефлексов.

¹ *Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, anastavalers@gmail.com*

В сухом остатке от поровых растворов чаще всего встречаются алуноген ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$), сабеит ($(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$), сульфаты железа (II) с различным содержанием кристаллизационной воды ($\text{FeSO}_4 (1-7)\text{H}_2\text{O}$). Реже встречаются кокимбит ($((\text{Al},\text{Fe})_3(\text{SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$), чермигит ($(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), галотрихит ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$), карлсонит ($(\text{NH}_4)_5\text{Fe}^{3+}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), аналог соли Мауса ($\text{M}^1_5\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), минералы группы вольтаита ($\text{M}^1_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), где M^1 – одновалентные катионы.

Глинистые минералы представлены каолинитом и/или диккитом практически всегда в ассоциации с натроалунитом ($\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) и аммониярозитом ($(\text{NH}_4)\text{Fe}^{3+}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), также встречаются полевые шпаты, кварц, пирит и/или марказит, монтмориллонит. Аммониярозит чаще всего встречается в тех глинах, в поровых растворах которых присутствуют сабеит и/или карлсонит, в то время как натроалунит в составе глинистых минералов коррелирует с наличием в растворах алуногена. Монтмориллонит фиксируется редко, и он низкого структурного совершенства ввиду агрессивной кислой среды поровых растворов.

Диккит является высокотемпературной полиморфной модификацией каолинита, и отражает кристаллизацию при сравнительно высоких температурах (более 120 °С). Совместное присутствие каолинита и диккита, вероятно, определяется локальным понижением температуры разгрузок, при сохранении кислых условий (Киселева И. А., 2011; Ruiz Cruz M.D., Andreo B., 1996).

Соли трехвалентного железа и алюминия понижают pH поровых растворов благодаря гидролизу катионов приблизительно до 3–3.5. Выделение натроалунита и аммониярозита по реакции $\text{M}^{\text{III}}_2\text{SO}_4 + 3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 2\text{M}^{\text{III}}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}_2\text{SO}_4$ также сопровождается понижением pH (M^{III} – трехвалентные катионы). Кислая среда растворов не способствует кристаллизации монтмориллонита, поэтому он сравнительно редок в ассоциациях и низкого структурного совершенства, в то время как для каолинитовых минералов среда благоприятна.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-35-70008.

Аверьев В.В., Вакин Е.А. Термальные поля вулканического массива Большой Семячик. Бюллетень вулканологических станций. 1966. № 42. с. 3-16.

Киселева И. А., Огородова Л. П., Крупская В. В., и др. Термодинамика минералов каолинитовой группы. Геохимия. 2011. № 8. с. 839–848.

Ruiz Cruz M.D., Andreo B. Genesis And Transformation Of Dickite In Permo-Triassic Sediments (Betic Cordilleras, Spain). Clay Minerals. 1996. V. 31. P. 133-152.

ГИДРОТАЛЬКИТ СРЕДИ МЕТАМОРФИЗОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ ЦЕОЛИТОВОЙ ФАЦИИ СКАРНОВ И РУД РУДНОГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ВОСТОЧНО-СИБИРСКАЯ ПЛАТФОРМА

Э.М. Спиридонов¹, Г.Н. Киров², П.В. Иванова¹

Продукты регионального низкоградного метаморфизма (НГМ) погружения в условиях цеолитовой фации распространены в плитном чехле платформ, покрытых толщами базальтов и насыщенных интрузивами базитов (Миясиро, 1976; Спиридонов и др., 2000; Philpotts, Auge, 2009 и др.). Среди производных НГМ распространены минералы группы гидроталькита = слоистые карбонат - гидроксиды Mg, Fe, Ni, Al, Cr, Mn, Co, Zn. Они развиты среди продуктов НГМ базитов и гипербазитов от альпинотипных гарцбургитов до кимберлитов, магнезиальных скарнов и скарноидов, кальцифиров, камафоритов (Foshag, 1920; Курнаков, Черных, 1926; Миясиро, 1976; Варлаков, Поляков, 1986; O'Hanley, 1996; Gaines et al., 1997; Low grade., 1999; Спиридонов и др., 2000, 2006; Янакиева и др., 2007; Philpotts, Auge, 2009; Spiridonov et al., 2015). Многие из этих образований ранее рассматривали как гипергенные. Кроме того, минералы группы гидроталькита развиты в отложениях низкотемпературных фумарол в щелочных базальтоидах и среди продуктов диагенеза глинисто-эвапоритовых толщ (Foshag, 1920). Гидроталькит обычно образуется при замещении серпентиновых минералов, талька, хлоритов, шпинели. По данным Г. Н. Кирова верхний предел устойчивости гидроталькита около 180°С (Zaneva et al., 2006).

Ангаро - Илимская железорудная провинция. Для древней Восточно-Сибирской платформы характерны значительная мощность плитного чехла и колоссальный масштаб трапшовой платобазальтовой формации поздней перми – раннего триаса около 250 Ма. Среди отложений плитного чехла масса эвапоритов, в том числе соленосных пород и солей, которые сопровождают Mg-Na-Ca-Cl рассолы с минерализацией до 650 кг/т. В тех участках, где расплавы платобазальтов внедрились в рассолы, произошли фреатомагматические извержения, возникли трубки взрыва базальтов, сопровождаемые известковыми и магнезиальными скарнами и месторождениями железа. Наиболее крупные месторождения расположены в бассейнах рек Ангары и Илима, крупнейшие – Коршуновское и Рудногорское (Антипов и др., 1960; Павлов, 1961).

Проявления регионального НГМ. Трапшная формация и подтрапшная толща были захвачены НГМ погружения. Магматиты и руды трапшной формации, породы подтрапшных толщ и кимберлиты

¹ МГУ, Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com

² Софийский гос. университет им. Св. Ивана Рилского, София, Болгария

дотраппового возраста в различной степени замещены средне-низкотемпературными метаморфогенно-гидротермальными минералами (Вахрушев, 1979; Спиридонов и др., 2000, 2006 и др.). А. В. Уханов с соавторами показали, что источник вод, которые произвели серпентинизацию кимберлитов, метеорный, а не магматогенный. В рудногорских базальтах и габбро-долеритах метаморфогенные новообразования - альбит, хлориты, эпидот, титанит, кальцит, пренит, калишпат, пумпеллит-Fe, датолит, ксонотлит, пектолит, цеолиты, лепидокрокит.; в магнезиальных и известковых скарнах - лизардит, клинохлор, тальк, актинолит, пирит, кальцит, гидророссуляр, брусит, гидроталькит, хлорманассеит.; в магнетитовых рудах - клинохлор, кальцит, исландский шпат, пирит, гематит, тальк, кварц (аметист), сепиолит, гидроталькит, сапонит, марказит, самородное серебро.. Их сопровождают жилы кальцита с гидроталькитом, сепиолитом, лепидокрокитом, лизардитом и гидромагнезитом, изредка с палыгорскитом. Параметры НГМ: 1 стадия - в условиях цеолитовой фации (изотопный Rb/Sr возраст по апофиллиту 232-212 млн. лет); 2 стадия - в условиях от цеолитовой до пренит-пумпеллитовой фаций (Rb/Sr возраст по апофиллиту и по метабазальтам 212 - 196 млн. лет); 3 стадия - в условиях от высоко- до низкотемпературной части цеолитовой фации (изотопный Rb/Sr возраст по апофиллиту и по метабазальтам 187-122 млн. лет), изохронный Rb/Sr возраст исландского шпата - 122±1 млн. лет (Spiridonov et al., 2016). Изотопный возраст низкоградно метаморфизованных базальтов и долеритов, включая послезелезорудные, по данным Г. Д. Феоктистова составляет 170-188 млн лет. Изотопный возраст апатита, сингенетичного метаморфогенному клинохлору, - 120 млн лет (данные А. Г. Полозова).

НГМ в Рудногорском месторождении. На скарно-рудные образования наложены эпигенетичные относительно низкотемпературные ассоциации не менее, чем трёх поколений, - ранние (серпентин - лизардит по магнезиальным скаернам, тальк и клинохлор; пеннин и ромбоэдрический кальцит сиреневого и белого цвета, апатит среди известковых скарнов и магнетитовых руд); более поздние зоны с селадонитом, кварц-аметистовые гнёзда и жилы с оторочками пеннина и талько-хлорита, гнёзда и прожилки белого кальцита, кварца и цеолитов (шабазит, томсонит, мезолит, нередко красноватого цвета из-за микровостков и плёнок лепидокрокита), исландский шпат в золотисто-жёлтых кристаллах с поперечником до 35 см, обособленных или выросших на сиреневый кальцит; наиболее поздние - сепиолит - лепидокрокитовые прожилки и инкрустации брекчий и связанные с ними гидроталькит - кальцитовые жилообразные гнёзда, инкрустации и цемент брекчий в крутопадающих зонах дробления среди скарнов и руд. Их образуют шарообразные кристаллы кальцита, гидроталькит, сепиолит, Al-лизардит, гидромагнезит, палыгорскит, коршуновскит. Шарообразный скаленоэдрически-ромбоэдрический кальцит и гидроталькит сконцентрированы в основном в полостях выщелачивания среди магномагнетитовых руд (рис. 1), инкрустированных клинохлором. Гидроталькит вырос на частично растворённые кристаллы

скеленоэдрически-ромбоэдрического и реже скеленоэдрического кальцита и клинохлора, частью врос в кристаллы кальцита.

Гидроталькит Рудногорского месторождения образует крупнейшие в Мире правильной и скелетной формы пластины размером до 20x10x2 см. В полостях с шарообразным кальцитом большинство кристаллов гидроталькита удлинённые и в заметной степени расщеплены. В полостях без шарообразного кальцита кристаллы гидроталькита псевдогексагональные, не расщеплённые. Цвет минерала от белого до желтовато-белого и светло-серого с бледным кремевым оттенком. Блеск перламутровый. Спайность по базису совершенная, крупные кристаллы легко раскалываются на пластины, обычно они ломкие, легко крошатся. Некоторые спайные пластинки гидроталькита толщиной менее трети мм просвечивают. Помимо пластинчатых кристаллов, масса гидроталькита слагает мелкие метасомы в агрегатах магнетита (рис. 2).



Рис. 1. Фотографии находок гидроталькитов

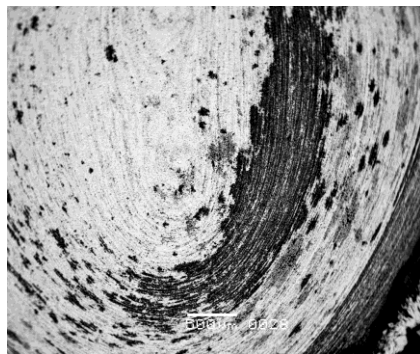
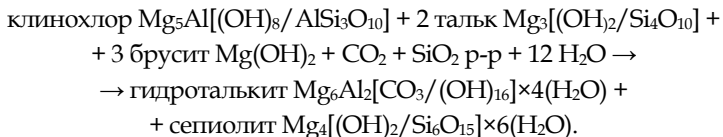


Рис. 2. Гидроталькит (чёрный) замещает магнетит. В отражённых электронах

По данным весового химического анализа, состав гидроталькита отвечает $(\text{Mg}_{5,94}\text{Mn}_{0,02}\text{Zn}_{0,01}\text{Ca}_{0,04})_{6,01}(\text{Al}_{1,95}\text{Fe}^{3+}_{0,04})_{1,99}[(\text{CO}_3)_{1,01}/(\text{OH})_{16}]\times 4,01(\text{H}_2\text{O})$. По данным атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой гидроталькит содержит в г/т: Ca 280; Mn 210; Na 180; S 73; K 64; Zn 50; Li 42; Ni 11; Ti 9; Sn, Ba 7; Sr 6; B, W 5; Bi 4; Sb, Se 2; Cu, P, As, Cr, Hg 1; Pb, Ag 0.5 (анализ выполнен в ИОНХ РАН). Натрий и калий вероятно присутствуют в минерале в виде хлоридов в жидких включениях. Термограмма минерала близка к этлонной. Рентгенограмма порошка - дифрактограмма получена из образца, для которого выполнен химический анализ. Параметры ромбоэдрической ячейки гидроталькита - $a_0 = 6.12$ (2) Å; $c_0 = 45,28$ (5) Å; $V = 1469$ Å³; $Z = 3$. Вероятная реакция образования рудногорского гидроталькита в условиях цеолитовой фации метаморфизма:



По данным Г. Н. Кирова (Zaneva et al., 2006), кристаллы рудногорского гидроталькита содержат существенную примесь его гексагонального полиморфа – манассейта.

Продукты замещения рудногорского гидроталькита. Большинство кристаллов рудногорского гидроталькита густо проросло тончайшими метасомами Al-лизардита вдоль плоскостей спайности, по границам мелких кристаллов и в их объёме. Особо эффектны вязь Al-лизардита вдоль границ мелких монокристаллов гидроталькита и изогнутые пластинчатые вростки Al-лизардита, отпрепарированные при природном травлении гидроталькита (рис. 3).

Состав Al-лизардита отвечает $(\text{Mg}_{2.60}\text{Fe}^{2+}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Al}_{0.34})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH}_{3.74}\text{Cl}_{0.02}\text{O}_{0.34})_4$. Распространены кристаллы гидроталькита с наростами и метасоматическими вростками тонкозернистых агрегатов гидромагнезита. Их размер до 19 мм в поперечнике, обычно менее 4 мм. Широко распространено замещение гидроталькита гидромагнезитом вдоль трещин спайности. Вероятная реакция преобразования (замещения) рудногорского гидроталькита:

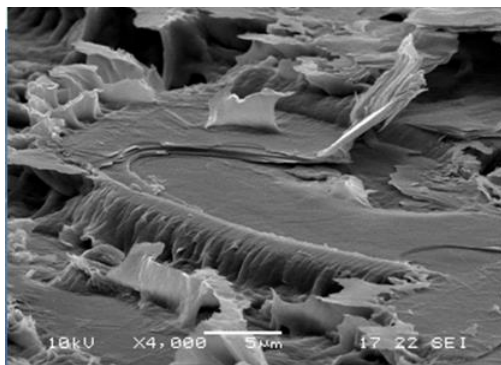
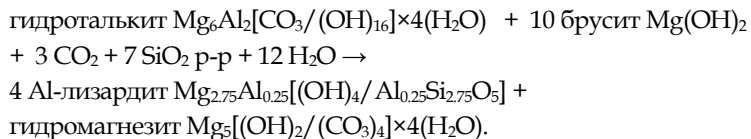


Рис. 3. Рудногорское. Изображение гидроталькита и замещающего его лизардита (светлое) в отражённых электронах. Скульптуры природного травления гидроталькита

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-05-00490)

- Антипов Г. И., Иващенко М. А., Коробельников М. М. и др. Ангаро-Илимские железорудные месторождения трапповой формации южной части Сибирской платформы. М.: Госгеолтехиздат. 1960. 370 с.
- Варлаков А. С., Поляков В. О. Жильные минералы из родингитов Баженовского месторождения хризотил-асбеста. В кн.: Материалы к топоминералогии Урала. Свердловск: изд. УНЦ АН СССР. 1986. С. 71–77.
- Вахрушев В. А. Сепиолит из Рудногорского железорудного месторождения (Восточная Сибирь) // Минералы и парагенезисы минералов горных пород и руд. Л.: Наука. 1979. С. 153–155.
- Курнаков Н. С., Черных Д. С. Физико-химические исследования гидроталькита и пироаурита // Зап. ВМО. 1926. Ч. 55. С. 118–125.
- Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса. М.: Мир, 1976. 536 с.
- Павлов Н.В. Магномангнетитовые месторождения района Тунгусской синеклизы Сибирской платформы. М.: Наука. 1961. 224 с.
- Спиридонов Э. М., Иванова П. В., Киров Г. Н и др. Послескарновые гидротермалиты Рудногорского месторождения в трубке взрыва базальтов трапповой формации (юг Сибирской платформы). В кн.: Вулканизм и геодинамика. Т. 3. Улан-Удэ: изд. Бурятского НЦ СО РАН. 2006. С. 771–775.
- Спиридонов Э. М., Ладыгин В. М., Симонов О. Н. и др. Метавулканиты пренит - пумпеллитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: изд. МГУ. 2000. 212 с.
- Янакиева Ж., Начев Ч., Янакиева Д., Спиридонов Э. М. Пироаурит, гидроталькит и манассеит месторождения Крумово (первые находки в Болгарии). В кн.: Минералогические исследования и минерально-сырьевые ресурсы России. М.: 2007. С. 182–184.
- Foshag W.F. The chemical composition of the hydrotalcite and the hydrotalcite group of minerals // USA National Museum Proc. 1920. Vol. 58. P. 147-153.
- Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E. et al. Dana's new mineralogy. 8th ed. Wiley. New York: 1997. 1816 p.
- Low Grade Metamorphism. Frey M. & Robinson D. (eds.). Oxford: Blackwells Science. 1999. 313
- O'Hanley D.S. Serpentinites. Oxford University Press. 1996. 277 p.
- Philpotts A.R., Ague J.J. Principles of igneous and metamorphic petrology. Cambridge University Press, 2009. 667 p.
- Spiridonov E.M., Serova A.A., Kulikova I. M. et al. Metamorphic-hydrothermal Ag-Pd-Pt mineralization in the Noril'sk sulfide ore deposit, Siberia // Canad. Mineral. 2016. Vol. 54. P. 429-452. DOI 10.3749//canmin.1500028.
- Zaneva S., Tzvetkov P., Stanimirova Ts., Киров G.N. Study of the layered double hydroxide minerals stability // Proc. Bulgar. Acad. Sci. 2006. Vol. 59. P. 393-398.

СОСТАВ ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ В НЕФТЕНАСЫЩЕННЫХ И ВОДОНАСЫЩЕННЫХ КОЛЛЕКТОРАХ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ)

М.В. Шалдыбин¹, А.В. Канаки¹

С целью изучения глинистой фракции песчаных пород-коллекторов был изучен керн скважин Широкого Приобья вскрывших продуктивные пласты группы Ю (юрский комплекс) и группы БС (нижний мел) с глубиной залегания от 2200 до 2800 метров. Глинистая фракция была изучена дифрактометрическим методом на рентгеновском дифрактометре РИГАКУ. Для исследования были выбраны скважины, в разрезе которых отчетливо проявлены интервалы с нефтенасыщением и водонасыщением с целью выявить различие в их составе. Кроме того, данные скважины были выбраны из активно разрабатываемых в настоящее время пластов нефтяного месторождения.

Содержание глинистой составляющей для песчаников нефтегазоносного осадочного бассейна Западной Сибири может колебаться в широких пределах от 0 до 15 % (Shaldybin et al., 2021). Наиболее значительная часть глинистого материала встречается в юрском разрезе (до 6-8%, в среднем) при преобладании в составе глин каолинита (как правило более 55-60 % от валового состава). В свою очередь для коллекторов нижнего мела наблюдается значительное снижение глинистой компоненты (до 1-3 %, в среднем) при значительной доли алевритовой составляющей, а наиболее характерным глинистым минералом является хлорит. В основных разрабатываемых пластах группы БС (нижний мел) породы представляют собой аркозовые (преимущественно кварц-полевошпатовые) песчаники с суммарным содержанием глинистой фракции от 1 % до 8 % а минералогия глин в них представлена на 60 % хлоритом, 15 % каолинитом и 25 % иллитом (рис. 1).

¹ АО «ТомскНИПИнефть»

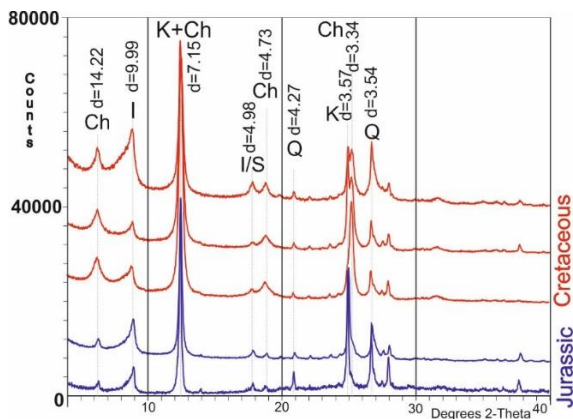


Рис. 1. Состав глинистой фракции пород коллекторов

Результаты показали, что состав как минеральной части, так и его глинистой фракции для нефтенасыщенной и водонасыщенной частей практически ничем не отличаются (рис. 1-2).

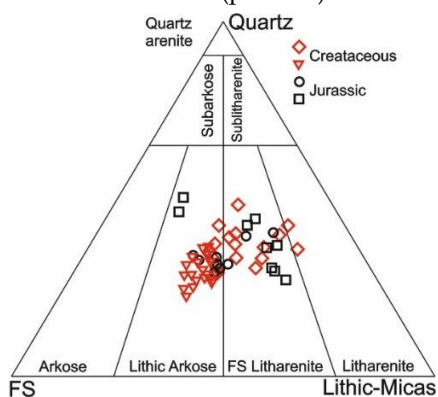


Рис. 2. Минеральный состав пород коллекторов

Изучение разрезов под электронным микроскопом показало, что в нефтенасыщенных песчаниках наблюдаются многочисленные деформации и изломы пластинок и глинистых агрегатов, по-видимому связанные с движением по проницаемым каналам природных (нефть, УВ) или технологических (водных, используемых для вытеснения нефти) флюидов (рис. 3). Подобный вывод был также сделан ранее для меловых песчаников Северного моря (Wilson et al., 2014). Данный вывод пока носит предварительный характер и требует больше информации для подтверждения.

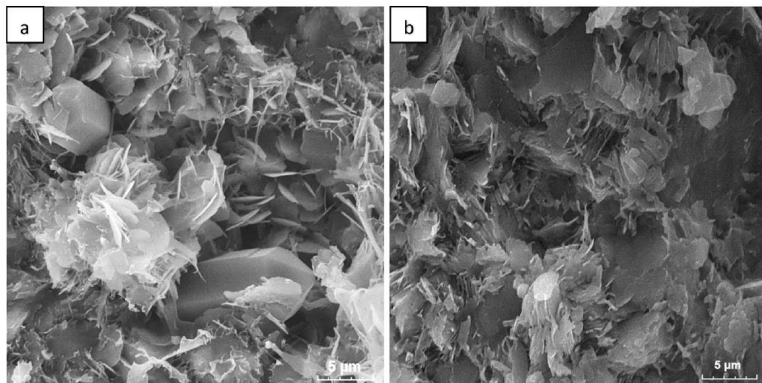


Рис. 3. Снимки СЭМ показывающие: а) первоначальную пористость с налипшими агрегатами хлорита (песчаник без нефтенасыщения); б) деформации глинистых агрегатов (хлорит и каолинит) в результате движения по проницаемым каналам технологических флюидов

Shal'dybin M. V., Wilson M.J., Wilson L., Muslimova A.V., Cherdantseva D.A., Molokov P.B., 2021. Jurassic and Cretaceous clastic petroleum reservoirs of the West Siberian sedimentary basin: Mineralogy of clays and influence on poro-perm properties. *Journal of Asian Earth Sciences*, V. 222, 104964.

Wilson, L., Wilson, M.J., Green, J., Patey, I., 2014. The Influence of Clay Mineralogy on Formation Damage in North Sea Reservoir Sandstones: A review with Illustrative Examples. *Earth Sci. Rev.* 134, 70–80.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ ОСАДОЧНОГО ВЕЩЕСТВА ТИХООКЕАНСКИХ ВОД В ДОННЫХ ОСАДКАХ ЧУКОТСКОГО МОРЯ

М.В. Шаповалова¹, А.С. Астахов¹

Северный Ледовитый океан играет важную роль в регулировании климата Земли через механизм обратной связи лед-альбеда. Уникальные температурные и соленосные качества влияют на перемещение вод внутри бассейна и на силу глубоководной конвекции. Также отличительными особенностями обладает процесс взаимодействия с водами других бассейнов. Оценивая степень взаимодействия в системе Тихий океан–Северный Ледовитый океан–Атлантический океан, можно проследить историю развития данных водных бассейнов.

Целью работы явилось обобщение информации по изменчивости вещественного состава голоценового осадочного чехла Чукотского моря для выявления особенностей вещественного состава донных осадков, указывающих на привнос осадочного вещества водами, поступающими через Берингов пролив. В основу исследования были положены данные по химическому составу донных осадков и голоценовых отложений Чукотского моря из баз данных ТОИ ДВО РАН (Astakhov, et al., 2015; 2020) и результаты изучения их минерального состава, включая результаты различных авторов (Kobayashi et al. 2016; Nwaodua et al., 2014; Ortiz et al., 2009; Swärd H. et al., 2018). Химический состав осадков изучался рентгенофлюоресцентным методом на энергодисперсионном спектрометре ARL Quant'X, Thermo Fisher Scientific Inc., ICP-AES методом на спектрометре ICP6500 Duo (Thermo Electron Corp.), и ICP-MS методом на масс-спектрометре Agilent 7500 по стандартным методикам. В качестве эталонов использовались SGH5, MAN, JH-1 и другие. Минеральный состав осадков изучался на рентгеновском дифрактометре ВТХ OLYMPUS III, расшифровка дифрактограмм выполнялась в программе X Powder.

Выявлено, что наиболее характерными индикаторами осадочного вещества, поступающего через Берингов пролив, является содержание

¹ Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева ДВО РАН, г. Владивосток, shapovalova.mv@poi.dvo.ru

некоторых биогенных и редокс-чувствительных элементов в соотношении с типичными литогенными (Ca/Al; Sr/Al; Mg/Al, As/Rb), а также содержание хлорита, соотнесенное к минералам характерным для терригенного стока бассейна Северного Ледовитого океана. Вариации значений (хлорит + каолинит)/иллит и хлорит/иллит в донных осадках Чукотского моря, отражают долю вещества, поступившего из Берингова моря и, с учетом перераспределения его течениями, могут использоваться для оценки притока тихоокеанских вод через Берингов пролив.

Проведенное исследование показало, что, химический и минеральный состав четвертичных отложений Чукотского моря может быть использован для реконструкций палеоокеанологических условий в зоне взаимодействия Северного Ледовитого и Тихого океанов.

Исследование выполнено при поддержке РФФ, грант № 21-17-00081.

Astakhov, A.S. Bosh A.A., Kolesnik A. N., Obrezkova M.S. Sediment geochemistry and diatom distribution in the Chukchi Sea: Application for bioproductivity and paleoceanography // Oceanography. 2015; 28(3):190–201.

Astakhov A.S. Xuefa Shi, Darin A. V., Kalugin I. A., Hu Limin, Tsoy I. B., Kolesnik A. N., Obrezkova M.S., Alatortsev A. V., Babich V. V., Plotnikov V. V. Reconstructing ice conditions in the southern Chukchi Sea during the last millennium based on chemical composition of sediments and diatom assemblages // Marine Geology. 2020 106220.

Kobayashi D. Yamamoto M., Irino T., Park Y.-H., Nam S.-I., Harada N., Nagashima K., Chikita K., Saitoh S.-I. Distribution of detrital minerals and sediment color in western Arctic Ocean and northern Bering Sea sediments: Changes in the provenance of western Arctic Ocean sediments since the last glacial period // Polar Sciences. 2016;10(4):519–31.

Nwaodua E.C., Ortiz J.D., Griffith E.M. Diffuse spectral reflectance of surficial sediments indicates sedimentary environments on the shelves of the Bering Sea and western Arctic // Marine Geology. 2014; 355, 218–233.

Ortiz J.D. Polyak L., Grebmeier J.M., Darby D., Eberl D.D., Naidu S., Nof D. Provenance of Holocene sediment on the Chukchi-Alaskan margin based on combined diffuse spectral reflectance and quantitative X-Ray Diffraction analysis // Global Planetary Change. 2009;68(1):73–84.

Swärd Henrik, Matt O'Regan, Christof Pearce, Igor Semiletov, Christian Stranne, Henrik Tarras, Martin Jakobsson Sedimentary proxies for Pacific water inflow through the Herald Canyon, western Arctic Ocean // ARCTOS. 2018;4(1):1–13.

МАТЕРИАЛЫ

**V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022**

**СЕКЦИЯ С3: ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ, КОЛЛОИДНЫЕ,
МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПР. СВОЙСТВА; ПРАКТИЧЕСКОЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ, СЕЛЬСКОМ
ХОЗЯЙСТВЕ, МЕДИЦИНЕ, АРХЕОЛОГИИ, ИСКУССТВЕ;
РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И
ДР.**

БЕЛОЖУЩИЕСЯ ГЛИНЫ ТАШ-КУМЫРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

М.Д. Абдуллаева¹, З.Б. Кочкорова², Г.С. Калыкова³

Каждое выявленное и разведанное новое месторождение глин отличается по химико-минералогическому составу, дисперсности, пластичности и другим свойствами, которые имеют большое значение для регулирования технологического процесса изготовления керамической продукции.

С целью выявления пригодности не модифицированного, низкосортного алюмосиликатного сырья и изыскания путей практического применения в производстве керамических изделий, авторами проведены исследования минералогического состава, физико-химических и технологических свойств двух участков Таш-Кумырского месторождения.

Рентгенодифрактометрический анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.

Термографическое исследование проводились на дериватографе фирмы «МОМ» - Будапешт (Венгрия).

Анализ химического состава исследуемых глин проведен по общеизвестной методике силикатного анализа (Пономарев, 1961).

Содержание водорастворимых солей в исследуемых пробах глины определялась методом водной вытяжки, описанной в работе (Аринушкина, 1970).

Гранулометрический состав, испытание керамико-технологических свойств как формовочная влажность, пластичность, воздушная, огневая и полная усадка, чувствительность глин к сушке, водопоглощение обожженных образцов при различных температурах проведены по методике, описанной в ГОСТе 21216-2014.

Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа (рис. 1) показывают, что в технологических пробах глины Таш-Кумырского месторождения основными составляющими минералами

¹ Ошский государственный университет Ош

² Институт химии и фитотехнологии НАН КР, Бишкек

³ Научно – исследовательский медико – социальный институт, Джалал – Абад, Кыргызстан, kalykova-g@list.ru, mairama59@mail.ru

являются каолинит, содержание которого составляет 40–46 %, и кварц - 34,9 -43,6 %.

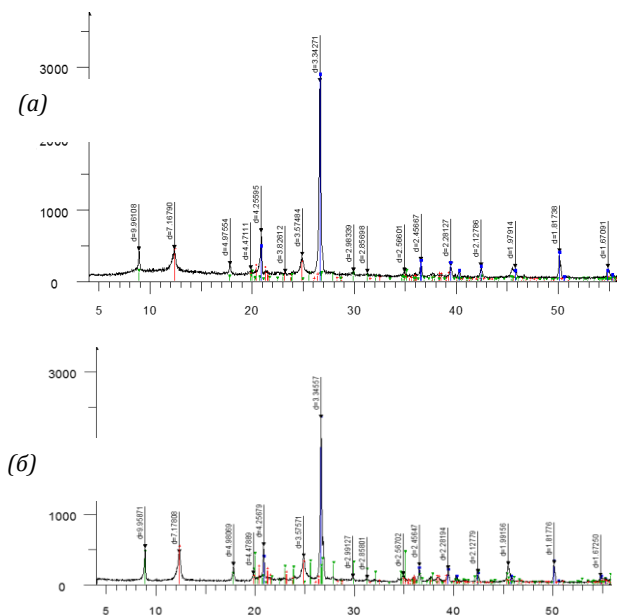


Рис. 1. Диффрактограммы образцов: а - ТП-4, б - ТП-5

На кривых нагревания (ДТА) технологических пробах исследуемой глины (рис. 2) обнаруживаются слабый эндотермический эффект при 100°С, интенсивный эндотермический эффект при 490-500°С и экзотермический эффект в области 880-900°С, характерные для минерала каолинита (Горбунов, 1952).

По результатам химического анализа изученных глин основными составляющими компонентами технологических проб глины (ТП-4, ТП-5) являются оксид кремния (соответственно 78.09, 70.55 %) и оксид алюминия (соответственно 13.14, 17.61 %). Технологические пробы глины Таш-Кумырского месторождения характеризуются низким содержанием оксидов железа, титана, марганца, кальция и магния

Установлено, что глинистые породы изученных месторождений являются представителями каолинит-иллитовых глин, а непластичная часть сложена минералами группы окислов кремния (кварц, кристобалит и халцедон).

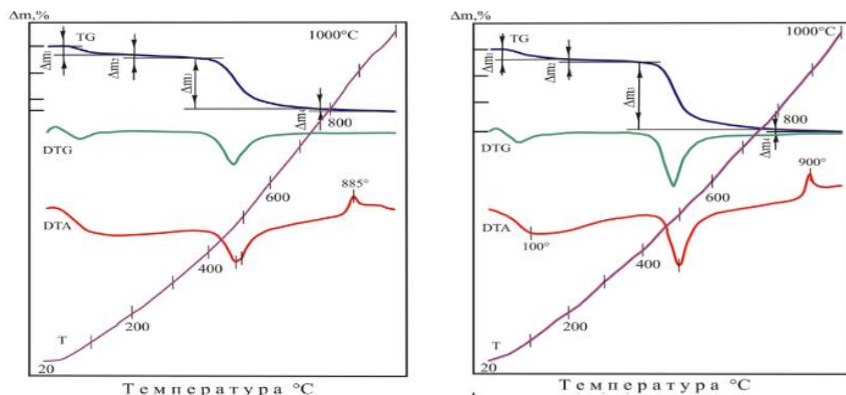


Рис. 2. Дериватограмма ТП-4, ТП-5

По содержанию водорастворимых солей глины Таш – Кумыр характеризуются низким содержанием.

Исследуемые пробы являются грубодисперсными, отличаются пластичностью, величиной воздушной и полной усадки и сушилными свойствами.

В результате проведенных исследований сделано заключение о возможности использования изученных глин в производстве керамических изделий народного хозяйства.

Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 413 с.

Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв/ 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 487 с

ГОСТ 21216–2014 Межгосударственный стандарт. Сырье глинистое. Методы испытаний – Введ. 2015-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 43 с.

Горбунов, Н.И. Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах / Н. И. Горбунов, И.Г. Цюрупа, Е. А. Шурыгина. – М.: Изд. АН СССР. 1952.-187 с.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ НА КАОЛИНИТЕ, МУСКОВИТЕ И МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

**Т.А. Соколова¹, Н.А. Котельников¹, Е.Ю. Смольский¹,
В.В. Гуторов¹, Т.И. Масленникова¹, Ю.Г. Изосимова¹,
А.А. Воробьева¹, Ю.А. Завгородняя¹, И.И. Толпешта¹,
Е.И. Караванова¹**

Благодаря своей комплексобразующей способности низкомолекулярные органические кислоты (НМОК) играют важную роль в процессах выветривания и почвообразования. Содержание этих кислот и вопросы сорбции низкомолекулярных органических кислот почвами и минералами для подзолистых почв изучены в недостаточной степени. Значительная часть имеющейся информации о НМОК в почвах относится к алифатическим структурам, в то время как о ароматических кислотах, их содержании, биodeградации известно меньше. При этом среди ароматических НМОК основное внимание уделялось изучению фенолкарбоновых кислот, и только в отдельных работах есть сведения о содержании бензойной кислоты (БК) и особенностях ее сорбции на твердой фазе почв.

Цель исследования: выявить закономерности сорбции бензойной кислоты на каолините, мусковите и монтмориллоните.

Эксперименты по сорбции проводили на образце монтмориллонита в Са-форме (Саригюхского месторождения, Армения), мусковита (частицы размером менее 1 мкм), выделенный из образца фракционированной микрослюды (ЗАО «ГЕОКОМ») и каолинита марки КФН-2 (Просяновского месторождения, Украина). Минеральный состав определяли с помощью рентген-дифрактометра MiniFlex600 Rigaku. Выделение БК проводили в водной вытяжке горизонтов L, F, AEL и EL палево-подзолистой почвы, отобранной на территории Центрального лесного природного биосферного заповедника (ЦЛГПБЗ). Выделение из центрифугата бензолкарбоновых кислот проводили методом твердофазной экстракции. Определение бензойной кислоты в элюате осуществляли методом обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1100. Содержание Сорг. определяли методом Тюрина с фотометрическим окончанием на спектрофотометре UNICO 1201, рН определяли потенциометрически с

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, vorobyova_96@list.ru

использованием иономера METTLER TOLEDO SevenGo pro. Сорбционные эксперименты проводили в соотношении минерал:раствор 1:100 для монтмориллонита и 1:10 для каолинита и мусковита на фоне 0,02 М NaCl и одинаковом значении pH=4,5. Содержание БК определяли в фильтрате на спектрофотометре Spekol 1300 при длине волны 270 нм.

Установлено, что содержание бензойной кислоты в исследованной палево-подзолистой почве максимально в органогенных горизонтах и составляет 3,27 мг/кг в горизонте L и 1,83 мг/кг в горизонте F. В минеральных горизонтах количество водноэкстрагируемой БК уменьшается на порядок величины и более.

При взаимодействии бензойной кислоты с Са-монтмориллонитом сорбированные количества возрастали до 15,34 ммоль/кг с увеличением исходных концентраций от 0,08 до 1,60 ммоль/л. Полученные закономерности описывались линейной зависимостью и уравнением Фрейндлиха ($R^2=0,93$). Величина n составляет 0,8, что может говорить об относительной однородности сорбционных центров поверхности каолинита в отношении БК. Наиболее вероятными механизмами сорбции БК на монтмориллоните являются мостиковые связи на внешних базальных гранях минерала и электростатическое взаимодействие сорбента с положительно заряженными функциональными группами на боковых сколах кристаллитов.

При взаимодействии бензойной кислоты с каолинитом сорбированные количества возрастали до 7,37 ммоль/кг с увеличением исходных концентраций от 0,02 до 2 ммоль/л. Изотерма сорбции хорошо описывается линейным уравнением ($R^2 = 0,96$) и удовлетворительно аппроксимируются уравнением Фрейндлиха ($R^2=0,93$). Величина n составляет 0,8, что может говорить об относительной однородности сорбционных центров поверхности каолинита в отношении БК. В условиях проведения эксперимента анионы бензойной кислоты сорбируются на каолините в результате анионного обмена или посредством электростатических связей, а недиссоциированные молекулы бензойной кислоты закрепляются на поверхности минерала в результате гидрофобных взаимодействий.

В исследованном диапазоне концентраций максимальное количество сорбированной бензойной кислоты на мусковите в среднем составляет около 8 ммоль/кг с увеличением исходных концентраций от 0,02 до 2 ммоль/л. Изотермы сорбции удовлетворительно

описываются уравнением Фрейдлиха ($R^2=0,9$). Можно предположить, что одним из механизмов сорбции бензойной кислоты, в условиях проведенного эксперимента, являются электростатические взаимодействия аниона бензойной кислоты и положительно заряженных алюмоиольных и силаноильных группировок на боковых сколах мусковита. Недиссоциированные молекулы бензойной кислоты, могут удерживаться на поверхности минерала водородными связями.

Таким образом, главными механизмами сорбции БК на поверхности глинистых минералов являются электростатические и гидрофобные взаимодействия, а также мостиковые связи на внешних базальных гранях минерала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № проекта 19-29-05028

МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ОБЖИГА СЕРПЕНТИНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА ПО ЦВЕТУ

**Т.К. Иванова^{1,2}, И.П. Кременецкая², А.И. Новиков²,
М.В. Слуковская^{1,2,3}**

Материалы, полученные путем обжига серпентинов, обладают высокой химической активностью и могут применяться для очистки водных и почвенных объектов от соединений многих потенциально токсичных металлов (Кременецкая и др., 2021). При этом, максимальная активность термосерпентинов соответствует условиям обжига в узком диапазоне температур – 650-700°C. Получение крупных партий термосерпентинов для проведения работ по ремедиации техногенно нарушенных территорий возможно лишь с использованием промышленных тепловых агрегатов, условия обжига в которых отличаются от лабораторной муфельной печи. Цветовая характеристика играет важную роль при получении таких материалов, являясь одним из основных показателей, по которому можно судить о свойствах продукции (Цвет в промышленности, 2002). Колористические характеристики, которые определяются состоянием и структурной организацией красящих примесей, можно использовать не только для разработки способа контроля окраски, но и как экспресс метод контроля качества материалов с заданными свойствами (Платов и Платова, 2013). Исследовано влияние температуры обжига на состав и оптические характеристики продуктов термической деструкции серпентинового минерала хризотила с высоким содержанием железа. В работе систематизированы результаты измерения цвета образцов серпентина с высоким содержанием железа, полученных при разной температуре обжига в двух тепловых агрегатах – муфельной печи и лабораторной электрической вращающейся печи. Исследования выполнены с целью обоснования способа контроля условий обжига, а также свойств термосерпентина, путем визуальной оценки цвета

¹ *Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, tkivanova@ksc.ru, m.slukovskaya@ksc.ru*

² *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, i.kremenetskaia@ksc.ru, a.novikov@ksc.ru*

³ *Департамент ландшафтного проектирования и устойчивых экосистем, Аграрно-технологический институт, РУДН, г. Москва*

получаемого продукта. Для этого использованы три цветовые модели – RGB, CIELAB и HSB.

Использование комплекса методов (РФА, Мессбауэровской и оптической спектроскопии) позволило установить, что изменение кристаллохимических характеристик железа, входящего в структуру серпентинового минерала, оказывает влияние на цвет термообработанных образцов. В свою очередь кристаллохимические характеристики железа в составе серпентинового минерала определяются фазовым составом продуктов термоллиза серпентинов. Фазовый состав влияет и на целевую характеристику термообработанного серпентина – активность в реакции взаимодействия с кислыми растворами. Установлена непосредственная связь между оптическими характеристиками термообработанного серпентина и его активностью, что дает возможность использовать цвет получаемого материала для контроля процесса обжига серпентинов с высоким содержанием железа.

С помощью характеристики «цветовое отличие» (модель CIELAB) показано, что при обжиге в оптимальном интервале температур не происходит изменения окраски серпентинитомагнезита, при этом образцы имеют близкие значения активности. При отклонении режима обжига в область более высоких, либо более низких температур, цвет образцов меняется таким образом, что их можно визуально отличить от материала, полученного в оптимальных условиях.

Наличие темно-серых частиц (магнетита) в материале, получаемом в лабораторной вращающейся печи, влияет на воспринимаемый цвет, в связи с чем наблюдается несовпадение цветовых характеристик материалов, полученных в разных печах при одних и тех же температурах. Это затрудняет создание эталонной палитры, которая могла бы применяться для обоих тепловых агрегатов. Поэтому необходимо создавать для каждой печи свой индивидуальный набор образцов для разных условий обжига.

На основании полученных результатов предлагается следующий алгоритм контроля условий термоактивации серпентинов с высоким содержанием хромофорных примесей: 1) получение серии образцов с разной степенью термоактивации путем изменения параметров обжига (температура, продолжительность и др.); 2) определение активности полученных образцов; 3) выбор эталонного образца с

максимальной активностью; 4) установление параметров обжига, при которых получен наиболее активный материал, для проведения технологического процесса обжига серпентинов; 5) периодический контроль условий обжига путем визуального сравнения цвета получаемого материала с цветом эталонного образца.

В отличие от определения активности, на которое уходит около суток, возможность экспресс-контроля по цвету позволяет *in situ* контролировать качество получаемого продукта.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-77-10111).

Кременецкая И.П., Иванова Т.К., Гуревич Б.И., Новиков А.И., Семушин В.В. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магниезиально-силикатным реагентом. Вестник МГТУ. 2021. Т. 24. № 1. с. 118—130.

Цвет в промышленности. Под ред. Р. Мак-Дональда: Пер. с англ. И.В. Пеновой, П.П. Новосельцева под ред. Ф.Ю. Телегина. М. Логос. 2002. 597 с.

Платов Ю.Т., Платова Р.А. Инструментальная спецификация цветовых характеристик строительных материалов. Строительные материалы. 2013. с. 66-72

СОРБЦИЯ U(VI) НА БЕНТОНИТАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

А.В. Кадакина¹, А.С. Семенова¹, А.Ю. Романчук¹

В настоящее время изоляция радиоактивных отходов (РАО) осуществляется путем создания мультибарьерной системы защиты для предотвращения попадания радионуклидов в окружающую среду. Одним из наиболее перспективных материалов в качестве компонента инженерных барьеров являются бентонитовые глины. Они состоят преимущественно из глинистого минерала монтмориллонита, который обеспечивает высокие сорбционные и противифильтрационные свойства по отношению ко многим радионуклидам. Кроме того, на сорбционные характеристики глин могут оказывать влияние различные примесные минералы.

U(VI) представляет интерес как распространенный компонент радиоактивных отходов, обладающий высокой миграционной способностью в условиях окружающей среды. В данной работе была исследована сорбция U(VI) на бентонитах двух месторождений – Катч (Индия) и Зырянское (Россия). Оба образца выделяются относительно высоким содержанием минерала гетита (α -FeOOH) – около 3 масс%. Сорбция U(VI) была изучена как на исходных образцах данных бентонитов, так и на их очищенных от гетита формах, а также на Na-форме для оценки влияния на сорбцию природы межслоевых катионов.

Из литературных данных известно, что в зависимости от pH и состава раствора U(VI) существует в различных формах. В присутствии CO₂ воздуха U(VI) может существовать в виде катиона UO₂²⁺ и карбонатных комплексов. При этом сорбция U(VI) осуществляется по механизмам ионного обмена (преимущественно в области низких pH, уменьшается с увеличением ионной силы раствора) и комплексообразования на поверхности (при более высоких pH, не зависит от ионной силы).

В ряде исследований было показано, что даже небольшие количества оксигидроксидов железа значительно увеличивают сорбцию Np(V) (Semenkova et al., 2018) и Eu (III) (Verma et al., 2019) на бентоните Катч. На основании того, что связывание данных

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, alyonakad50@gmail.com

радионуклидов с глинами происходит преимущественно по механизму комплексообразования, для U(VI) также можно предположить увеличение сорбции на образце с примесью гетита.

Для определения вклада механизмов взаимодействия U(VI) с исследуемыми бентонитами были проведены сорбционные эксперименты при различных ионных силах (0,01 М и 1 М NaClO₄) в широком диапазоне pH. Выявлено, что сорбция U(VI) на природном бентоните Катч протекает преимущественно по механизму комплексообразования, в то время как взаимодействие U(VI) с очищенным бентонитом Катч происходит за счет как комплексообразования, так и ионного обмена. Снижение сорбции U(VI) в 1 М растворе NaClO₄ может быть обусловлено присутствием в растворе конкурирующих катионов (Ca²⁺ и Mg²⁺) и образованием тройных комплексов Ca-U-CO₃. Состав вымываемых из исходного Катча ионов в результате взаимодействия с раствором NaClO₄ был проанализирован методом ICP-MS.

Сравнение pH-зависимостей сорбции U(VI) на природном и очищенном образцах показало, что присутствие гетита не приводит к увеличению сорбции U(VI) на бентоните Катч (рис. 1). Напротив, в 0,01 М NaClO₄ сорбция U(VI) на очищенном бентоните выше во всем диапазоне pH, что может быть обусловлено большими константами связывания U(VI) с монтмориллонитом.

Для более точной оценки влияния присутствия гетита на поведение урана на образцах Зырянского месторождения эксперименты были проведены при более низкой концентрации U(VI) и увеличенном соотношении т/ж. Тем не менее, были получены зависимости, аналогичные наблюдаемым на образце Катч (рис. 2), – присутствие примеси гетита не увеличивает сорбцию U(VI). Также показано, что сорбция U(VI) на исходной и Na-форме Зырянского бентонита не отличается в пределах экспериментальной погрешности.

Для более детального понимания механизмов взаимодействия U(VI) с исследуемыми бентонитами и определения локального окружения атомов U(VI), подготовлены образцы для измерения методом EXAFS.

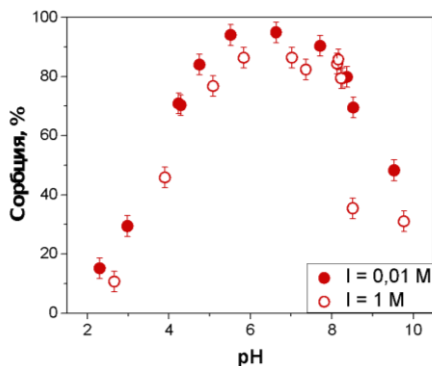


Рис. 1. Сорбция U(VI) на природном бентоните Катч при $I = 0,01 \text{ M}$, 1 M ($[U(VI)] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $m/V = 0.5 \text{ г/л}$)

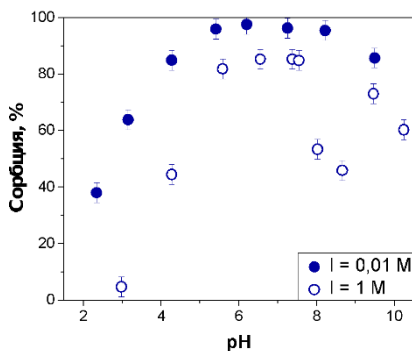


Рис. 2. Сорбция U(VI) на очищенном бентоните Катч при $I = 0,01 \text{ M}$, 1 M ($[U(VI)] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $m/V = 0.5 \text{ г/л}$)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-73-00135.

Semenkova A.S. et al. Np(V) uptake by various clays. Applied Geochemistry. 2018. Vol. 92, № V. P. 1–8.

Verma P.K. et al. Eu(III) sorption onto various montmorillonites: Experiments and modeling. Applied Clay Science. 2019. Vol. 175, № March. P. 22–29.

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБОЖЖЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ГЛИН ЮГА КЫРГЫЗСТАНА

М.Д. Абдуллаева¹, А. Каримов¹, Г.С. Калыкова²,

Химический состав глинистых материалов определяется их минеральным составом, то есть природой основного глинистого минерала и природой примесей. По химическому составу глинистые материалы представлены сложными смесями алюмосиликатов – соединений кремнезема (SiO_2) и глинозема (Al_2O_3). Таким образом, основные химические соединения в глинах и каолинах представлены кремнеземом и глиноземом. Содержание глинозема в каолинах (необогатенных) составляет 22–26%, в глинах – 31–35%. Кроме этих основных соединений, в состав глинистых материалов входят в небольшом количестве оксиды некоторых металлов: титана TiO_2 , железа Fe_2O_3 , а также оксиды кальция CaO , магния MgO и щелочных металлов K_2O и Na_2O . Содержание этих оксидов в глинах и каолинах составляет десятые доли процента. Наличие оксидов металлов ухудшает основные свойства глинистых материалов. Они искажают естественную (белую) окраску глинистых материалов после их обжига. Оксиды магния и кальция понижают температуру спекания глин и каолинов, что при большом содержании этих оксидов может вызвать деформацию керамических изделий в процессе обжига. Оксиды щелочных металлов K_2O и Na_2O тоже понижают температуру спекания глин, но при большом содержании глинозема глины сохраняют огнеупорность и не подвержены деформации.

В данной работе проведено сравнительный химический анализ природных и обожженных глин при 750°C .

В качестве объектов исследования использованы беложгущиеся глины трех участков месторождений Таш –Кумыр (ТП – 4), (ТП-5), (ТП-6) и участок Абшир (ТП-2) Ноукатского района.

Анализ химического состава проведен по общеизвестной методике силикатного анализа.

1 Ошский государственный университет г. Ош.

2 Научно – исследовательский медико – социальный институт г. Джалал – Абад Кыргызстан, kalykova-g@list.ru, mairama59@mail.ru

Таблица 1. Результаты химического анализа природных глин

№	Название пробы	Содержание, масс. %												
		SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	SO ₃	P ₂ O ₅
1	ТП-2	59,00	5,4	2,20	1,14	0,11	17,78	0,12	1,21	3,34	0,20	8,97	<0,1	0,2
2	ТП-4	78,09	<0,05	0,69	0,62	<0,05	13,14	0,11	0,54	1,75	0,11	4,31	<0,1	0,23
3	ТП-5	70,55	<0,05	0,94	0,79	<0,05	17,61	0,60	0,82	2,24	0,11	5,89	<0,1	0,23
4	ТП-6	70,45	<0,05	0,87	0,86	<0,05	17,63	0,72	0,91	2,45	0,10	5,53	<0,1	0,22

Таблица 2. Результаты химического анализа обожженной глины

№	Пробы	Содержание, масс. %												
		SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ППП	SO ₃	P ₂ O ₅
1	ТП-2	67,00	<0,72	0,60	1,08	<0,05	24,14	0,59	1,27	3,79	0,14	0,13	<0,1	0,25
2	ТП-4	73,82	<0,05	0,85	0,76	<0,05	18,68	0,66	0,95	2,31	0,14	1,13	<0,1	0,23
3	ТП-5	69,00	<0,07	1,05	1,01	<0,05	23,75	0,52	0,86	2,80	0,14	0,48	<0,1	0,21
4	ТП-6	69,45	<0,07	0,93	1,03	<0,05	22,21	0,72	1,01	2,95	0,12	0,91	<0,1	0,23

Как видно из таблицы 1 основными составляющими компонентами технологических проб глины являются оксид кремния (соответственно 59.00, 78.09, 70.55 и 70.45 %) и оксид алюминия (соответственно 17.18, 13.14, 17.61 и 17.63 %).

Исследованные глины Таш-Кумырского месторождение характеризуются низким содержанием оксидов железа, титана, марганца, кальция и магния. Суммарное содержание оксидов щелочно-земельных металлов колеблется в пределах 0,65-1,63 %, а оксидов щелочных металлов – 1,86-2,56 %. Завышенное содержание оксида калия (1,75-2,45 %) указывает на присутствие в исследуемой глине минералов гидрослюдистой группы.

Природная абширская глина (ТП-2) по содержанию оксида железа (2,20%) глина относится к группе с низким содержанием красящих окислов. Суммарное содержание оксидов кальция и магния составляет 1,33 %, что свидетельствует о малом содержании карбонатов в исследуемой глине. Из щелочных металлов в исследуемой глине преобладает содержание калия в виде оксида калия (3,34%), указывающее о присутствии в глине гидрослюдистого минерала.

Как видно из таблицы 2 в химическом анализе обожженных глин данные отличаются. После обжига глины идет повышение содержание глинозема в последствии потери конституционной воды и образованием метакаолина. В пробе ТП-2 наблюдается незначительное повышение кремнезема, и уменьшение оксидов железа. Из щелочных оксидов повышается содержание оксида калия.

Таким образом с помощью обжига и обогащения глин можно получить пригодное сырье со средними показателями качества.

Солодкий, Н.Ф. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности [Текст]: справочное пособие / Н.Ф. Солодкий, В.В. Викторов, Е.Н. Солодкий, М.Н. Солодка, В.М. Погре-бенков; под ред. проф. Г.Н. Масленниковой. – Челябинск: Изд-во Южно-Урал. гос. гуман.-пед. ун-та, 2018. – 332 с.

Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных пород [Текст] / А.И. Пономарев. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 413 с.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ ГЕОПОЛИМЕРА: РОЛЬ ВОДЫ И ЩЕЛОЧНОГО КАТИОНА

**А.С. Каспржицкий¹, Г.И. Лазоренко¹, А.А. Кругликов¹,
О.А. Арепьева¹, И.А. Дубинина¹**

Геополимеры являются гидратированными алюмосиликатными материалами с высокими связующими свойствами (Davidovits, 2017). Это перспективная экологически чистая замена традиционных цементов в широком спектре областей применений (Cong and Cheng, 2021; Lazorenko et al., 2021). Вместе с тем их широкое внедрение ограничено, в том числе, сложностью в понимании их локальной структуры и ее влияния на их макроскопические свойства. Формирование трехмерной структуры геополимеров сопровождается компенсацией избытка отрицательного каркасного заряда гидратированными катионами, влияющих на их свойства. Существующие геополимерные модели, основанные на аморфных или кристаллических алюмосиликатных структурах, дают лишь частичное объяснение экспериментальных данных на наноуровне (Xu et al., 2021). При этом, роль водно-катионного комплекса и его влияние на механические свойства геополимера не изучено в полной мере. В работе предпринята попытка теоретически исследовать эти особенности в зависимости от типа щелочного катиона и содержания воды в каркасной структуре кристаллической фазы геополимера. Установлено влияние щелочного иона металла на механические свойства геополимера. Оно проявляется в различной сольватирующей способности щелочных ионов, определяющей их водно-сорбционные характеристики. Это влияет на компенсацию возникающего зарядового дисбаланса алюмосиликатного каркаса, вызванного потерей Al связей в тетраэдрической позиции. Увеличение ионного радиуса и уменьшение ионного потенциала сопровождается снижением гидратации для рассмотренных щелочных ионов в

¹ ФГБОУ ВО РГУПС, Ростов-на-Дону, akasprzhitsky@yandex.ru

следующем порядке: $K > Na > Li$. Объемный модуль упругости и модуль сдвига согласуются с данной закономерностью. Результаты расчета согласуются с существующими экспериментальными данными.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (Грант №19-79-10266).

Davidovits J. Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers. J. Ceram. Sci. Technol. 2017. 08(3), p. 335-350.

Cong P. and Cheng Y. Advances in geopolymer materials: A comprehensive review. Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition). 2021. 8(3), pp. 283-314.

Lazorenko G. et al. Utilization potential of mine tailings in geopolymers: Physicochemical and environmental aspects. Process Saf Environ Prot. 2021. 147, pp. 559-577.

Xu L.-Y. et al. Recent advances in molecular dynamics simulation of the N-A-S-H geopolymer system: modeling, structural analysis, and dynamics. Constr Build Mater. 2021. 276, 122196.

ПОЛУЧЕНИЕ КИСЛОТЫ И ЩЕЛОЧИ ИЗ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ БЕНТОНИТ- МОДИФИЦИРОВАННЫМИ БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

**К.Б. Ким¹, О.А. Козадерова¹, П.Е. Белоусов², А.В. Тимкова¹,
С.И. Нифталиев¹**

Сточные воды многих предприятий химической промышленности характеризуются высоким содержанием сульфат-ионов (до 10 г/дм³). Применение электродиализа с биполярными ионообменными мембранами для конверсии солевых растворов является одним из перспективных методов переработки сульфатсодержащих сточных вод, так как получаемые в ходе конверсии кислота и щелочь, могут быть повторно использованы в этом же технологическом цикле. Биполярная мембрана представляет собой плотно соединенные катионо- и анионообменные слои, на межфазной границе которых внутри мембраны происходит каталитическая диссоциация молекул воды.

Целью работы является исследование характеристик электродиализа раствора сульфата натрия ($C = 0,5$ моль/дм³) с экспериментальными биполярными мембранами на основе анионообменной мембраны МА-41 и жидкого сульфокатионообменника, модифицированного бентонитовыми глинами. В работе использовались щелочные бентониты Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан) с содержанием монтмориллонита более 70 % (введение в катионообменный слой в неизменной форме и после модифицирования стеариновой кислотой) и Тихменевского месторождения о. Сахалин (Белоусов и др., 2013) (введение в катионообменный слой экспериментальной мембраны после модифицирования алкилдиметилбензиламмония хлоридом (Наседкин и др., 2012; Белоусов и др., 2013; Боева и др., 2013). В таблице 1 представлены характеристики веществ, используемых в качестве модификаторов.

Подготовленные природный и модифицированный образцы бентонита использовали для получения биполярной ионообменной мембраны. Биполярная мембрана с добавлением бентонита, модифицированного алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2% мас.) - МБ_{ПВВ2}, показала более высокую производительность по Н⁺-

¹ ВГУИТ, г. Воронеж, kmkseniya@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, г. Москва, pitbl@mail.ru

ионам. Биполярная мембрана, в катионообменный слой которой добавлен бентонит, модифицированный стеариновой кислотой (3 % мас.) - МБ_{СТ3}, наиболее эффективна для получения потока ОН-ионов. Показано, что при совместном использовании алкилдиметилбензиламмония хлорида (2 % мас.) и стеариновой кислоты (3 % мас.) для модификации бентонита, можно добиться повышения производительности биполярной мембраны при конверсии сульфата натрия, как по кислоте, так и по щелочи.

Таблица 1. Характеристика веществ, используемых для модифицирования бентонита

	Алкилдиметилбензиламмония хлорид (ПАВ)	Стеариновая кислота
Внешний вид	порошок светло-желтого цвета	бесцветные кристаллы
Концентрация модификатора	60 мг/100 г монтмориллонита	5 г/100 г бентонита
Структурная формула	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{C}_6\text{H}_5 \right]^+ \text{Cl}^-$, R - C ₁₂ -C ₁₈	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$

В таблице приведены результаты эксперимента при обработке раствора сульфата натрия (С = 0,5 моль/дм³) с использованием биполярной мембраны, изготовленной путем нанесения на анионообменную мембрану МА-41 жидкого сульфокатионообменника с частицами бентонита, модифицированного алкилдиметилбензиламмония хлоридом (2% мас.) и стеариновой кислотой (3 % мас.) (таблица 2).

Таблица 2. Результаты электролиза с биполярными мембранами (при плотности тока $i = 60 \text{ mA/cm}^2$)

Мембрана	МБ-2		МБПАВ2		МБСТ3		МБПАВ2+ МБСТ3	
	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ SO ₄	NaOH
С, моль / дм ³	0,08	0,25	0,36	0,27	0,23	0,37	0,27	0,51
Р, моль / м ² ·ч	3,6	14,5	15,0	13,0	9,8	15,6	11,4	16,5
W, кВт·ч / кг	62,2	52,1	32,5	15,3	33,9	4,4	34,7	6,8
η, %	15,1	44,3	64,3	55,8	44,2	67,2	48,0	71,0

Полученного эффекта удается достичь из-за наличия в составе бентонита гидроксильных и кремниевых групп, являющихся

катализаторами диссоциации молекул воды (Hanada and Hirayama, 1993; Fu and Xu, 2004; Kang and Choi, 2004).

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (МК-685.2021.1.3).

Белоусов П.Е., Крупская В.В. Bentonитовые глины России и стран ближнего зарубежья. Георесурсы. 2013. 21(3), с. 79–90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>

Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. производство и основные направления использования. Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. 3, с. 1–19.

Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Наседкин В.В., Белоусов П.Е., Демиденко К. В. Термический анализ – экспресс-метод оценки качественных и количественных характеристик природных и синтезированных органоглин. Российские нанотехнологии. 2013. 8 (3–4), с. 54–57.

Hanada F., Hirayama K., Ohmura N., Tanaka S. Bipolar membrane and method for its production. US Patent. 1993. 5 (221), p. 455.

Fu R.Q., Xu T.W., Cheng Y.Y., Yang W.H., Pan Z.X. Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane. III. Effect of starburst dendrimer (PAMAM) on water dissociation at the interface of a bipolar membrane. J. Membr. Sci. 2004. 240 (1), pp. 141–147.

Kang M.S., Choi Y.J., Lee H.J., Moon S.H. Effects of inorganic substances on watersplitting in ion-exchangemembranes. I. Electrochemical characteristics of ion exchange membranescoated with iron hydroxide/oxide and silica sol. J. Colloid Interface Sci. 2004. 273 (2), pp. 523–532. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>

ПРИЧИНЫ ОБВАЛООБРАЗОВАНИЙ АРГИЛЛИТОВ ПРИ БУРЕНИИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

К.О. Ковалева¹, О.А. Нечаева¹

При строительстве нефтяных и газовых скважин в последнее время наблюдается тенденция к обвалообразованиям пород, сложенных уплотненными глинами, глинистыми сланцами и трещиноватыми аргиллитами. Максимальный процент всех проблем, связанных с потерей стабильности ствола скважин, приходится на отложения аргиллитов. Последствиями данного вида осложнения являются осыпи и обвалы стенок скважины. На сегодняшний день существует широкий спектр литературы, описывающей проблематику неустойчивости глинистых пород, но тема отложений аргиллитов изучена недостаточно, свидетельство тому высокая аварийность при проводке скважин в интервале этих отложений. Для возможности предупредить и ликвидировать обвалообразование аргиллитов, необходимо разобраться с механизмами, предшествующими их разрушению (Ковалева и Нечаева, 2021).

Наиболее значительным фактором, определяющим влияние на свойства аргиллитов, является количество и тип минералов, слагающих породу. Другими словами, наличие глины в отложениях аргиллита определяет водную адсорбцию. В 1928 г. академиком П.А. Ребиндером был установлен научный факт адсорбционного понижения прочности твердых тел вследствие уменьшения поверхностной энергии, являющейся результатом физических или химических процессов на их поверхности (на поверхности трещин) (Нескромных, 2015). В аргиллитах, обладающих большей адсорбирующей способностью, процесс проникновения адсорбирующих веществ бурового раствора будет максимально нейтрализовать силу сцепления, создавая большее раздвигающее усилие, т. е. увеличение размера трещин. Также адсорбат, проникая в трещину, способствует возникновению капиллярного давления, которое в свою очередь создает ещё больший рост трещины. Как известно, аргиллиты характеризуются сланцеватостью, т. е. способны расщепляться на отдельные пластины, а возникшее капиллярное давление провоцирует проникновение бурового раствора в плоскости напластования, что

¹ СамГТУ, Самара, kovaleva.bur@mail.ru, nechaevaao@gmail.com

приводит к значительному разрушению структуры породы с дальнейшей потерей их устойчивости.

К тому же, необходимо отметить такие процессы, как диффузия и изменение давления в стволе скважины с течением времени, которые возникают по мере того, как буровой раствор сжимает поровый флюид и рассеивает фронт давления в пласте. Данные явления производят следующее воздействие: по мере увеличения гидравлического потенциала, увеличивается количество воды, проникающей в породы, сложенные аргиллитами, и, следовательно, приводит к снижению её прочности.

Также основополагающим является то, что в горной породе сдвиговые и нормальные напряжения компенсируют друг друга, но по мере того, как буровой раствор замещает цилиндр выбуриваемой породы эти напряжения начинают действовать с разной величиной на стенки скважины, так как буровой раствор не способен удерживать напряжение сдвига (Мосин, 2017). Это ведет к перераспределению напряжений вокруг ствола, создавая концентрации напряжений. Величина разницы напряжений восполняется кольцевыми напряжениями, которые сосредотачиваются вокруг ствола скважины и удерживают породу в связанном состоянии. Если же эти напряжения превышают прочность породы, то она начинает разрушаться (рис. 1).

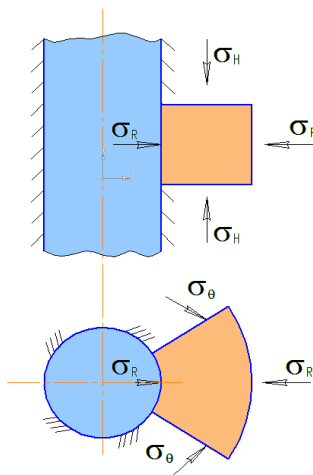


Рис. 1. Распределение напряжений на стенке скважины

Процесс появления микротрещиноватости пород, сложенных аргиллитами, заключается в следующем: под действием температур выше 70 °С в глинистых отложениях происходит освобождение связанной воды за счет диссоциации молекул, увеличивается живое сечение пор. Вследствие чего глинистые частицы агрегируют и образуют пластинчатые сростки, разрушая концентрацию напряжений. Также стоит отметить данные из отечественного источника, в котором автор произвел исследования по анализу промысловых данных и выявил, что причиной потери стабильности глинистых горных пород является наличие тектонических нарушений, вскрытие пластов с крутыми углами падения и наличие продолжительного отрицательного воздействия промывочной жидкости (Хуббатов, 2014). Проанализировав процесс разрушения аргиллитов, нами был сделан следующий вывод: потеря устойчивости отложений трещиноватых аргиллитов связана с несколькими факторами, одним из основных является проникновение фильтрата бурового раствора в пласт, с дальнейшим продвижением фронта давления вглубь породы.

Ковалева К.О., Нечаева О.А. Механизмы разрушения аргиллитов и методы их ингибирования. XIX Всероссийская конференция-конкурс студентов и аспирантов. Том 1. 2021 г. 232 с.

Мосин В.А. Устойчивость глинистых пород при бурении нефтяных и газовых скважин. Люкс-СР. 2017 г. 422 с.

Нескромных В.В. Разрушение горных пород при проведении геологоразведочных работ. Красноярск СФУ. 2015 г. 394 с.

Хуббатов А.А., Гайдаров А.М., Норов А.В., Гайдаров М. М.-Р. К вопросу об устойчивости глинистых пород. Территория Нефтегаз. 2014 г. с. 24–34.

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНТМОРИЛЛОНИТА В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА

**О.Н. Коваленко¹, И.И. Сименцова¹, В.Н. Панченко^{1,2},
М.Н. Тимофеева^{1,2}**

Золькеталь (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан) представляет интерес как потенциально ценный продукт для применения в качестве зеленого растворителя для процессов тонкого органического синтеза, пластификатора в полимерной промышленности, оксигенатной добавки к топливу для увеличения октанового числа и уменьшения образования смол. Он может быть синтезирован по реакции поликонденсации глицерина с ацетоном в присутствии кислотных катализаторов (рис. 1). Эффективность этой реакции напрямую зависит от брэнстедовской кислотности катализатора.

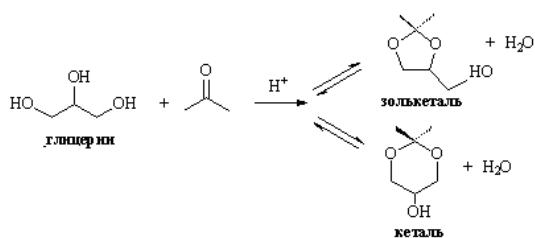


Рис. 1. Реакция циклоконденсации глицерина с ацетоном

Известно, что модифицирование природного монтмориллонита (ММ) минеральными кислотами способствует значительному увеличению его каталитической активности в реакции циклоконденсации глицерина с ацетоном.

В данной работе было изучено влияние кислотной активации H_2SO_4 , HCl и HNO_3 с концентрацией 0,125–0,5 моль/л на физико-химические и каталитические свойства природной глины Мухарталинского месторождения (Республика Бурятия, Россия), содержащей 95% монтмориллонита (ММ).

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, oven@catalysis.ru

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

Физико-химические свойства ММ/кислота материалов были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, ИК, низкотемпературная адсорбция азота). Поверхностная кислотность ММ/кислота материала (точка нулевого заряда $pH_{ТНЗ}$) была определена методом Зёренсена – де Брюина. Каталитические свойства ММ/кислота материалов были изучены в статическом стеклянном термостатированном реакторе при содержании глицерина 10,9 ммоль, мольном отношении ацетон/глицерин, равном 2,5, 1,7 % масс. катализатора (в расчете на глицерин) и 25 °С. Для гомогенизации системы в раствор добавляли метанол в соотношении глицерин/метанол равном 1/1 (г/мл).

Показано, что кислотная активация ММ приводит к изменению его химического состава и текстурных характеристик. Установлено, что текстурные характеристики образцов ММ/кислота зависят от типа кислоты и ее концентрации, влияя на количество удаленного из структуры алюминия. С увеличением количества удаленного алюминия возрастает удельная поверхность и объем микропор. Определяющим фактором является концентрация кислоты.

Влияние типа кислоты на поверхностную кислотность изучено на примере ММ/0,25М кислота образцов. Установлено, что $pH_{ТНЗ}$ зависит от типа кислоты и снижается в ряду: ММ/0,25М HCl > ММ/0,25М HNO₃ > ММ/0,25М H₂SO₄. Полученные корреляции хорошо согласуются с количеством алюминия, вымытого кислотой из структуры глины.

Влияние концентрации и типа кислоты на количество брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) в ММ/HCl и ММ/HNO₃ образцах было изучено методом ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Показано, что количество БКЦ возрастает с увеличением концентрации как HCl, так и HNO₃ до 1,0 моль/л.

Исследование влияния количества БКЦ и поверхностной кислотности ММ/кислота образцов на скорость и выход золькетала в реакции циклоконденсации глицерина и ацетона показало, что с увеличением количества БКЦ выход золькетала возрастает, а в зависимости от типа кислоты снижается в ряду:



При 25 °С за 20 мин реакции максимальная конверсия глицерина (52%) и селективность по золькеталю (95.7%) наблюдается в присутствии ММ/0.5М HCl.

Полученные результаты указывают на то, что поверхностная кислотность является критическим фактором, влияющим на выход золькеталю. В целом, можно утверждать, что среди четырех изученных нами кислот наиболее предпочтительным модификатором является HCl с концентрацией ниже 1 моль/л, позволяющая получать высокоактивный катализатор. В заключении стоит отметить, что доступность и невысокая стоимость природного монтмориллонита дают возможность рассматривать кислотно-активированные глины как перспективные каталитические материалы для данной реакции, поскольку их применение позволяет получать золькеталь с высоким выходом в мягких условиях (при температурах 25–50 °С).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

ОЦЕНКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕРМИКУЛИТА ПРИ ОБЖИГЕ В РАЗНЫХ ПЕЧНЫХ АГРЕГАТАХ

И.А. Мосендз^{1,2}, И.П. Кременецкая²

Одной из приоритетных задач в области решения проблем защиты окружающей среды является поиск эффективных и безопасных технологий очистки почвенных и водных объектов. В настоящее время перспективным направлением являются технологии, основанные на использовании сорбентов природного и искусственного происхождения, а также отходов производств. Помимо комплексного решения экологических проблем, применение отходов позволяет значительно удешевить конечный продукт, что приводит к экономической выгоде.

Одним из таких направлений является получение термовермикулита для использования его в качестве гидропонного субстрата, в том числе некондиционного состава (Иванова и др., 2006). В вермикулитовой руде, добычу которой производило предприятие «Ковдорслюда» (г. Ковдор, Мурманская область), содержание вермикулита с примесью гидрофлогопита составляло около 60%. В связи с этим влиянию минерального состава слюды на процессы трансформации при обжиге посвящены многие из работ, в которых отмечена необходимость повышения эффективности тепловых агрегатов для обжига вермикулита (Ковдорский..., 1966). Поставленная задача успешно решена в конструкции электрической модульно-спусковой печи (ЭМСП), разработанной под руководством доктора технических наук А.И. Нижегородова, заведующего кафедрой строительных, дорожных машин и гидравлических систем Иркутского национального исследовательского технического университета (Нижегородов, 2014; Nizhegorodov, 2015).

В настоящей работе произведена оценка физико-химических свойств термовермикулита, полученного в двух разных печных агрегатах – ЭМСП и лабораторной шахтной печи. Несмотря на то, что в данных печах реализуется метод термоудара, когда материал помещается в разогретое печное пространство и продолжительность

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, ia.mosendz@ksc.ru

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, i.kremenetskaia@ksc.ru

достижения заданной температуры обжига является минимальной, при этом отличием печей является прежде всего непрерывность и высокая производительность процесса в ЭМСП.

Сравнение физико-химических свойств образцов вспученного вермикулита, полученных в электрических печах при высокой скорости нагрева материала, показало, что в ЭМСП наблюдается более сильное энергетическое воздействие на обжигаемый материал. Вспученный вермикулит, полученный в ЭМСП, характеризуется низкой насыпной плотностью и высокой водоудерживающей способностью. Влияния температуры на диаметр пор полученных образцов выявлено не было, можно лишь отметить тенденцию небольшого увеличения диаметра по мере увеличения температуры обжига. В отличие от диаметра, объем пор образцов при обжиге в ЭМСП начинает увеличиваться при температуре выше 500°C, а при обжиге в шахтной печи – выше 550°C. При температуре обжига 700°C объем пор образца, полученного при обжиге в модульно-спусковой печи, в два раза выше по сравнению с образцом из шахтной печи. Те же закономерности наблюдались и для удельной поверхности. Следует отметить, что основная характеристика вспученного вермикулита - насыпная плотность - не изменяется при увеличении температуры выше 450°C. В дальнейших исследованиях при термообработке вермикулита следует использовать обжиг в ЭМСП при указанной температуре.

Исследования проводились при поддержке фонда Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК -2697.2021.1.5).

Ковдорский вермикулит. Отв. ред. Теннер Д.Д., Хвостенков С.И. М.-Л.: «Наука». 1966. 149 с.

Нижегородов АИ. Развитие концепции энерготехнологических агрегатов для обжига вермикулитовых концентратов на базе электрических модульно-спусковых печей. Огнеупоры и техническая керамика. 2014. № 1/2, с. 36-44.

Nizhegorodov AI. Theory and practical use of modular-pouring electric furnaces for firing vermiculite. Refractories and Industrial Ceramics. 2015. № 4(V. 56), p. 361-365.

Иванова ЛА., Котельников ВВ., Быкова АЕ. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений. Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, № 5, с. 883-889.

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ГЛИН В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПЛИТКИ

**Е.В. Дьякова¹, Н.Д. Семанив¹, А.А. Захарова¹, К.Г. Земляной²,
И.А. Павлова¹, Е.П. Фарафонтова¹, Ю.Е. Новикова¹**

Наращивание темпов любого производства всегда является актуальной задачей современных технологий. Так при получении керамических плиток возможно увеличение производительности за счет сокращения времени обжига изделий, а также применение однократного обжига. Такие технологические приемы применимы при соблюдении определенных условий, в противном случае увеличивается выход бракованной продукции.

Начиная с конца 60-х годов XX века керамические плитки получают по скоростному способу производства. Суть способа заключается в скоростном обжиге плиток. Полный минимальный цикл обжига керамических плиток сократился с 18 ч до 32 мин (Канаев, 1990). Такая интенсификация процесса обжига стала возможной при использовании глин преимущественно каолинитового состава. Еще Г. Ле Шателье в 1887 г. показал, что химически связанная вода из каолинита удаляется сразу в узком интервале температур 450-600°C (Зальманг, 1959). Позднее в 50-е годы XX века А.И. Августинник показал (Семериков, 2008), что 90 % химически связанной воды из каолинита удаляется менее чем за 10 мин.

Применение двукратного обжига керамических плиток вызвано тем, что при ангобировании и глазуровании необожженной плитки возможна деформация сырца за счет взаимодействия воды ангоба и глазури с телом необожженной плитки. Для исключения такого дефекта применяют утильный обжиг, далее покрывают обожженное изделие ангобом и глазурью. Другой способ исключения двукратного обжига – это увеличение толщины плитки. При этом исключается деформация изделий при ангобировании и глазуровании.

Идеальным глинистым сырьем для производства плиток скоростным способом являются спекающиеся глины каолинито-иллитового состава. При нагревании глин монтмориллонитового состава адсорбционная и химически связанная вода удаляется медленно и в широком температурном интервале, что при скоростных

¹ ПАО "ЗКИ", Екатеринбург, semaniv@uralceramica.ru

² ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, i.a.pavlova@urfu.ru

режимах сушки и обжига может привести к взрыванию плиток и образованию на их поверхности трещин. Каолинито-гидрослюдистое глинистое сырье распространено за пределами РФ и является дорогим сырьем. Поэтому в России, а особенно в Уральском регионе, для производства керамических плиток используют глины каолинито-монтмориллонитового состава Нижнеуельского, Кумакского, Берлинского и др. месторождений. Максимальным содержанием монтмориллонита характеризуется берлинская глина (до 30 %). В кумакской и нижнеуельской глине содержится до 18 % монтмориллонита (Павлов, 1976). Содержание глинистых компонентов, в т. ч. каолинов, в плиточных массах составляет порядка 50 %. Чем больше в глине монтмориллонита, тем меньшее количество глины нужно вводить в состав массы. На ПАО «ЗКИ» в составах масс в последнее время применяют глины Кумакского месторождения. Экспериментально установлено, что содержание монтмориллонита в массе для производства керамической плитки однократного обжига не должно превышать 3 %. В противном случае образуются наколы и «прыщи» на поверхности глазурованной плитки. Предположительно, при растекании глазури в обжиге в теле плитки продолжают процессы разложения монтмориллонита с выделением продуктов реакции в газообразном состоянии.

Зальманг Г. Физико-химические основы керамики. Госстройиздат. 1959. 396 с.

Семериков И.С., Михайлова Н. А., Башкатов Н. Н. Технология строительных керамических материалов. УГТУ-УПИ. 2008. 256 с.

Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. Стройиздат. 1976. 240 с.

Канаев В. К. Новая технология строительной керамики. Стройиздат. 1990. 264 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КАОЛИНОВ КЫШТЫМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**В.А. Турковский¹, И.А. Павлова², Е.П. Фарафонтова²,
А.А. Глебова²**

Работа проведена с целью расширения рынка сбыта каолинов Кыштымского месторождения. В настоящее время кыштымские каолины используют огнеупорные предприятия, а также предприятия по изготовлению керамических плиток. Применение исследуемых каолинов для фарфорофаянсовых производств затруднено в связи с тем, что шликер, полученный на основе данного каолина, имеет непостоянные реологические свойства.

Кыштымский каолиноносный район представлен Кыштымским месторождением, приуроченным к коре выветривания инъекционных гнейсов. Геологоразведочными работами оконтурено несколько залежей элювиальных каолинов, среди которых наиболее крупными являются: Центральная, Западная и Южная. Геологическое строение домезозойского фундамента на месторождении довольно сложное и характеризуется чередованием лейкократовых и меланократовых (биотитовых, биотито-амфиболовых) гнейсов с амфиболитами и сланцами. Этот гнейсо-амфиболитовый комплекс пронизан многочисленными мелкими телами аплитов, гранито-порфиров, пегматитов и кварцевыми жилами (Солодкий, 2009). Такое петрографическое разнообразие исходных пород сказывается на качестве кыштымских каолинов, представленных продуктами их выветривания. В пределах одной залежи отмечается непрерывное чередование высококачественных светлоокрашенных каолинов, возникших за счет каолинизации маложелезистых преимущественно полевошпатовых пород (лейкократовых гнейсов, аплитов, пегматитов) с низкокачественными каолинами по биотито-амфиболовым, биотитовым гнейсам и амфиболитам, характеризующимся относительно высоким содержанием красящих оксидов.

В работе были исследованы две пробы каолина: первая – характеризующаяся временем истечения 17 с, вторая – загустевающая при истечении даже при введении электролитов. Были исследованы химический, минеральный, гранулометрический составы проб каолина методами рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей

¹ ООО «Кыштымский каолин», г. Кыштым Челябинской области, tva@kaolin74.ru

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», г. Екатеринбург, i.a.pavlova@urfu.ru

калориметрии, сканирующей электронной микроскопии. Исследования проводили на обогащенных пробах каолина. Пробы каолина предварительно распускали в дистиллированной воде и промывали через сито 0063. Полученную суспензию высушивали. Для получения микрофотографий использовали кусочки природного каолина.

Химический состав проб каолина представлен в табл. 1. Минеральный состав проб каолинов представлен в табл. 2.

Таблица 1. Химический состав проб каолина

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	ППП
Проба 1	34,34	50,20	0,37	0,16	0,80	0,68	0,38	0,35	12,68
Проба 2	33,37	50,21	0,34	0,24	1,00	0,55	0,44	0,38	13,45

Таблица 2. Минеральный состав проб каолина

	Каолинит	Дефектный каолинит	Смектит (монтмориллонит)	Кварц	Мусковит	Хлорит
Проба 1	28-37	49-54	до 1	2-5	2-4	до 4
Проба 2	24-29	62-68	3-10	1-3	2,7-5,5	до 1

По результатам сканирующей электронной микроскопии в пробе 1 четко видны каолинитовые частицы (рис. 1), в пробе 2 кроме каолинитовых включений также обнаружены включения трубчатого галлузита.

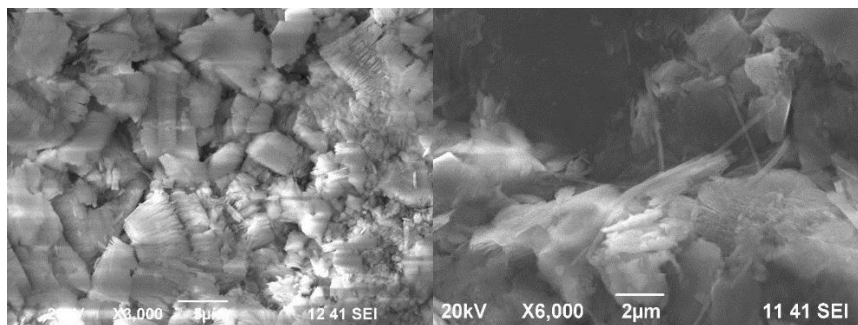


Рис. 1. Микрофотографии проб каолина: а – проба – 1, б – проба 2 (стрелкой указан фрагмент разломанной трубки галлузита)

Емкость катионного обмена (ЕКО) проб каолина определяли методом с использованием красителя метиленового голубого. ЕКО пробы 1 составило 8,67 мг-экв на 100 г сухого каолина, пробы 2–9,96 мг-экв на 100 г сухого каолина.

Таким образом, исследуемые пробы каолина отличаются по минеральному составу главным образом наличием во второй пробе смектита до 10 %. Даже такое содержание смектита приводит к загустеванию шликера. Дальнейшие исследования направлены на решение вопроса использования кыштымского каолина в фарфорофаянсовом производстве.

Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. – Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 332 с.

МЕХАНИЗМ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И РЕОЛОГИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА

Б.В. Покидько¹, Л.А. Секерина¹

Представленная работа направлена на исследование реологических свойств активированных бентонитовых глин различных месторождений, включая Зырянский бентонит (Курган, РФ), бентонит Кайбальского месторождения (Республика Хакассия, РФ) и Таганский бентонит (Сев.-Вост Казахстан). Известно, что даже несмотря на высокое содержание монтмориллонита, бентониты, содержащие в составе обменного комплекса высокую долю двухвалентных катионов, проявляют пониженную способность к структурообразованию в водной среде. В случае бентонитов щелочноземельного типа для промышленного применения, например, для использования бентонитов в качестве основных компонентов буровых растворов, используется технология активации кальцинированной содой (Na_2CO_3). Наиболее действенный путь для повышения качества бентонитового сырья при использовании соды – проведение процесса активации комового бентонита в определенном диапазоне влажности с применением интенсивного механического воздействия – например, активация в экструдере. Однако на практике чаще всего процесс идет более упрощенно, комовый бентонит подсушивается либо доувлажняется и достаточно неравномерно смешивается с порошкообразным активатором, выдерживается в течение определенного времени и далее подвергается помолу и сушке по обычной технологии. При этом начальный уровень влажности, конечная влажность активированного порошка и длительность реакции оказывают заметное влияние на конечные свойства продукта.

Оптимальное количество активатора как правило подбирается опытным путем и зависит в целом от содержания и заряда частиц монтмориллонита и относительного содержания различных катионов в обменном комплексе. Во многих случаях оптимальное содержание соды примерно соответствует КОЕ бентонитовой глины (см. таблицу), однако на практике всегда превышает теоретическое значение (ур-е 1, таблица 1).

$$\% \text{ соды} = \text{КОЕ} / 10002 \times 106 \quad (1)$$

¹ *Институт тонких химических технологий РТУ МИРЭА, Москва, pokidko2000@mail.ru*

В процессе активации происходит частичное замещение катионов кальция и магния в обменном комплексе монтмориллонита на катионы натрия по суммарной реакции (ур-е 2): $MMT-Ca^{2+}/Mg^{2+} + Na_2CO_3 \rightarrow MMT-2Na^+ + Ca(Mg)CO_3/\downarrow$ (2)

Таблица 1. Теоретические и практические количества соды для активации

Бентонит	КОЕ (Cu-trien), мг-экв 100 г	Теор. кол-во соды на 100 гр бентонита	Практ. кол-во соды в оптимуме свойств
Таганское месторождение, 13/14 горизонт, западный участок	80-90	4,2-4,8	5,5 - 6
Зырянское месторождение	55-65	2,9-3,5	3,5 - 4,5
Кайбальское месторождение	45-55	2,4-2,9	4 - 4,5

Полученный активированный продукт (комовый бентонит, активированный содой, не измельченный, имеющий влажность порядка 20–25%, либо измельченный до порошкообразного состояния с влажностью - 7–11%, содержит, таким образом, следующие основные компоненты, влияющие на реологические свойства дисперсий:

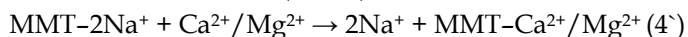
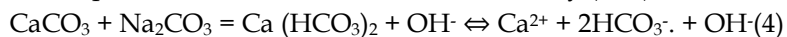
Монтмориллонит, в котором частично произошел ионный обмен двухвалентных катионов на катионы Na^+ .

Собственные карбонаты и карбонаты, образованные по реакции (2).

Т. н. «свободная» непрореагировавшая кальцинированная сода

Продукты гидролиза карбонат-анионов - бикарбонаты натрия, кальция и магния (реакция 3): $CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$ (3).

В начальный период времени после активации, при хранении во влажном состоянии в глине продолжают ионообменные реакции, происходит увеличение доли катионов натрия в обменном комплексе и увеличение количества карбонатов. После достижения равновесия либо после переработки в порошкообразное состояние ионный обмен существенно затрудняется. В дальнейшем при хранении протекает процесс обратного ионного обмена по механизму (4-4'):



Согласно приведенным уравнениям при хранении активированного бентонита и в процессе структурообразования в водной среде увеличивается рН, однако на практике наблюдается снижение $[OH^-]$ во времени, возможными причинами которого являются – (1) реакция с углекислым газом, (2) осаждение основных карбонатов, (3) частичное растворение аморфного кремнезема и других оксидов и (4) реакция с гидроксильными группами на поверхности минералов.

Протекание реакций $4/4'$ при хранении в порошкообразном (в комовом) состоянии приводит к существенному снижению качества бентонита вследствие агрегации частиц. Однако при наличии свободной соды в порошке при диспергировании наблюдается усиление структурообразования вследствие хемосорбции двухвалентных катионов на внешней поверхности частиц и образование разветвленных коагуляционных структур.

В работе представлены результаты экспериментальных исследований реологических свойств водных суспензий активированных бентонитов, установлена взаимосвязь между содержанием и изменением содержания активной соды при хранении и в процессе структурообразования. На основе полученных данных предложен механизм структурообразования активированных бентонитов в водных дисперсиях.

Работа проведена в рамках инициативной темы №144-ИТХТ.

ИЗМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР ПО ОТНОШЕНИЮ К СТРОНЦИУ И ЦЕЗИУ ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

А.В. Прядко¹, И.А. Морозов², Е.А. Тюпина¹

Благодаря своим высоким сорбционным свойствам по отношению к катионам, в частности, радионуклидам цезия (Durrant et al., 2018) и стронция (Mayordomo et al. 2019), бентонитовые глины применяются на разных стадиях обращения с радиоактивными отходами (РАО): при переработке отработавших вакуумных масел для извлечения радиоактивного цезия (Тюпина и др., 2010; Тучкова и др., 2010; Тучкова и др., 2011), в качестве добавки в цементные матрицы, повышающей прочность удерживания радионуклидов (Abdel Rahman et al., 2007; Туурпина et al., 2016) и материалах инженерных барьеров безопасности (ИББ) в хранилищах РАО (Обручиков и др., 2014; Kaufhold et al., 2018; Крупская и др., 2020). Также разрабатываются методы модификации бентонитов для придания им способности сорбировать анионы радиоактивного иода (Pearce et al., 2020, Тюпина и др., 2021), что позволит расширить использование этих материалов для изоляции РАО. Ранее исследования показали устойчивость бентонитов к воздействию кислот при высоких температурах (Zakusin et al., 2015; Krupskaya et al., 2019), однако бентонитовые глины в глубинных (Kaufhold et al., 2018) и особенно в приповерхностных хранилищах (Ильина и др., 2019) будут подвергаться воздействию щелочных сред, создаваемых поровыми водами цементов матриц и конструкций самих хранилищ. В этих условиях возможно преобразование бентонитов в другие минералы и снижение их катионообменной способности (Sánchez et al., 2006).

Целью данной работы является изучение изменения сорбционных свойств бентонита по отношению к стронцию и цезию в условиях моделирующего длительного взаимодействия с поровыми водами цементов. Для этого исследовали сорбцию микроколичеств радионуклидов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^{+}$ природным и модифицированным щёлочью (0,5М КОН, $t = 90^{\circ}\text{C}$, 5 часов) бентонитом месторождения 10-й Хутор при соотношении фаз Т:Ж = 1:100, комнатной температуре в

¹ РХТУ им Д. И. Менделеева, pryadko-a1557@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

нейтральной среде и при $pH=12$, соответствующим pH поровых вод цементов.

В результате исследований установлено, что стронций сорбируется одинаково природным и модифицированным щёлочью бентонитом в нейтральной и в щелочной среде, что подтверждает сорбцию стронция по двум механизмам – обмену с катионами межслоя, затруднённого при высокой ионной силе (в частности, при высоких pH) и обмену с протонами поверхностных ОН-групп, протекающему в щелочной среде (Mayordomo et al. 2019). Сорбция цезия природным бентонитом протекает лучше в нейтральной среде, в то время как на модифицированном щёлочью бентоните цезий в нейтральной и щелочной среде сорбируется одинаково. Щелочная модификация вызывает некоторое снижение сорбции цезия в нейтральной среде и не влияет на сорбцию цезия в щелочной среде. Поскольку ранее было показано, что в исследованных условиях не происходит разрушения структуры бентонита (Прядко и др., 2020) и что основной механизм сорбции цезия – обмен с межслоевыми катионами (Belousov et al., 2019), снижение сорбции цезия в нейтральной среде можно объяснить затруднением доступа цезия в межслоевое пространство в результате изменения состава обменного комплекса при щелочной модификации. В целом сорбция цезия бентонитом после модификации щёлочью остаётся высокой, что согласуется с данными исследования (Тучкова и др., 2012) и свидетельствует о высоком сорбционном родстве цезия к бентонитам.

Таким образом, после щелочного воздействия не происходит существенного снижения сорбционной способности бентонита месторождения «10-й Хутор» по отношению к радионуклидам стронция и цезия, что говорит о том, что изоляционные свойства ИББ по отношению к этим радионуклидам в условиях как приповерхностных, так и глубинных хранилищ РАО сохраняются в течение длительного времени эксплуатации.

Durrant C.B. Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite Science of the Total Environment. 2018. Volume 610. С. 511 – 520.

Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of γ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach. Applied Geochemistry. 2019. Volume 100. С. 121 – 130.

Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ^{137}Cs . Перспективные материалы. 2010. № 8. с. 329 – 333.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Подбор параметров кислотной активации бентонита с целью очистки вакуумного масла от Cs 137. Успехи в химии и химической технологии. 2010. Том 24. № 7 (112). С. 8 – 11.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2011. Том. 25. № 6 (122). С. 70 – 74.

Abdel Rahman R.O., Zaki A.A., El-Kamash A.M. Modeling the long-term leaching behavior of ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, and ^{152,154}Eu radionuclides from cement-clay matrices. Journal of Hazardous Materials. 2007. Volume 145. № 3. С. 372 – 380.

Тюпина Е.А. Sazonov A.B, Sergecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Volume. 7. № 2. – P. 196 – 203.

Обручников А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2014. 188 с.

Kaufhold S. Dohrmann R, Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites. Clay Minerals. 2018. Volume 53. №. 4. С. 745 – 763.

Крупская В. В. Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). С. 35 – 55.

Pearce C., Cordova E., Garcia W. et al. Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes. Science of The Total Environment. 2020. Volume 716. 136167.

Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода. Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Том 21. № 1. С. 26 – 32.

Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V., et al., Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment. Sorption and Chromatography Processes. 2015. Volume 15. № 6. С. 874 – 883.

Krupskaya V., Novikova L, Tyupina E. et al. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. Applied Clay Science. 2019. V. 172. С. 1 – 10

Ильина О. А., Крупская В.В., Винокуров С.Е. и др. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России. Радиоактивные отходы. 2019. №. 4. С. 71 – 84.

Sánchez L. Cuevas J, Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. Applied Clay Science. 2006. С. 125 – 141.

Прядко А.В., Тюпина Е.А., Закусин С.В. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. Успехи в химии и химической технологии. 2020. Том 34. № 9 (232). С. 17 – 19.

Belousov P. Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption of glauconite, bentonite, zeolite and diatomite. Minerals. 2019. Volume 9. № 10. 625.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 6 (135). С. 92 – 95.

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА И МОЧЕВИНЫ В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЙ КОНТРОЛИРУЕМОГО ДЕЙСТВИЯ

М.А. Рудмин¹, Б.И. Макаров², П.Н. Максимов¹

На сегодняшний день глобальный рост населения мира охватывает ряд важнейших задач, одной из которых является повышение производительности агрохозяйства для обеспечения возрастающего спроса на пищевую промышленность (Matson, 1997; Tilman et al., 2002). Другой задачей выступает сохранность окружающей среды в повестке перехода к экологически безопасной аграрной деятельности и безотходному производству. С одной стороны, внесение удобрений в почвы способствует повышению качества и количества урожая, с другой – может привести к негативным экологическим последствиям с неоправданными рисками. Решение этих проблем отчасти может быть достигнуто с использованием удобрений «нового поколения», к которым относятся удобрения контролируемого действия (Trenkel, 2010; Rudmin et al., 2020; Rahman et al., 2021). Сегодня в качестве основных составных компонентов подобных удобрений рассматриваются полимеры, глинистые минералы, или композиты из синтетических и природных веществ (Borges et al., 2017). Целью настоящих исследований является создание композитов в качестве эффективных и экологически безопасных удобрений «адресного» действия (так называемые controlled-release fertilizers – CRF) путем механохимической активации смесей из бентонита и мочевины в планетарной мельнице, а также оценка форм взаимодействия между минералом и азотным веществом.

В работе использовался бентонит (сметит) фирмы Akbent. Усредненная кристаллохимическая формула исходного сметита имеет следующий вид: $\text{Na}_{0.03-0.31}\text{Ca}_{0.06-0.13}(\text{Al}_{1.24-1.93}\text{Mg}_{0.19-0.36}\text{Fe}_{0.07-0.10})_{1.82-2.06}\text{Si}_{3.68-4.03}\text{Al}_{0.05-0.32}\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$. Изначально были подготовлены сухие смеси из бентонита и мочевины в соотношениях 3:2. Активация смесей проводилась в планетарной мельнице в течение 3, 8 или 11 минут с получением композитов S3N2-рm3, S3N2-рm8, S3N2-рm11, соответственно. Основные характеристики активированных

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, rudminma@gmail.com

² СИБНИИСХиТ-филиал СФНЦА РАН, Томск, makar189@mail.ru

композитов исследовались при помощи следующих методов и методик: рентгенодифракционный анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, просвечивающая электронная микроскопия, выщелачивание почвенной колонны водным раствором и лабораторные агрохимические эксперименты.

В качестве результатов было установлено, что степень внедрения мочевины в смектит изменяется в зависимости от времени активации в планетарной мельнице. Доля интеркалированной мочевины в смектит незначительно варьирует в пределах 17.0–18.4% при активации в планетарной мельнице в течение 3, 8 или 11 минут. Максимальная степень интеркаляции 18.4% была достигнута при 8-минутной активации. Однако после 11-минутной операции около 20–30% агрегированных частиц покрываются внешней оболочкой избыточной мочевины толщиной до 3.4 мкм. Высвобождение азота из активированных композитов происходит с разной скоростью и в целом медленнее относительно традиционных удобрений на основе лабораторных экспериментов. На начальной стадии азот расходуется из внешней плёнки или покрытия (адсорбированная форма). Абсорбированная форма азота выщелачивается на следующем этапе – после 20-ти дней опыта. Интеркалированная часть нутриентов высвобождается с медленной скоростью после 28-ми дней опыта. Внесение созданных композитов в слабокислую почву показало стимулирующее действие на рост и развитие овса (*Avéna satíva*). Применение S3N2pm11 продемонстрировало наилучший результат. Увеличение урожая (сухой вес и высота растений) существенно не различается в опытах с активированными композитами и традиционными карбамидными удобрениями. Это указывает на то, что созданные нанокompозиты на основе смектита и мочевины правомерно следует считать альтернативными, эффективными и полифункциональными удобрениями.

Активация смесей смектит-мочевина в соотношении 3:2 позволила выявить систематическое изменение внешней формы и внутренней структуры бентонита, интеркаляцию азота с начала активации, его абсорбирование и формирование азотного покрытия. Полученные композиты представляют собой глинистый минерал с интеркалированным азотом, а композит S3N2pm11 характеризуется инкапсулированными частицами (20–30%) в микрокапсулу из карбамида. Внешняя азотная оболочка интенсивнее формируется по

мере увеличения времени активации в планетарной мельнице от 8 минут. Наибольшим полифункциональным потенциалом обладает нанокoмпoзит S3N2pm11 с тремя типами азота: адсорбированный, абсорбированный и внутренний. Формы азота имеют различную скорость высвобождения в системе почва-вода, что служит кинетической основой новых удобрений контролируемого действия или так называемых «смаpт»-удобрений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для молодых ученых (МК-213.2020.5).

Borges, R., Prevot, V., Forano, C., Wypych, F., 2017. Design and Kinetic Study of Sustainable Potential Slow-Release Fertilizer Obtained by Mechanochemical Activation of Clay Minerals and Potassium Monohydrogen Phosphate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56, 708–716. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04378>

Matson, P.A., 1997. Agricultural Intensification and Ecosystem Properties. *Science* 277, 504–509. <https://doi.org/10.1126/science.277.5325.504>

Rahman, M.H., Haque, K.M.S., Khan, M.Z.H., 2021. A review on application of controlled released fertilizers influencing the sustainable agricultural production: A Cleaner production process. *Environmental Technology & Innovation* 23, 101697. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101697>

Rudmin, M., Banerjee, S., Yakich, T., Tabakaev, R., Ibraeva, K., Buyakov, A., Soktoev, B., Ruban, A., 2020. Formulation of a slow-release fertilizer by mechanical activation of smectite/glaucanite and urea mixtures. *Applied Clay Science* 196, 105775. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105775>

Tilman, D., Cassman, K.G., Matson, P.A., Naylor, R., Polasky, S., 2002. Agricultural sustainability and intensive production practices. *Nature* 418, 671–677. <https://doi.org/10.1038/nature01014>

Trenkel, M.E., 2010. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. *International Fertilizer Industry Association (IFA)*, Paris, France, 163

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ЗЫРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ОБРАБОТАННОЙ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

В.В. Середин¹, К.А. Алванян¹

Для создания адсорбентов нового поколения глинистые грунты активируют. В настоящее время разработано большое количество методов активации глин: термообработка, химический, физический, механический и комплексный методы обработки. Вопросу обработки глин давлением посвящено ограниченное число работ. Формирование и изменение структуры и физико-химических свойств глин в результате обработки давлением изучено недостаточно полно. Поэтому целью работы является выявление закономерностей изменения состава и свойств бентонитовой глины, обработанной высоким давлением.

Методика исследований включала следующие виды работ: обогащение природной глины седиментационным способом; обработка глины давлением до 800 МПа; определение гранулометрического состава глин; определение химического состава глин; исследование структурных связей методом ИК-спектроскопии; определение адсорбционной способности. Обработка результатов проводилась вероятностно-статистическими и геологическими методами.

Гранулометрический состав глин. Исследованы следующие фракции: $\Phi < 0,1$; $\Phi 0,1-0,2$; $\Phi 0,2-0,5$; $\Phi 0,5-1$; $\Phi 1-2$; $\Phi 2-5$; $\Phi 5-50$; $\Phi 50-200$ мкм. Установлено, что для $\Phi 0,1$ и $\Phi 0,1-0,2$ с ростом давления увеличивается их содержание, что связано с дроблением частиц и расклинивающим давлением пленки связанной воды, которые реализуются в виде процессов диспергации более крупных частиц. Для $\Phi 0,2-5$ выявлено, что с увеличением давления их содержание уменьшается, что связано с процессами агрегации этих частиц. Для фракции $\Phi 5-50$ выявлено, что ее содержание увеличивается с возрастанием давления. Формирование этой фракции связано с процессами дробления фракции $\Phi 50-200$ и агрегации фракций $\Phi 0,2-5$. Для прогнозирования изменения содержания фракций от давления рассчитаны математические модели (Алванян и др., 2020).

¹ ПГНИУ, Геологический факультет, Пермь, karishuta@yandex.ru

Дефектность структурных элементов бентонитовой глины, обработанной давлением, оценивалась следующим образом: пакет минерала монтмориллонит – показателем интегральной интенсивности пропускания S и содержанием в октаэдрической сетке ионов Al^{3+} ; кристаллит минерала монтмориллонит – областью когерентного рассеяния (M_k); коллоид – дзета-потенциал (ζ); агрегат – сила адгезии (F_p) (Медведева и др., 2019). Результаты исследований представлены в таблице 1. Из данной таблицы следует, что давление $P=0-150$ МПа оказывает существенное влияние на увеличение дефектности всех структурных элементов глины. В пакете дефектность обусловлена выносом из него ионов Al^{3+} , в минерале – прокаткой и скольжением пакетов между собой; в коллоиде – с изменением свойств диффузного слоя за счет ионного обмена между «поровым раствором и диффузным слоем» и между «диффузным слоем и твердой компонентой», а в агрегате – за счет шероховатости его поверхности, реализуемой в виде активных «энергетических» центров. Давление $P = 150-800$ МПа увеличивает дефектность пакета и уменьшает в агрегате, влияние этого давления на изменение дефектности минерала и коллоида установить не удалось.

Таблица 1. Вид зависимости дефектности структурных элементов

Структурный элемент	Показатель дефектности	Вид зависимости	
		$P = 0-150$ МПа	$P = 150-800$ МПа
Пакет	Содержание ионов Al^{3+} , %	изменяется хаотично	уменьшается
	Интегральная интенсивность пропускания, S	уменьшается	не изменяется
Кристаллит	Область когерентного рассеяния, $M_k, \text{Å}$	уменьшается	не изменяется
Коллоид	Дзета-потенциал, ζ мВ (по абсолютной величине)	возрастает	не изменяется
Агрегат	Сила адгезии, F_p, H_n	возрастает	уменьшается

Адсорбция. В качестве адсорбатов выбраны водяной пар и краситель метиленовый голубой (МГ). Результаты исследований по влиянию давления на адсорбцию бентонитовой глины приведены на рисунке 1.

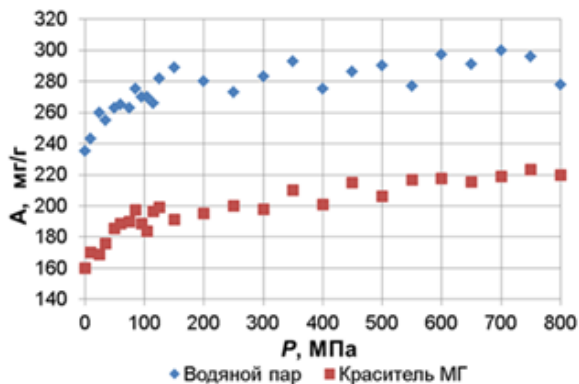


Рис. 1. Влияние давления на адсорбцию бентонитовой глины

Выявлено, что с увеличением давления адсорбция бентонитовой глины по МГ, возрастает с $A_{МГ} = 160$ мг/г до $A_{МГ} = 223$ мг/г, а по водяному пару с $A_{в} = 235$ мг/г до $A_{в} = 300$ мг/г. Скорость возрастания адсорбции в диапазоне давлений $P = 0-150$ МПа выше, чем при давлениях $P = 150-800$ МПа. Данное наблюдение согласуется с результатами исследований (Середин и др., 2020).

Таким образом, установлено влияние давления на изменения состава, структуры и адсорбционных свойств бентонитовой глины. Выявленные закономерности можно использовать при разработке технологий формирования «заданных» свойств бентонитовых глин.

Медведева Н.А., Алванян К.А., Мальгина Ю.О., Середин В.В. Изменение дзета-потенциала глин, подверженных сжатию // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. – 2019. – Т. 19. – № 1. – С. 4–14. DOI: 10.15593/2224-9923/2019.1.1.

Алванян К.А., Андрианов А.В., Селезнева Ю.Н. Закономерности изменения гранулометрического состава бентонитовой глины Зырянского месторождения, активированной давлением // Вестник Пермского университета. Серия «Геология». – 2020. – Т. 19. – № 4. – С.380–387. DOI: 10.17072/psu.geol.19.4.380.

Середин В.В., Ситева О.С., Алванян К. А., Андрианов А.В. Изменение физико-химических свойств глин, подверженных давлению // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология, поиск и разведка месторождений нефти и газа. Недропользование. – 2020. – Т. 20. – № 4. – С. 304–316. DOI: 10.15593/2712-8008/2020.4.1.

МОДИФИКАЦИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНАТНОЙ ГЛИНЫ ХЕМОЛИТОТРОФНЫМИ ОРГАНИЗМАМИ В НАСЫЩЕННОЙ УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ АТМОСФЕРЕ

О.А. Софинская¹, Р.М. Усманов¹, Л.М. Маннапова¹

При вовлечении литосферы в техногенез остаются мало изученными сопутствующие биогеохимические процессы, развивающиеся на контакте газовой, твердой и жидкой фаз грунта. В зонах техногенеза эти процессы далеки от стационарных и могут приводить к динамике поведения под нагрузкой, эрозионной устойчивости, растворимости, барьерных и других функций грунтов (Cuadros, 2017). Цель работы заключалась в экспериментальном исследовании свойств карбонатно-глинистого грунта, измененных под действием микроаэрофильной хемолитотрофной микрофлоры.

Карбонатная глина отобрана из делювия на пестроцветных глинах пермской системы с глубины 1,5–2,0 м на водоразделе рек Волги и Свияги и на 12 % состояла из кальцита. Психрофильные хемолитотрофы, характерные для карбонатных комплексов пород, были смыты в виде спор с вторичных натечных образований кальцита и гипса в кальцит-доломитовой породе, извлеченных из Юрьевской пещеры, правобережье р. Волга, Республика Татарстан. Были сконструированы экспериментальные сосуды, минимизирующие контакт микрофлоры грунта с аэрозолями внешней среды и дающие возможность контроля веществ, вымываемых из грунта. Глину измельчали, просеивали через 0,25 мм, набивали в экспериментальные сосуды, создавая плотность 1,567 г/см³ и пористость сухого грунта 0,39, придавливали пористым керамическим диском, который одновременно препятствовал всплыванию частиц, равномерно распределял воду и служил источником микробной биомассы. Диск был предварительно инкубирован 21 день со смывом пещерной микрофлоры в питательной среде R2A, стимулирующей переход в вегетативную фазу ослабленных клеток из бедных сред, при температуре +14 ± 2 °С (D'Angelietal., 2017). Грунт в установках насыщали водой, дожидались установления фильтрации и запускали циркуляцию по замкнутому циклу. Скорость фильтрации с помощью насоса задавалась на уровне 4,4*10⁻⁸ м/с. Установки термостатировали при температуре +12 ± 2 °С в течение 9 недель. Экспериментальные варианты

¹ К(П)ФУ, Казань, ushik2001@mail.ru

включали условия (табл. 1): «К» - контрольный вариант без заражения в нормальной атмосфере, «Ксо₂» – аналогичный первому, но в атмосфере с генерацией СО₂, «З» - со стимулированной микрофлорой в нормальной атмосфере и «Зсо₂» – со стимулированной микрофлорой в атмосфере с генерацией СО₂. Генерация СО₂ осуществлялась с помощью газогенерирующих пакетов «Анаэрогаз» (16% СО₂ и 1% Н₂) после создания начального разрежения воздуха в экспериментальных установках.

В эксперименте проводили: компрессионные и сдвиговые испытания, определение физических и физико-химических характеристик, минералогического состава, содержания органического вещества грунтов, групповых гидрогеохимических показателей фильтрата. К определению свойств грунтов применялись стандартные методы. Деформационные испытания проводились с использованием комплекса ASIS 3.2 (Геотек, Россия). Фильтрат анализировали с помощью приборов серии «Эксперт» («Эконикс-Эксперт», Россия). Контактные углы смачивания оценивались методом прикрепленного пузырька по авторской методике (пат. РФ № 2744463).

Таблица 1. Параметры грунтов в эксперименте

Вариант	Пористость до компрессии	Коэффициент сжимаемости под нагрузкой 800 кПа	Деформация набухания, %Δh	Влажность под нагрузкой, % вес.	I, под нагрузкой
исходный	0.556	-	28.3	26	-0.35
«К»	0.649	0.00088	28.8	34	0.12
«З»	0.654	0.00099	34.4	35	0.26
«Ксо ₂ »	0.626	0.00092	28.0	34	0.35
«Зсо ₂ »	0.673	0.00108	32.0	31	0.06

Глинистый компонент грунта преимущественно состоял из смешаннослойной минеральной фазы иллит-монтмориллонитового состава, на что указывает широкий диагностический рефлекс в области углов 12,0–14,0 Å с асимметрией в сторону малых углов. В качестве примеси присутствуют мусковит, дающий на рентгеновских спектрах отражения $d=10,0$, $d=5,00$, $d=3,33$ Å, и хлорит, дающий диагностические отражения $d=7,00$, $d=4,73$ $d=3,36$ Å. Грунт сильно набухал (таблица). Под нагрузкой 0,8 МПа при отжиме воды грунт приобретал полутвердую консистенцию (показатель текучести $0 < I_t < 0,25$). Наличие

хемолитотрофной микрофлоры и малых концентраций органических стимуляторов ($4 \cdot 10^{-6}$ г/г) привело к тому, что под нагрузкой образец перешел в пластичную консистенцию, и увеличилась его сжимаемость (вариант «З»). При повышенной концентрации CO_2 деформация набухания увеличилась на 3% в варианте «З CO_2 » относительно варианта «К». Сжимаемость грунта в варианте «З CO_2 » была наибольшей, что привело к переходу грунта под нагрузкой в консистенцию, близкую к твердой. Во всех вариантах появились участки грунта с пониженной смачиваемостью, что, согласуется с ростом содержания органического вещества, окисляемого дихроматом калия, с $2,3 \cdot 10^{-3}$ (исходный грунт) до $4,0 \cdot 10^{-3}$ г/г (вариант «З»). Участки с пониженной смачиваемостью говорят о дезинтеграции частиц, что подтверждается появлением микроагрегатов размером 5–50 мкм за счет размера 50 мкм и более. В составе фильтрата вариантов «З», «К CO_2 » и «З CO_2 » наблюдалась повышенная концентрация Mg^{2+} , что согласуется с его биофильностью (Cuadros, 2017). В варианте «К CO_2 » отмечены сильное повышение минерализации (2258 против 260 мкСм/см в варианте «К») и снижение рН фильтрата. В варианте «З CO_2 » микробное сообщество несколько замедляло растворение карбонатов (2108 мкСм/см). Сформированные в опыте обстановки ограничивались с одной стороны рН 7,69, Eh +0,140 В («З»), а с другой - рН 6,37, Eh +0,038 В («К CO_2 »), что в целом характерно для грунтовых вод, поэтому наблюдаемые процессы вероятны в условиях грунтового массива на разных глубинах. Учитывая проявление названных эффектов при низкой концентрации биомассы, можно предположить, что все они связаны с изменением поверхностных свойств грунта и будут усугубляться при увеличении дисперсности твердой фазы, концентрации органических веществ и времени его взаимодействия с грунтом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-05-00151 А.

Cuadros J. Clay minerals interaction with microorganisms. Clayminerals. 2017. 52. Pp. 235-261

D'Angeli I. M., Serrazanetti D. I., Montanari C. et al. Geochemistry and microbial diversity of cave waters in the gypsum karst aquifers of Emilia Romagna region, Italy. Sci Total Environ. 2017.

Галеева А., Софинская О. А. Патент РФ № 2744463. Бюл. изобр. 2021. 7.

СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА МИНЕРАЛАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

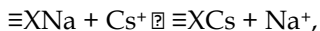
**И.Р. Тонян¹, С.В. Закусин^{1,2}, О.В. Закусина², Б.В. Покидько³,
А.С. Семенкова¹, А.Ю. Романчук¹**

Захоронения радиоактивных отходов (РАО) предусматривает создание защитной системы инженерных барьеров, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на длительные периоды. Для данных целей предполагается использование барьерных материалов, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в окружающую среду ввиду высокой сорбционной способности и низкой водопроницаемости. Наиболее перспективным материалом принято считать бентонитовые глины, свойства которых обеспечиваются присутствием минералов группы смектита.

В данной работе была сопоставлена сорбционная способность минералов различных групп (смектита, каолинита, иллита), являющихся распространенными компонентами бентонитовых глин, по отношению к цезию. В работе были использованы как хорошо изученные образцы МХ-80 (США, Вайоминг), смешанослойный минерал Минералогического общества (ISCz-1), каолинит, и природный образец бентонита месторождения Зырянское (Курганская область, РФ).

Так как ¹³⁷Cs является важным продуктом деления облученного уранового топлива, исследования сорбции на минералах различных групп и месторождений были проведены именно с данным радионуклидом. Кроме того, цезий, попавший в почву и воды вследствие ядерных аварий, представляет угрозу в связи с высокой биотоксичностью.

После попадания Cs⁺ в окружающую среду, происходит его связывание с компонентами почв по механизму ионного обмена:



где $\equiv X$ обозначает сорбционные центры на поверхности глины.

В данной работе были построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций [Cs⁺]= 10⁻¹¹-10⁻² М и исследованы сорбционные свойства минералов различных групп.

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, iton612@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

³ РТУ МИРЭА

По результатам экспериментов (рис. 1) была показана зависимость сорбции Cs^+ от величины заряда слоя, создаваемого в результате изоморфных замещений в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток. Согласно литературным данным (Таблица 1), заряд возрастает в ряду каолинит- смектит- иллит-смектит. За исключением каолинита, образцы, представленные в таблице, содержат замещения в тетраэдрической сетке, что может приводить к повышению сорбции цезия на них.

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых минералов

Образец	Минеральный состав, %	Заряд слоя, е/эл.ячейка
Иллит-смектит	Иллит 65, смектит 28, полевой шпат 4, кварц 2.	0,66 (Gailhanou H. et al, 2019)
МХ-80	Монтмориллонит 80, кварц 8,3, плагиоклаз 4,7, мусковит 2,5, гипс 1,1, пирит 0,9, иллит 0,7	0,37
Бентонит (м-е Зырянское, РФ)	Монтмориллонит 74,4, кварц 19,4, каолинит 2,6, кальцит 2,1, иллит 0,9, полевой шпат 0,6.	0,62
Каолинит	Каолинит 99, кварц 0,3, анатаз 0,7.	0 (Guggenheim S. et al, 2006)

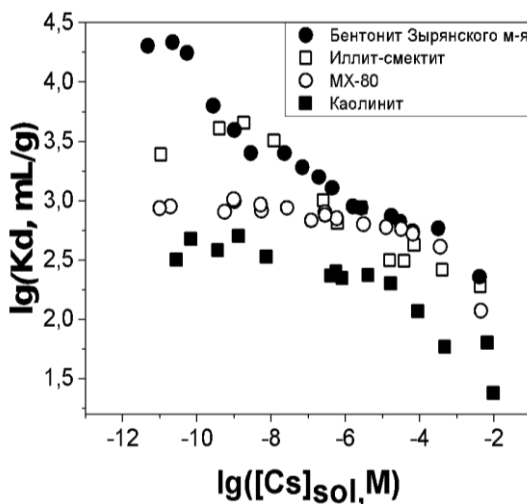


Рис. 1. Изотермы сорбции цезия на минералах различных месторождений

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 20-73-00135).

Gailhanou H., Blanc P., Rogez J. et al. Thermodynamic properties of mixed-layer illite-smectite by calorimetric methods: Acquisition of the enthalpies of mixing of illite and smectite layers // J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 138. P. 78–97.

Guggenheim S., Adams J.M., Bain D.C. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // Clay Miner. 2006. Vol. 41. N 4. P. 863–877.

Missana T., Alonso U., Fernández A.M., García-Gutiérrez M. Analysis of the stability behaviour of colloids obtained from different smectite clays // Appl. Geochemistry. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 92. P. 180–187.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВОДОСОДЕРЖАНИЯ В НАБУХАЮЩИХ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ НА ПРИМЕРЕ ПОКРОВНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

Р.М. Усманов¹, М.Г. Храмченков¹

Важнейшей областью для инженерно-хозяйственной деятельности является зона аэрации. Механизм движения подземных вод в этой зоне на порядок сложнее чем в зоне полного водонасыщения. Это обусловлено усложнением взаимодействия разных фаз, увеличения роли воздушной фазы, в связи с ее большим содержанием по сравнению с зоной условно полного водонасыщения. Особенно сильно разница проявляется в глинистых породах, их свойства особенно чувствительны к изменению физико-химических параметров.

В условиях неполного водонасыщения большое значение имеет степень насыщения породы водой, однако этот параметр не на прямую отражает потенциал движения воды в породе, а через сопряженный параметр - потенциал воды (В.А. Королев, 2016) или капиллярно-адсорбционный потенциал(Ψ).

Для удобства восприятия необходимо ввести соотношение, предложенное Б.В. Дерягиным и являющиеся ключом для понимания распределения давлений в тонких порах глинистых пород. В уравнениях описывающих движение воды в глинах часто используется три понятия - p (давление влаги), Ψ (капиллярно-адсорбционный потенциал) и введенный Б.В. Дерягиным $\Pi(h)$ (расклинивающее давление воды). По сути, все они описывают распределение энергии в системе. Эти величины эквивалентны и связаны соотношением:

$$\Pi(h) = -p = \rho g \Psi, \Psi = ht \quad (1)$$

ρ - плотность воды (гр/м³), p - капиллярное давление (удерживающее воду вблизи твердой поверхности частиц, МПа), g - ускорение силы тяжести(м/с²), ht -высота капиллярного поднятия.

Кроме того, перемещение влаги в ненасыщенных условиях подчиняется модифицированному закону Дарси

$$\vec{v} = -k_w \nabla H, H = z - \psi \quad (2)$$

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, almightyhero@mail.ru

где H - напор в зоне неполного насыщения. Это соотношение вместе с уравнением баланса массы фильтрующейся влаги дает возможность определить любой параметров движения воды в глинах по высоте капиллярного поднятия. В ходе ненасыщенной фильтрации в набухающих грунтах приходится принимать во внимание изменение пористости грунта за счет набухания глинистых агрегатов, поэтому следующее из закона Дарси (2) и уравнения баланса массы влаги уравнение Ричардса имеет вид

$$n \frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{k_w}{\rho g} \frac{\partial}{\partial z} (p - \rho g z) \right], p = P(h), h = n_c / u_c \quad (3)$$

Здесь: n - пористость, S - водонасыщенность, z - вертикальная координата, k_w -коэффициент влагопереноса, n_c - доля объема, занятая влагой, содержащейся в набухающей фазе минеральной (органоминеральной) составляющей, h - толщина водной пленки в набухающей фракции минеральной (органоминеральной) фазы, u_c - удельная поверхность частиц набухающей фракции;

Критерием выбора метода для определения капиллярного поднятия в набухающих глинистых породах послужила простота проведения экспериментов и традиционность методики, проверенной временем. Исследуемый образец помещался в стеклянную трубку, запаянную с одной стороны и имеющую хорошо проницаемый фильтр с дугой. Торцевая часть стеклянной трубки с фильтром погружалась в воду так, чтобы поверхность воды совпадала с нижней границей забивки глины. Трубка выставлялась строго вертикально. В момент начала пропитки породы, визуально определяемому по смене цвета породы у фильтра, запускается отсчет времени. Далее производился замер скорости поднятия. За высоту поднятия принималось расстояние от поверхности воды до визуально определяемой контрастной границы перехода увлажненной породы в сухую (3). После завершения испытания трубка с образцом взвешивалась для определения общего объема воды, поступившей в глину. Параллельно проводилось до 9-10 испытаний для каждого образца грунта. Основным критерием выбора образцов была высокая степень набухания.

Обычно капиллярный подъем в глинистых грунтах описывается моделями, учитывающими движение влаги по порам (капиллярам) разных размеров (И.И. Судницын, 2006). В случае капиллярного подъема в набухающих породах необходимо учитывать как неоднородность капилляров по размерам пор, так и изменения их

размера. Решение задачи (3) позволяет моделировать механизм влагосодержание в набухающих глинистых грунтах наиболее точно.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной НИИСИ для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект 0065-2018-00015), а также при поддержке гранта РФФИ №19-29-05006.

Королев В.А. Термодинамика грунтов / Учебник, 2-е изд. -Москва, 2016. -258 с

Galiullina N. E., Khranchenkov M. G. Mathematical models of mass transfer processes in soils with account of their interaction with rainfall // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. - 2017. - Vol. 90. - No. 4. - P. 817 - 825.

Derjaguin B. V., Churaev N. V., Muller V. M. Surface Forces. - Consultants Bureau, New York, 1987.

Brooks R. H., Corey A. Hydraulic properties of Porous Media. - Colorado State University Hydrology, 1964.

Судницын И. И. Экологическая гидрофизика почв: Часть 1. - М.: МАКС Пресс, 2006.

АДСОРБЦИЯ БЕЛКОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГАЛЛУАЗИТА

Л.Ф. Атякшева¹, И.А. Касьянов¹, А.Ю. Фастов^{2,4}, С.А. Фастов³,
В.И. Позднякова⁴

Благодаря уникальной трубчатой структуре, развитой поверхности, а также нетоксичности и биосовместимости галлуазит является перспективным адсорбентом для биохимии и медицины. Нанотрубки галлуазита используют в качестве контейнеров для медленного дозированного введения лекарственных препаратов, в том числе на основе ферментов (Santos A.C. и др., 2018), в качестве подложки для биокатализаторов (Tharmavaran M., и др. 2018).

Цель данной работы - исследование закономерностей адсорбции белков на образцах галлуазита, различающихся параметрами пористой структуры. Исследована адсорбция гемоглобина (транспортный белок, MR 65000), лизоцима (антибактериальный фермент, MR 14300) и щелочной фосфатазы (фермент гидролиза фосфоэфиров, MR 140000).

В качестве адсорбентов использовали два образца галлуазита - Hal-1 и Hal-2 (производитель ООО "МТиНМ», Россия), свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства исследованных образцов галлуазита

Метод	Адсорбция N ₂		СЭМ и ПЭМ		Рентгенофазовый анализ, состав, %			
	Сбэт, м ² /г	D*, нм	D _{внеш} , нм	D _{внут} , нм	галлуазит	каолинит	кварц	кристобалит
Hal-1	28	50	50-370	20-60	88.3	-	5	5
Hal-2	50	12.5	40-120	10-45	90	8	<2	-

*D** - максимум на кривых распределения объемов пор по их размерам.
Соответствует среднему размеру внутренних диаметров нанотрубок

Адсорбцию белков проводили из их водных растворов при температуре 6 °С в течение трех-пяти суток. Величину адсорбции рассчитывали по разнице концентраций белков в исходном и конечном растворах. Концентрацию щелочной фосфатазы определяли по скорости гидролиза динатриевой соли п-

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

² ООО «Молекулярные технологии и новые материалы», Москва, Россия

³ ООО «Нанотехнологии и инновации», Москва, Россия

⁴ МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

нитрофенилфосфата в 0.05 М карбонатном буфере (рН 8.5). Для анализа концентрации лизоцима и гемоглобина использовали спектрофотометрирование при 400 нм (гемоглобин) или 280 нм (лизоцим). Предельные величины адсорбции (табл. 2) получены обработкой экспериментальных изотерм адсорбции.

Таблица 2. Предельные величины адсорбции белков на галлуазите

	Предельная адсорбция, мг/г			Предельная адсорбция, мкмоль/м ²		
	лизоцим	гемоглобин	фосфатаза	лизоцим	гемоглобин	фосфатаза
Hal-1	19	49	18	0.051	0.029	0.005
Hal-2	25	57	23	0.040	0.020	0.0037

Из приведенных в таблице 2 экспериментальных результатов следует, что величина адсорбции белков на галлуазите зависит от величины внутреннего диаметра нанотрубок. При диаметре 50 нм молекулы белков свободно проникают внутрь нанотрубок, адсорбируясь и на внешней, и на внутренней поверхности. При среднем значении внутреннего диаметра нанотрубок 12.5 нм возникают затруднения для адсорбции белковых молекул на внутренней поверхности нанотрубок галлуазита. В результате величина адсорбции уменьшается.

Величина адсорбции, рассчитанная в мкмоль/м² уменьшается с увеличением молекулярной массы белка. Максимальная величина адсорбции соответствует лизоциму (MR 14300) и составляет 0.051 мкмоль/м² и уменьшается на порядок (до 0.005 мкмоль/м²) в случае щелочной фосфатазы (MR 140000).

Исследование каталитической активности адсорбционных слоев щелочной фосфатазы показало, что в реакции гидролиза синтетического субстрата фермент на поверхности сохраняет около 1% активности фермента в растворе. Константа Михаэлиса, характеризующая сродство фермента и субстрата, увеличивается в три раза при адсорбции на Hal-1 и в восемь раз при адсорбции на Hal-2.

Показано, что в результате адсорбции увеличивается термостабильность фермента, причем более высокая термостабильность соответствует адсорбционным слоям щелочной фосфатазы на поверхности Hal-1. Эффективные константы скорости термоинактивации при 59 °С составляют $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для фермента в растворе и $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ для фермента на поверхности Hal-2. В этих же условиях щелочная фосфатаза на поверхности образца Hal-1 сохраняет

неизменной каталитическую активность по крайней мере в течение четырех часов.

Исследование каталитической активности и термостабильности щелочной фосфатазы выполнено в рамках госзадания «Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ».

Santos A.C., Ferreira C., Veiga F., Ribeiro A.J., Panchal A., Lvov Y., Agarwal A. /Halloysite clay nanotubes for life science applications: From drug encapsulation to bioscaffolds. //Advances in Colloid and Interface Science 2018. V. 257 P. 58-70.

Tharmavaram M, Pandey G., Rawtani D. /Surface modified halloysite nanotubes: A flexible interface for biological, environmental and catalytic applications. //Advances in Colloid and Interface Science. 2018. V. 261. P. 82-101.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

М.В. Федоров¹

Изучению свойств глинистых пород в геологии, в частности в грунтоведении, уделяется огромное значение. На современном этапе развития науки существует множество обзорных статей и книг, которые охватывают всю область исследования глинистых материалов. Благодаря своим специфическим свойствам глины используются в качестве сырья в сотнях промышленных процессов, при этом оставаясь широкодоступным и недорогим материалом (Осипов и др., 2013). Несмотря на высокую естественную активность глинистых минералов, человек пытается изменить ее в лучшую или худшую сторону, то есть управлять свойствами используемого материала.

Так, для формирования технологических свойств глин, разработаны различные способы их обработки: механической (дробление и воздействие давлениями), физической (воздействие температурами, ультразвуком и ультрафиолетом), химической (воздействие химическими реагентами), биологической (воздействие бактериями) и др. Все вышеперечисленные методы активации глинистых частиц ведут к изменению энергетических свойств их поверхности.

Таким образом, можно сформулировать проблему, которую в данный момент пытаются решить ученые: как формируются энергетические свойства глинистых пород, и может ли человек управлять этими свойствами?

Идея данного исследования заключается в том, что при обработке глин высоким давлением изменяются ее гранулометрический состав и структура, которые влияют на энергетический потенциал поверхности частиц и формируют тем самым физико-химические свойства грунта.

Объектом исследования являлись Лобановская аргиллитоподобная монтмориллонитовая, Челябинская каолиновая и Курганская бентонитовая глины.

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, fedorovmaxim5035@gmail.com

Давление на грунт подавалось в специальном приборе в диапазоне от 0 до 800 МПа, по методике, представленной в работе (Seredin at al., 2020).

Изменение энергетических свойств поверхности глинистых частиц оценивалось на атомно-силовом микроскопе (АСМ) NT-MDT NTEGRA Prima (Россия) посредством измерения силы адгезии между поверхностью глинистых частиц и кремниевого зонда (кантилевера) АСМ. На первом этапе определялась шероховатость образцов. В качестве примера представлено АСМ-изображение для образца бентонита, уплотнённого при $P = 100$ МПа (рис. 1). Установление микрорельефа поверхности образца проводили в поле зрения 10×10 мкм.

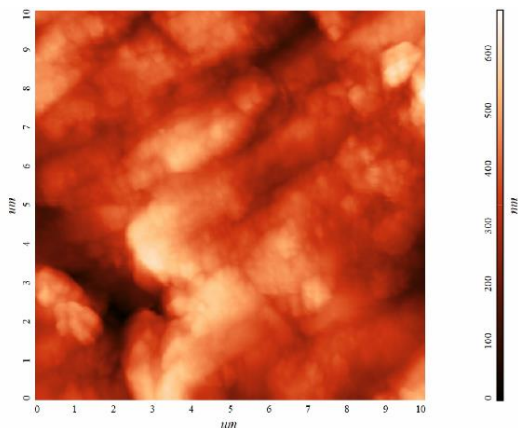


Рис. 1. Поверхность бентонитовой глины, уплотненной под давлением 100 МПа в 2D

На втором этапе были определены силы адгезии между кантилевером АСМ и поверхностью глинистых частиц. Значения сил адгезии регистрировали с графиков зависимости силы взаимодействия зонда с поверхностью образца от расстояния между ними (Миронов В. Л., 2004).

Результаты экспериментальных исследований показали, что при увеличении давления (со сдвигом) на глинистые грунты, силы адгезии изменяются разнонаправленно, что обусловлено их минеральным составом. В каолиновой глине с ростом давления силы адгезии увеличиваются; в монтмориллонитовой и бентонитовой глинах силы адгезии увеличиваются при давлениях $P < 150$ МПа, а при давлениях

>150 МПа – уменьшаются. Полученные результаты объясняются различием в строении элементарных слоёв частиц каолинита и монтмориллонита и их поведением под нагрузками, которые и обуславливают разнонаправленное изменение физико-химических свойств поверхности. Выявлено, что давления до 150 МПа наиболее существенно влияют на изменения энергетического потенциала поверхности глинистой частицы и сил адгезии.

Изучены факторы, влияющие на формирование сил адгезии глинистых грунтов. К ним относятся дефектность микроструктуры, дефектность поверхности и толщина пленки связанной воды на поверхности глинистых частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90035.

Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Нижний Новгород: РАН Институт физики микроструктур, 2004. 114 с.

Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. Москва, Изд-во ГЕОС, 2013, 576 с.

V. Seredin, M. Fyodorov, I. Lunegov, V. Galkin. Changes in adhesion force on kaolin under pressures. AIP Conference Proceedings : 28th Russian Conference on Mathematical Modelling in Natural Sciences, RuMoNaS 2019, Perm, 02–05 октября 2019 года. – Perm: American Institute of Physics Inc., 2020. – P. 040004. – DOI 10.1063/5.0003673.

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОВОГО МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО НАНОКОМПОЗИТА CoFe_2O_4 - НОНТРОНИТ

**Н.А. Ходосова¹, Л.А. Новикова¹, Е.В. Томина¹,
Л.И. Бельчинская¹, Е.А Тюпина²**

Создание магнитоуправляемых сорбционных материалов является актуальным для усовершенствования технологий очистки веществ и решения проблемы загрязнения природных ресурсов и экосистем промышленными стоками. Благодаря чувствительности к действию внешнего магнитного поля сорбент способен легко отделяться от жидкой фазы, что может существенно упростить, интенсифицировать и повысить эффективность технологического процесса очистки и утилизации. Для синтеза сорбентов с магнитными свойствами традиционно используются наночастицы оксидов железа. Альтернативой этому могут служить другие материалы, такие как наноразмерные ферриты металлов, обладающие химической и термической устойчивостью.

Целью настоящей работы явилось установление эффекта химической модификации состава и структуры слоистого минерала нонтронита наночастицами синтетической шпинели CoFe_2O_4 и его влияния на адсорбционную способность нового нанокompозитного материала CoFe_2O_4 -нонтронит.

Объектом исследования служил природный слоистый алюмосиликат нонтронит Nt (80% нонтронит, 10 % иллит, 10 % каолинит, Воронежская обл., Россия), модифицированный наночастицами феррита кобальта (F). Наночастицы шпинели CoFe_2O_4 , полученные методом цитратного горения, вводились в матрицу слоистого минерала в количестве 10 и 20 % (масс.ч.) путем механического смешивания компонентов в этаноле и последующего прокаливания при 500°C (1 час). Образцы нового композитного материала Nt-10F и Nt-20F исследованы комплексом физико-химических методов: XRD, XRF, ПЭМ, адсорбция-десорбция азота по методу BET, FTIR, а также сорбционная способность в водных растворах формальдегида (0,037-0,388 моль/л, 20 °C) и тесты на магнитную восприимчивость к неодимовому магниту.

¹ ВГЛУ, Воронеж, chem@vglu.ru

² РХТУ им.Менделеева, Москва

Дифрактограммы изученных образцов представлены основными рефлексами шпинели и нонтронита, относительная интенсивность последних значительно снижена в случае композита, что может свидетельствовать о частичном разрушении слоистой структуры минерала при синтезе нанокомпозитов. При внедрении наночастиц феррита кобальта (10–30 нм) в фазу нонтронита изменился химический состав композита: содержание Fe_2O_3 , CoO , Na_2O возросло, а Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , K_2O , MgO снизилось.

Изотермы адсорбции-десорбции азота исследуемыми образцами имеют S-образный вид, характеризуются наличием гистерезиса, что соответствует IV типу изотерм по классификации ИЮПАК и свидетельствует о присутствии вторичных мезопор в данных материалах. Для образцов феррита и нонтронита форма гистерезиса сильно отличается. Присутствие щелевидных пор (H3 гистерезис (Horikawa и др., 2011), а также бутылкообразных пор (Wang и др., 2020), характерно для глинистых минералов. Вид изотермы для образца CoFe_2O_4 указывает на малый объем щелевидных мезопор, отсутствие микропор и наличие макропор. Введение и повышение содержания фазы феррита от 10 до 20% в составе композитного материала привело к снижению адсорбированного объема азота, что иллюстрирует преобразования в пористости материала и, как следствие, изменение величины удельной поверхности (таблица 1).

Таблица 1. Адсорбционные характеристики Nt, CoFe_2O_4 и композитов на их основе

Образец	Объем пор, см ³ /г				SBET, м ² /г	Адсорбция формальдегида из 0,388 М р-ра, мг/г
	Vmicro	Vmeso	Vmacro	Vtotal		
Nt	0,0368	5,4862	2,1076	7,6306	85	27,0
Nt-10F	0	4,687	2,2472	6,9342	60	28,6
Nt-20F	0	4,4298	2,2176	6,6474	54	30,0
F	0	1,7951	1,2553	3,0504	16	13,2

Удельная поверхность композитного материала снизилась на 30–36% по сравнению с Nt, что обусловлено снижением объема мезопор, практическим отсутствием вклада микропор в сорбцию азота, а также согласуется с данными (Paris и др., 2020) для композита фаужазит- CoFe_2O_4 на основе цеолита. Объем макропор незначительно возрос для Nt-10F и Nt-20F относительно такового для Nt, тогда как средний диаметр пор несколько снизился (от 7 до 4,9–6,6 нм).

Следует отметить, что в отношении другого сорбата - формальдегида, промышленного токсиканта лакокрасочных, мебельных, химических и др. производств, не было обнаружено снижения сорбционной способности полученных композитных материалов, а наоборот, она возросла на ~12%. Характер изотерм адсорбции свидетельствует о полимолекулярной сорбции формальдегида как в виде метилен гликоля, так и продуктов его полимеризации (параформальдегид, $n=8-100$), а также продуктов его реакции с метанолом, имеющимся в растворе. FTIR-спектры свидетельствуют в пользу основного сорбционного механизма поглощения формальдегида за счет водородных связей.

Наличие магнитной восприимчивости у образцов композита Nt-10F и Nt-20F, а также способность к легкому отделению нанокompозитного сорбента от равновесного раствора, установлены действием Nd-магнита. Обнаруженный эффект химической модификации природного алюмосиликата нонтронита наночастицами синтетической шпинели $CoFe_2O_4$ позволяет применять новый сорбционный материал для усовершенствования технологии сорбционной очистки веществ.

Horikawa T., Do D.D., Nicholson D. Capillary condensation of adsorbates in porous materials // *Advances in Colloid and Interface Science* 169 (2011) 40-58

Wang X., Cheng H., Chai P., Bian J., Wang X., Liu Y., Yin X., Pan S., Pan Zh. Pore Characterization of Different Clay Minerals and Its Impact on Methane Adsorption Capacity // *Energy & Fuels* 2020 34 (10), 12204-12214

Paris E.C., J Malafatti.O.D., Musetti H.C., Manzoli A., Zenatti A., Escote M.T. Faujasite zeolite decorated with cobalt ferrite nanoparticles for improving removal and reuse in Pb^{2+} ions adsorption // *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28 (2020) 1884-1890.

СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРЫ В ПРИМЕНЕНИИ К ГЛИНИСТОМУ СЫРЬЮ

О.В. Яковлева¹, К.Ж. Калдыбеков¹

В работе исследовано влияние модифицирующей добавки на основе поликарбоксилата (ПКС) на пластичность и технологические свойства глины монтмориллонитового минерального состава месторождения Новгородской области.

Целью данного исследования являлось изучение возможности модификации глины для производства керамического кирпича методом пластического формования, а также установление закономерностей изменения свойств материала.

В зависимости от цели применения, полимерные добавки широко используются в разных коллоидных суспензиях для стабилизации или флокуляции частиц (Ling Zhang and Qingye Lu, 2012). Поликарбоксилаты классифицируются как гребнеобразные полимеры. Основная цепь молекулы поликарбоксилата обычно выполняет две функции: место размещения точек связывания (с поверхностью частицы глины) и предоставление точек закрепления для боковых цепей молекулы. Как правило, основой карбоцепных полимеров служат акрилаты и метилметакрилаты. Механизм действия традиционных суперпластификаторов связан с их адсорбцией на гидратных новообразованиях, причем продолжительность пластифицирующего действия обеспечивается избытком суперпластификатора в жидкой фазе. Образование адсорбционного слоя приводит к дефлокуляции, изменению электрокинетического потенциала и, как следствие, к увеличению объема дисперсионной среды и сил электростатического отталкивания.

В основе действия поликарбоксилатов лежит другой механизм – стерическое отталкивание боковых цепей адсорбированных макромолекул при отсутствии ярко выраженного влияния потенциала.

Поликарбоксилаты адсорбируются преимущественно на гидросульфолуминатах, но дальнейшее фазообразование приводит к практически полному подавлению пластифицирующего действия за счет «перекрывания» зон стерических эффектов. Поэтому современные

¹ ФГАО ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», Екатеринбург, o.v.iakovleva@urfu.ru

продукты содержат, как правило, молекулы нескольких типов, действие каждого из которых начинается в строго определенное время.

Для предварительной оценки технологических свойств глины определили ее пластичность и оптимальную формовочную влажность (20,5 %). По числу пластичности (6,2) данная глина является малопластичной. Введение в глину ПКС в количестве 0,1–0,3 % приводит к увеличению ее связности и пластичности до 10,5 (табл. 1). Для дальнейшего изготовления образцов методом пластического формования были выбраны две концентрации ПКС 0,2 и 0,3 %. Введение ПКС позволяет получить пластичную массу при снижении влажности. Стандартные образцы формовались при 20,5 %, с добавкой в количестве 0,3 % – при влажности 18,5 %. Введение ПКС способствует снижению формовочной влажности на 2,0 %, так как масса становится мягче и пластичнее.

Таблица 1. Число пластичности глинистого сырья

Тип добавки	Кол-во добавки %	Отн. влажность на границе текучести, %	Отн. влажность на границе раскатывания, %	Число пластичности
Без добавки	-	20,5	14,3	6,2
Поликарбоксилат	0,1	22,3	13,6	8,7
	0,2	22,4	11,9	10,5
	0,3	21,5	11,1	10,4
	0,4	21,2	12,5	8,7

Таблица 2. Свойства глиняных образцов после обжига

Тип добавки	Кол-во добавки, %	Формовочная влажность, %	Т обжига, °С	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Без добавки	-	20,5	1000	16,6	11,4
Поликарбоксилат	0,2	18,8	1000	16,5	13,8
	0,3	18,5	1000	16,4	14,2

Образцы были обожжены при температуре 1000 °С, после чего определено водопоглощение и предел прочности при сжатии (табл. 2). По полученным данным установлено, что водопоглощение у образцов с ПКС практически не изменилось относительно стандартных (16,6–

16,4 %). Однако, при введении 0,3 % ПКС в глину происходит увеличение предела прочности при сжатии у образцов до 14,2 МПа по сравнению со стандартными 11,4 МПа, т. е. на 20 %.

Введение модифицирующей добавки на основе поликарбоксилата в глинистую массу позволяет получить изделия при меньшей формовочной влажности и повысить прочностные характеристики.

Zhang Ling. Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions / Ling Zhang, Qingye Lu, Zhenghe Xu, Qingxia Liu, Hongbo Zeng // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – № 378(1). – pag. 222.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ ТИТОНСКОГО ЯРУСА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРООСМОСА

О.В. Яковлева¹, В.А. Королёв¹, Д.С. Нестеров¹

Явление электроосмоса широко применяется при решении практических инженерно-геологических и эколого-геологических задач для управления свойствами глинистых грунтов и повышения их экологического качества. Однако электрокинетические свойства и происходящие при электроосмосе изменения грунта в настоящее время ещё не до конца изучены из-за комплексности протекающих при этом процессов и большого количества влияющих факторов (Грунтоведение, 2005, с. 424; Королёв, 2015). Поэтому в данной работе рассматриваются особенности протекания электроосмоса и закономерности изменения состава и свойств глинистого алевролита мневниковской свиты титонского яруса. Выбор данного грунта обусловлен тем, что в его составе присутствует в значительном количестве органика, он содержит значительное количество серы (до 15% валового состава по массе, вероятно, в форме пирита) и характеризуется сульфатным засолением. Электрокинетические свойства подобного рода грунтов ранее не исследовались, хотя они относительно широко распространены в Московском регионе.

Грунт отобран в городе Москве в районе Воробьёвых гор из скважины на глубине 72 метра. Минеральный состав грунта был определён при помощи метода рентгеновской дифракции. В составе грунта содержатся кварц (43%), полевые шпаты (12%), карбонаты (4%) и пирит (5%). Глинистых минералов 36%, в основном смектит (24%) и иллит (10%). По результатам водной вытяжки засоление глинистого грунта сульфатное – содержание анионов SO_4^{2-} составляет 15,82 мг-экв/100 г (по ГОСТ 25100–2020 грунт средnezасолённый). Методом прокаливания определено, что образец содержит 8% органического вещества. В естественном сложении были определены следующие показатели свойств данного грунта: влажность - 23%, плотность - 2,00 г/см³, пористость - 40%. Число пластичности равно 11%, влажность верхнего предела пластичности составляет 41%. Согласно ГОСТ 25100–2020 грунт представляет собой суглинок лёгкий песчанистый, твёрдой консистенции, водонасыщенный.

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, olyaffgg@mail.ru

Для проведения электроосмотического испытания готовилась паста грунта при влажности верхнего предела пластичности с использованием дистиллированной воды в качестве порового раствора. Затем грунт плотно закладывался в электроосмотическую ячейку (в форме цилиндра) во избежание образования пустот. Испытания проводились в непроточном режиме, моделирующем электроосмотическое осушение изолированного грунтового массива – в ходе эксперимента электроосмотический поток удалялся из катодного отсека (Korolev, Nesterov, 2019). Опыт завершался, когда становилось невозможным поддерживать постоянную силу тока в 10 мА либо напряжение превышало 200 В. После завершения испытания грунт разделялся на 5 равных частей по длине образца, в которых определяли его инженерно-геологические характеристики.

Влажность определяли весовым способом по ГОСТ 5180–2015. Количество органического вещества определяли методом сжигания при температуре 630 °С и методом «мокрого сжигания». Количественное содержание анионов и катионов находилось с помощью химического анализа водной вытяжки. Химический состав твердой фазы определяли рентгенофлуоресцентным методом. Плотность скелета, пористость, показатель консистенции и степень водонасыщения определялись расчётным способом. Электроосмотический перенос по результатам трёх опытов составил 0,03 мл/ч·А.

В среднем по образцу (относительно исходной пасты) влажность снизилась от 46 до 40 %, содержание органики снизилось от 8 до 5%, пористость увеличилась от 55 до 59%, плотность уменьшилась от 1,80 г/см³ до 1,65 г/см³.

Также в ходе электроосмоса изменения происходят закономерно в направлении от анода к катоду. Изменяется состав образца: поровый раствор изменяется от кислого к щелочному – водородный показатель растет от 1 до 10 в данном направлении. В этом же направлении содержание органики закономерно увеличивается от 4 до 6%, что, видимо, вызвано ее перераспределением в форме ионных комплексов. Увеличивается содержание катионов и уменьшается содержание анионов (рис. 1). Изменяется строение образца: происходит увеличение пористости грунта (от 56 до 63%), коэффициента пористости (от 0,94 до 1,18), образец разуплотняется у катода. Изменяется состояние образца и его свойства: консистенция от тугопластичной до текучепластичной. Также закономерно увеличивается влажность образца (от 36 до 44%),

уменьшается плотность образца (от 1,88 до 1,54 г/см³) и плотность его скелета (от 1,6 до 1,29 г/см³).

По результатам химического анализа твёрдой фазы общее содержание серы незначительно снизилось после электроосмоса (с 15% до 14%). Но при этом наблюдалось интенсивное перераспределение серы в межэлектродном пространстве: в анодной зоне оно уменьшилось в 2 раза (до 9,7%), а в катодной увеличилось в 1,5 раза относительно исходного (до 26%).

Таким образом, воздействие электроосмоса в изучаемом грунте вызывало интенсивное преобразование его состава, строения, состояния и свойств. Полученные данные могут быть использованы для обоснования практического применения электрокинетического метода для закрепления или очистки подобных грунтов.

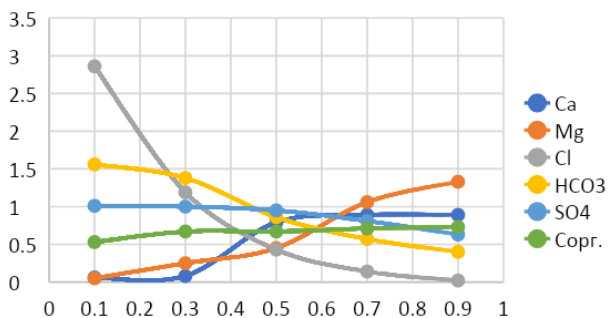


Рис. 1. Изменение содержания катионов и анионов и органического вещества по длине образца от анода к катоду (C/C_0 – относительное содержание компонента, L/L_0 – относительное расстояние между электродами)

ГОСТ 25100–2020 Грунты. Классификация. - М.: Стандартинформ, 2020, 41с.

Грунтоведение. / Трофимов В. Т., Королев В. А., Вознесенский Е.А., Голодковская Г.А., Васильчук Ю., Зиангиров Р. Под ред. В.Т. Трофимова – 6-е изд. и доп. – М.: изд. МГУ, 2005, 1024

Королёв В. А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. - М.: ООО «Сам Полиграфист», 2015, 468 с.

Korolev V.A., Nesterov D.S. Influence of electro-osmosis on physicochemical parameters and microstructure of clay soils // Journal of Environmental Science and Health, 2019, 2019, vol. 54, № 6, 560–571.

МАТЕРИАЛЫ

**V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022**

**СЕКЦИЯ С4: ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В КОРАХ
ВЫВЕТРИВАНИЯ, ПОЧВАХ И ПАЛЕОПОЧВАХ, ОРГАНО-
ГЛИНИСТЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

РОЛЬ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОРФЯНИСТО-ПОДЗОЛИСТО-ГЛЕЕВАТОЙ ПОЧВЫ В СОРБЦИИ Pb(II)

**С.О. Волокитин¹, И.И. Толпешта¹, Ю.Г. Изосимова¹,
М.М. Карпухин¹**

Слоистые алюмосиликаты, гидроксиды железа и гумусовые кислоты являются наиболее активными компонентами, определяющими закономерности сорбции металлов почвами. Однако механизмы сорбции металлов почвами и их отдельными компонентами изучены недостаточно, что в значительной степени затрудняет создание прогнозных моделей загрязнения почв и ландшафтов при антропогенном воздействии и оценке рисков воздействия тяжелых металлов на экосистемы.

Цель работы: выявить закономерности сорбции ионов Pb(II) минеральными горизонтами торфянисто-подзолисто-глееватой почвы, оценить роль органического вещества, алюмосиликатов и несиликатных соединений железа в сорбции Pb(II) минеральными горизонтами торфянисто-подзолисто-глееватой почвы.

Эксперименты по сорбции Pb(II) проведены на горизонтах EL_{1h}, EL, EL_{сп}, ПВД торфянисто-подзолисто-глееватой почвой в диапазоне концентраций от 0,0001 ммоль/л до 1,0 ммоль/л (Pb(NO₃)₂). Сорбцию Pb(II) проводили на образцах до и после удаления из них органического вещества и несиликатных соединений железа. Эксперименты проводили при постоянной ионной стеле и величинах рН, свойственных горизонтам торфянисто-подзолисто-глееватой почвы.

Минеральный состав илистой фракции определяли методом XRD с использованием CuKα излучения, фильтрованного Ni на приборе MiniFlex600 Rigaku.

В составе илистой фракции всех горизонтов диагностированы иллит, каолинит и вермикулит. Максимальное содержание вермикулита наблюдается в горизонте EL_{1h} (23 %). В нижележащих горизонтах содержание вермикулита не превышает 10 %. Верхние почвенные горизонты EL_{1h} и EL, развитые в пределах однородного наноса содержат 60 и 78 % иллита соответственно. В верхней надморенной толще содержится около 17 % каолинита, а в нижних

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет почвоведения, svyatoslavvolokitin@gmail.com

горизонтах, развитых в пределах моренного суглинка, содержание каолинита увеличивается до 40 %.

В варианте с необработанной почвой в наименьшей степени Pb(II) сорбируется горизонтом EL, что можно объяснить небольшим содержанием органического вещества и несиликатных соединений железа и пониженным по сравнению с другими горизонтами содержанием илистой фракции. В наибольшей степени Pb(II) сорбировался горизонтами ELcn и ПВД, что обусловлено повышенным содержанием в них несиликатных соединений железа и глинистых минералов.

Установлено, что максимальное количество Pb(II) сорбируется почвой в целом в горизонте ПВД и убывает в ряду: ПВД > ELcn > ELih > EL. После удаления органического вещества сорбция уменьшается в ряду: ПВД=ELcn > EL=ELih. После удаления несиликатного железа максимальное количество свинца сорбируется в горизонте ELih > ПВД=ELcn > EL. После удаления органического вещества и несиликатного железа горизонты ELcn и ПВД сорбируют больше свинца, чем вышележащие горизонты; сорбция убывает в ряду: ПВД=ELcn > ELih > EL.

Показано, что обработка почвы перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона в большинстве случаев увеличивает сорбцию свинца в результате разблокировки ранее занятых сорбционных центров и, возможно, увеличения площади поверхности за счет разрушения микроагрегатов.

В горизонте ELih основными компонентами, на которых сорбируется свинец, являются несиликатные соединения железа, органическое вещество и органо-минеральные комплексы. В горизонте EL свинец, в основном, сорбируется на глинистых минералах и несиликатных соединениях железа. В нижележащих горизонтах основную роль в сорбции свинца играют глинистые минералы и несиликатные соединения железа.

Основными механизмами сорбции свинца являются катионный обмен и образование внутрисферных поверхностных комплексов на рН-зависимых сорбционных центрах глинистых минералов, гидроксидов железа и/или функциональных групп органического вещества. Вклад последнего механизма увеличивается при концентрации нитрата свинца в исходном растворе более 0,01 ммоль/л.

Данная работа была выполнена в рамках Госзадания № 121040800154-8 «Роль органо-минеральных взаимодействий в цикле углерода и экологической устойчивости почв и сопредельных сред».

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИНЕРАЛЬНОЙ МАТРИЦЫ ПОЧВ И ВОДОРАСТВОРИМОЙ ФРАКЦИИ БИОЧАРА

А.С. Гордеев¹, Т.Р. Исламов¹

В настоящее время повышенное внимание уделяется вопросам перехода от традиционного земледелия к рациональному использованию почвенных природных ресурсов и "зеленым технологиям" (Ruttan, 1999). Движущей силой этого процесса является необходимость нивелирования ущерба, наносимого окружающей среде активным применением методов земледелия, включающих механическую культивацию, внесение высоких доз минеральных удобрений и химических средств защиты. Среди последствий традиционного подхода для пахотных земель в первую очередь стоит отметить истощение плодородия, усиление эрозионных процессов, ухудшение физико-механических свойств почв, негативное влияние на почвенную микробиоту, что отражается, впоследствии, на снижении продуктивности сельского хозяйства при падении урожайности и снижении качества продукции, а в отдалённой перспективе ставит под угрозу восстановление почвенных ресурсов и сохранение баланса макроэлементов в глобальном геохимическом цикле (Bianchi et al., 2006).

Одним из способов поддержания почвенного плодородия в рамках «зелёных технологий» выступает биочар - продукт пиролиза биомассы, включая сельскохозяйственные отходы. Структурно характеризуемый как псевдографитовый материал с высоким содержанием углерода, находящегося, в том числе, в водорастворимой форме, биочар повышает урожайность (Galinato et al., 2011), воздействует как на физико-механические, так и на водо- и воздухообменные показатели почвы (Joseph et al., 2010). Кроме того, органическая составляющая пироугля вымывается водой и способна принимать участие в стабилизации органического вещества почв (Jien et al., 2015, Kimetu et al., 2010), что в отдалённой перспективе может выступать вкладом в секвестрации углерода и снижение суммарной эмиссии CO₂ от эксплуатации земель сельскохозяйственного назначения. Однако, одним из основных препятствий для массового внедрения применения биочара остаётся его высокая стоимость. Рыночная стоимость биочара в несколько раз превосходит стоимость традиционных комплексных

¹ К(П)ФУ, Казань, drgor@mail.ru

минеральных удобрений (Meyer S., 2011). Считается, что развитие и оптимизация технологий получения и применения биочара позволит повысить его конкурентоспособность, качество и массовость применения в сельском хозяйстве (Galinato et al., 2011). Очевидно, что для развития технологий необходимо понимание механизмов влияния биочара и установления основных функциональных параметров биочара, определяющих его способность выступать в роли эффективного удобрения и улучшителя физико-механических свойств почвы. Но, в научном сообществе отсутствуют сформированные и подтвержденные теории относительно механизма такого влияния. В литературе имеются отдельные публикации, в которых обсуждается, зачастую, один из аспектов взаимодействия биочара с почвой (Joseph et al., 2010), почвенным микробным сообществом (Zhu et al., 2017) или растением (Prendergast-Miller et al., 2014), но имеется недостаток системных комплексных исследований, учитывающих совокупность нескольких значимых факторов. Среди этих факторов оказывается взаимодействие органического вещества почв, водорастворимой фракции органического вещества биочара и минеральной матрицы почв, представленной глинистыми минералами.

Для детальной характеристики взаимодействий пироугля и почвенной среды было произведено рассмотрение пироугля исключительно как пористой системы. Для опровержения допущения о сугубо механическом вкладе пироугля в почвоулучшающие процессы был поставлен модельный эксперимент, призванный продемонстрировать отличие или сходство в характере десорбции воды в почве, удобренной пироуглем в дозе 2% по массе и цеолитом в дозе 2% по массе. Цеолит был выбран как инертный пористый материал, по дисперсности, морфологии поверхности и порозности схожий с пироуглем, получаемым при 400°C. Измерение производилось методом ЯМР на протонах.

Для оценки вклада глинистой компоненты почв во взаимодействие с пироуглем была произведена серия измерений, включающих выделение глинистой фракции, получение водных экстрактов из биочара и обеспечение их взаимодействия в течении 14 суток при контроле изменения структуры органической фазы методом ЯМР и структуры минеральной фазы методом рентгеноструктурного анализа.

Анализ времен заселенности для T2 (спин-спиновая релаксация протонов) и кривых релаксационных затуханий позволяет выделить особенности десорбции воды из системы пироуголь-почва, также охарактеризовать изменения органических компонент на поверхности глинистых минералов.

Ruttan, Vernon W. The transition to agricultural sustainability. Proceedings of the National Academy of Sciences. 1999. 96.11, с. 5960-5967.

Bianchi, Felix JJA, C. J. H. Booij, and Teja Tscharntke. Sustainable pest regulation in agricultural landscapes: a review on landscape composition, biodiversity and natural pest control. Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences. 2006. 273.1595, с. 1715-1727.

Galinato, Suzette P., Jonathan K. Yoder, and David Granatstein. The economic value of biochar in crop production and carbon sequestration. Energy Policy. 2011. 39.10, с. 6344-6350.

Joseph, S. D, et al. An investigation into the reactions of biochar in soil. Soil Research. 2010. 48.7, с. 501-515.

Jien, Shih-Hao, et al. Stabilization of organic matter by biochar application in compost-amended soils with contrasting pH values and textures. Sustainability. 2015. 7.10, с. 13317-13333.

Kimetu, Joseph M., and Johannes Lehmann. Stability and stabilisation of biochar and green manure in soil with different organic carbon contents. Soil Research. 2010. 48.7, с. 577-585.

Zhu, Xiaomin, et al. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: a review. Environmental Pollution 2017. 227, с. 98-115.

Prendergast-Miller, M. T., Michael Duvall, and S. P. Sohi. "Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability. European journal of soil science 2014. 65.1, с. 173-185.

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОДФРАКЦИЙ ИЛА В РИЗОСФЕРЕ КЛЁНА ОСТРОЛИСТНОГО

**И.В. Данилин¹, Ю.Г. Изосимова¹, Т.А. Соколова¹,
И.И. Толпешта¹**

Наиболее интенсивно процессы трансформации глинистых минералов в почве протекают в ризосфере – прилегающем к корням объеме почвы, в котором происходит непрерывное взаимодействие её биотических и абиотических компонентов. Выветривание минералов в ризосфере является одним из главных источников элементов питания растений (Bakker et al., 2004; Calvaruso et al., 2009); этот процесс считается ключевой причиной устойчивости лесных экосистем (Uroz et al., 2009). Знание того, как отдельные виды и их сообщества влияют на выветривание минералов, важно для прогноза развития и продуктивности экосистем в долгосрочной перспективе (Bormann et al., 1998). Несмотря на ключевую роль ризосферных процессов в функционировании наземных экосистем (в т. ч. лесных), отличия минерального состава ризосферы и причины их формирования изучены недостаточно, особенно для ризосферы широколиственных древесных пород. Для формирования наиболее полного и объективного представления о процессах трансформации глинистых минералов в ризосфере необходимо изучение их состава не только в илистой фракции (<1 мкм), но и в её подфракциях.

Цель данного исследования заключается в проведении сравнительного анализа содержания и минерального состава гранулометрических подфракций ила 1–0,2; 0,2–0,06; 0,06–0,02; <0,02 мкм в ризосфере Клёна остролистного и во вмещающей подзолистой почве.

Объектами исследования являются образцы горизонта АЕL_{0a}, отобранные из ризосферы Клёна остролистного (*Acer platanoides* L.) и вмещающей палево-подзолистой почвы в 5-кратной повторности. Отбор проводили на территории 95 квартала Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (Тверская область). Выделение илистой фракции из почвы проводили методом

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, danilin.i@mail.ru

отмучивания по Айдиняну без предварительной химической обработки. Выделение подфракций ила проводили по методике (Laird, Dawdy, 1994) после обработок 10% H₂O₂ и реактивом Мера-Джексона. Минеральный состав илистой фракции и её подфракций определялся методом рентген-дифрактометрии. Дифракционные картины от ориентированных препаратов получали на модернизированном приборе ДРОН-3 (режим Cu-K_α излучения, фильтрованное Ni, напряжение и сила тока в трубке составляли 35 kV и 20 mA). Содержание отдельных групп глинистых минералов рассчитывали по модифицированной методике Корнблюма.

В ризосфере выявлено статистически значимое накопление наиболее тонкодисперсных подфракций 0,06–0,02 мкм и <0,02 мкм (табл. 1), что может быть объяснено механическим дроблением крупных частиц ила под влиянием функционирования корней и микробного сообщества. Полученные выводы требуют дальнейшего уточнения, т. к. величины потерь при разделении ила на подфракции оказались сопоставимыми с содержанием подфракций 0,06–0,02 мкм и <0,02 мкм.

Минеральный состав значительно изменяется при уменьшении размера частиц, слагающих подфракцию (табл. 1). Ризосфера содержит достоверно меньше минералов группы слюд и иллита в составе подфракций 0,2–0,06 и 0,06–0,02 мкм и достоверно больше минералов с лабильной кристаллической решеткой в составе подфракции 0,06–0,02 мкм; для остальных показателей статистически значимых различий не обнаружено. Слюды и иллит являются источником калия для растений и при дефиците калия содержание этих минералов может уменьшаться за счет их биогенной трансформации (Tributh et al., 1987; Leyval, Berthelin, 1991; Naderizadeh et al., 2009), что может являться причиной наблюдаемых различий. Из вышеизложенного можно заключить, что функционирование ризосферы клёна оказывает влияние на содержание и минеральный состав только наиболее тонкодисперсных фракций (<0,2 мкм).

Таблица 1. Содержание и минеральный состав илистых фракций ризосферы клёна, вмещающей почвы и их подфракций

Фракция, мкм	Ризосфера клёна				Вмещающая почва			
	Сод., %	Иллит	Каол. +хл.	Лаб.м ин.	Сод., %	Иллит	Каол. +хл.	Лаб.м ин.
<1	100	26	55	19	100	28	55	19
1-0,2	56	28	57	13	59	30	55	13
0,2-0,06	29	50	36	12	27	54	33	12
0,06-0,02	4	58	16	24	3	69	11	19
<0,02	3	71	6	21	2	70	6	24

Примечание: медианы, n=5, сод. – содержание, каол. – каолинит, хл. – хлорит, лаб.мин. – минералы с лабильной кристаллической решеткой)

Работа выполнена по теме госзадания № 121040800154-8 МГУ им. М.В. Ломоносова.

Bakker M.R., George E., Turpault M.-P., Zhang J.L., Zeller B. Impact of Douglas-fir and Scots pine seedlings on plagioclase weathering under acidic conditions. *Plant and Soil*. 2004. V. 266. P. 247-259.

Bormann B.T., Wang D., Bormann F.H., Benoit G., April R., Snyder M.C. Rapid, plant-induced weathering in an aggrading experimental ecosystem. *Biogeochemistry*. 1998. V. 43. P. 129-155.

Calvaruso C., Turpault M.-P., Leclerc E. Rapid Clay Weathering in the Rhizosphere of Norway Spruce and Oak in an Acid Forest Ecosystem. *Soil Science Society of America Journal*. 2009. V. 73. № 1. P. 331-338.

Laird D.A., Dowdy R.H. Simultaneous mineralogical quantification and chemical characterization of soil clays. *Clay and Clay Minerals*. 1994, V. 42. №6. P. 747-754.

Leyval C., Berthelin J. Weathering of mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine. *Soil Science Society of America Journal*. 1991. V. 55. P. 1009-1101.

Naderizadeh Z., Khademi H., Arocena J.M. Organic matter induced mineralogical changes in clay-sized phlogopite and muscovite in alfalfa rhizosphere. *Geoderma*. 2009. V. 159. P. 296-303.

Tributh H., Boguslavski E., Lieres A., Steffens D., Mengel K. Effect of potassium removal by crops on transformation of illitic clay minerals. *Soil Science*. 1987. V.143. P. 404-409.

Uroz S., Calvaruso C., Turpault M.-P., Frey-Klett P. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. *Trends in Microbiology*. V. 17. № 8. P. 378-387.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СОРБИРОВАННОЙ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ

И.В. Данилин¹, И.И. Толпешта¹, Ю.Г. Изосимова¹

Устойчивость почвенного органического вещества (ПОВ) к биодegradации значительно увеличивается вследствие его сорбции на почвенных минералах, в особенности – на тонкодисперсных алюмосиликатах (von Lützow et al., 2006; Barré et al., 2014). Прочность закрепления ПОВ на поверхности минералов зависит от условий сорбции, механизмов закрепления, свойств поверхности сорбента и свойств сорбата (von Lützow et al., 2006; Chen et al., 2017). Литературные данные, описывающие закономерности сорбции ПОВ на глинистых минералах, неоднозначны и противоречивы (Barré et al., 2014; Chen et al., 2017).

Существуют различные подходы к оценке устойчивости ПОВ, сорбированного на поверхности минералов. Одним из таких подходов является оценка термической устойчивости органо-минеральных комплексов. В качестве одного из методов определения термической устойчивости ПОВ и органо-минеральных комплексов используется дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Связь между биологической и термической устойчивостью ПОВ изучена недостаточно (Plante et al., 2009; Fernández et al., 2012; Peltre et al., 2013), а сведения об изменении термической устойчивости ПОВ при его сорбции на разных минералах весьма ограничены (Plante et al., 2009). Считается, что термический анализ позволяет определить величину энергетического барьера разрушения ПОВ или, другими словами, энергию, которая высвобождается при биологической деструкции ПОВ; полученный показатель может использоваться в качестве оценки устойчивости ПОВ к биодegradации (Plante et al., 2009; Fernández et al., 2012; Peltre et al., 2013).

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, danilin.i@mail.ru

Цель данного исследования заключается в оценке термической устойчивости гуминовой кислоты, сорбированной на каолините, мусковите и бентоните.

Для проведения сорбционных экспериментов использовались илистые фракции (<1 мкм) каолинита (Просьяновское месторождение, Украина), мусковита («ФРАМИКА», ЗАО «ГЕОКОМ») бентонита (Саригюхское месторождение, Армения). В качестве сорбата использовался выделенный из леонардита препарат гуминовой кислоты (ГК) с коммерческим названием «POWHUMUS» (Humintech GmbH). Сорбцию проводили трехкратно при начальном pH=4 и соотношении минерал:раствор (100 мг/л ГК) = 1:1000 в течение 5 ч при постоянном перемешивании. После сорбционного эксперимента образцы дважды обрабатывали водой при начальном pH=5,6 в течение 2 ч. Термический анализ образцов проводили на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo). Обработку экспериментальных кривых проводили в ПО STARe Evaluation Software (v. 16.40). Для расчета площади пиков экзотермических эффектов использовали ПО Fityk (v. 1.3.1). Рентген-дифракционный анализ образцов проводили на приборе Miniflex 600 (Rigaku).

Установлено, что бентонит, каолинит и мусковит сорбируют 90,1; 80,6; 58,1% от внесённой ГК соответственно. Смещение пиков экзотермических эффектов из области 290 °С в область 300–400 °С после сорбции свидетельствует об увеличении термической устойчивости ГК. После проведения эксперимента полностью исчезает интенсивный пик ГК в области 730–740 °С, что может быть связано с протеканием фракционирования ГК при сорбции (рис. 1).

Отношение площадей пика с вершиной в области 325–335 °С, соответствующего условно термолабильной фракции сорбированной ГК, и пика с вершиной в области 365–380 °С, соответствующего термостабильной фракции, для бентонита, каолинита и мусковита составляет соответственно 0,61; 0,81; 1,40. Таким образом, термическая устойчивость сорбированной ГК уменьшается в ряду бентонит > каолинит > мусковит.

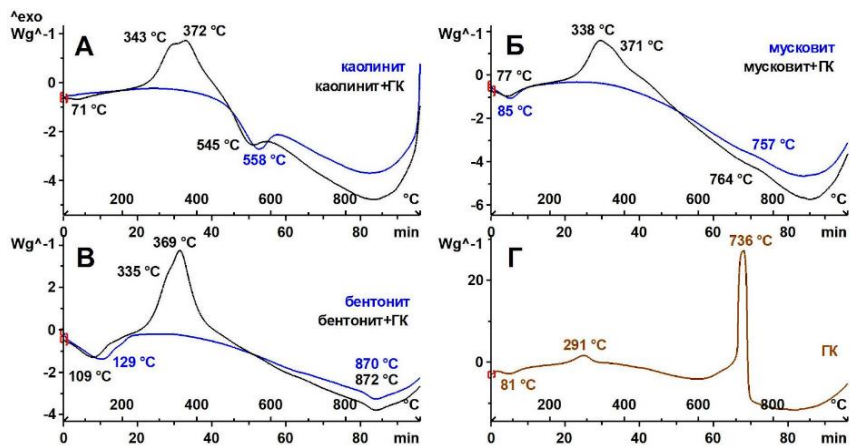


Рис. 1. Кривые ДСК каолинита, мусковита, бентонита и их сорбционных комплексов с ГК (А, Б, В соответственно), препарата ГК (Г)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-05028 \ 19.

Barré P., Fernandez-Ugalde O., Vitro I., Velde B., Chenu C. Impact of phyllosilicate mineralogy on organic carbon stabilization in soils: incomplete knowledge and exciting prospects. *Geoderma*. 2014. V. 235-236. P. 382-395.

Chen H., Koopal L.K., Xiong J., Avena M., Tan W. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. V. 504. P. 457-467.

Fernández J.M., Plaza C., Polo A., Plante A.F. Use of thermal analysis techniques (TG-DSC) for the characterization of diverse organic municipal waste streams to predict biological stability prior to land application. *Waste Management*. 2012. V. 32. P. 158-164.

Peltre C., Fernández J.M., Craine J.M., Plante A.F. Relationships between Biological and Thermal Indices of Soil Organic Matter Stability Differ with Soil Organic Carbon Level. *Soil Science Society of America Journal*. 2013. V. 77. P. 2020-2028.

Plante A.F., Fernández J.M., Leifeld J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*. 2009. V. 153. P. 1-10.

von Lütow M., Kögel-Knabner I., Ekschmitt K., Matzner E., Guggenberger G., Marschner B., Flessa H. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions: a review. *European Journal of Soil Science*. 2006. V. 57. P. 426-445.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ И ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Л.М. Маннапова¹, О.А. Софинская¹

Изучение взаимодействия органического вещества с глинистой компонентой грунта представляет собой на данный момент задачу, важную для инженерной геологии, но не имеющую общего решения. И глинистые, и органические вещества грунтов отвечают за гидрофизические свойства, консистенцию и, в конечном счете, устойчивость грунта как основания сооружений. Органические вещества грунтов, в особенности гумусовые, зачастую представляют собой набор высокомолекулярных соединений. Глинистая компонента грунтов так же обладает высокой сложностью, вследствие неоднородности состава и развития огромной удельной поверхности. Традиционно такие системы исследуются с использованием брутто-подхода, поскольку это единственный способ получать воспроизводимые результаты экспериментов (Шинкарев и др., 2007). Наибольший интерес у практиков вызывает взаимодействие органической и глинистой части в органоминеральных грунтах, однако с точки зрения фундаментальных исследований целесообразнее использовать минеральные грунты, поскольку низкая доля органического вещества позволяет изучать его взаимодействия без осложнения эффектами полимолекулярной адсорбции и конформации макромолекул на поверхности глин.

Цель нашей работы заключалась в экспериментальном исследовании поверхностных свойств отдельных компонентов глинистого грунта, изменяемых под действием вносимого и присутствующего органического вещества в двух разновидностях: гидрофильной и гидрофобной. Органическое вещество, участвующее в экспериментах, подразделено на 3 группы: вещество активных биопленок, углефицированное и гумусовое. Вещество биопленок обладает большим количеством гидрофильных групп. Моделью такого вещества в эксперименте служил агар-агар, а также использовалась стимуляция естественных биопленок питательной средой R2. Углефицированное вещество в глинах обладает гидрофобностью и образует четко локализованные скопления. Моделью такого вещества служил угольный порошок. Гумусовые вещества амфифильны и имеют тенденцию занимать большую внутреннюю поверхность грунтов (Милановский, 2006). Гумусовые вещества

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, liaisan.mannapova@yandex.ru

присутствовали в части экспериментальных образцов в силу условий залегания. Были использованы 8 минеральных компонентов глинистого грунта: каолиновый, монтмориллонитовый, слюдястый, полевошпатный, карбонатный, гипсовый, кварцевый, глиноземный. На их основе были созданы искусственные сочетания и подобраны естественные комбинации. Эксперименты с био пленками длительностью 1 месяц проводились на пластинках и порошках образцов при $+12 \pm 2^\circ\text{C}$. Оценивали содержание органического вещества (ГОСТ 26213-91), контактный угол смачивания (КУ) методом прикрепленного пузырька по авторской схеме (пат. РФ № 2744463), степень агрегированности дисперсных грунтов по Бэйверу (ГОСТ Р 56353-2015). Повторность измерения КУ на каждом типе поверхности составила от 32 до 197. Поверхностные свойства определялись по параметрам статистического распределения КУ. Статистическая обработка измерений КУ проводилась с использованием распределения Тихонова – фон Мизеса, в котором параметрами распределения служили среднее направление и параметр концентрации, однозначно связанный с СКО.

Таблица 1. Параметры распределения контактного угла смачивания некоторых исследованных компонентов глинистого грунта

Компоненты	КУ, среднее направление	минимум	максимум	СКО
Монтмориллонитовый	43	23	67	9
То же в смеси с углем 99:1	39 (две моды: 40 и 120)	28	124	10
То же в смеси с углем 6:4	49 (две моды: 40 и 116)	32	138	27
То же, дегидратация	37	25	89	9
Карбонатный	32	28	38	3
То же и био пленки	37	24	53	7
Гипс	40	27	57	6
То же и био пленки	43	30	81	12
Сланец = п.ш., слюда, монт., органика	62 (две моды: 43 и 97)	33	169	26
То же и био пленка	56 (две моды: 46 и 120)	37	138	22
То же, дегидратация	51 (две моды: 43 и 115)	31	144	23
Глина = каолинит, кальцит, п.ш., слюда, органика	37	30	51	5
То же и био пленки	43	32	74	7
То же, дегидратация	44	32	90	8

Выявлена зависимость типов и параметров статистических распределений КУ от факторов эксперимента. Минеральные поверхности, в основном, были смачиваемыми, но образцы слюды имели гидрофобные участки. Жесткая фиксация частиц на поверхности шлифованных минеральных пластинок приводила к более неоднородному распределению смачиваемости в тех случаях, когда образцы содержали гидрофобные группы. Дегидратация минеральных образцов приводила к росту их гидрофобности. Смешивание гидрофильного органического вещества и гидроокиси алюминия приводило к появлению гидрофобных участков с высокоугловой модой 115° . Воздействие биопленок привело к гидрофилизации и снижению неоднородности смачиваемости поверхности на образцах слюды и кварца, а на образцах гипса наблюдалась обратная картина. Угольные частицы обладали смешанной смачиваемостью, достигая угла 139° на отдельных участках. Смешивание с гидрофильным монтмориллонитовым компонентом приводило к снижению гидрофобности только при концентрации угля менее 1% к весу смеси. В сланцевом образце, сложенном монтмориллонитом, слюдой и полевыми шпатами с 5% органического вещества наблюдалась супергидрофобность (КУ до 169°), которая несколько снижалась под действием биопленок и отжига. При стимуляции биопленок во всех вариантах появились участки грунта с пониженной смачиваемостью, что коррелировало с появлением в дисперсных грунтах водонепроницаемых агрегатов размером более 60 мкм за счет укрупнения частиц 10-60 мкм. Учитывая наблюдаемые изменения поверхностных свойств компонентов глинистого грунта при низкой концентрации органического вещества, можно предположить, что эти изменения будут усугубляться при увеличении дисперсности твердой фазы, концентрации органических веществ и времени его взаимодействия с грунтом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-05-00151 А.

Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г., Мельников Л.В., Крибари Г.А., Гневашев С.Г. Органические компоненты глино-металло-органического комплекса почв лесостепи (теоретические и экспериментальные аспекты изучения). Казань: КГУ. 2007. 248 с.

Милановский Е. Ю. Гумусовые вещества как система гидрофобно-гидрофильных соединений. Дисс... д. биол. наук. Москва. МГУ. 2006.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ОЛЬХОВСКО-ЧИБИЖЕКСКОГО РАЙОНА (ВОСТОЧНЫЙ САЯН)

И.В. Мартыненко¹

Золото является одним из ведущих полезных ископаемых Восточного Саяна, а Ольховско-Чибихекский золоторудный район является одним из старейших центров золотодобычи в Сибири.

На изучаемой площади довольно широко развиты рыхлые отложения. Образования палеоген-неогенового возраста в большинстве сохранились в пределах молодых впадин, а также на обрывах террас высоких уровней (выше 50м). К образованиям верхнемелового возраста с некоторой условностью относятся дресвяно-щебеночно-глинистые осадки, сохранившие структуру материнских пород, являющиеся субстратом палеогеновых отложений. Мощность рыхлых образований не постоянна и меняется в зависимости от типа рельефа. На большей части площади района мощность рыхлого покрова не превышает 5-10 метров, но на отдельных участках достигает 100 и более метров (Хазагаров, 1965).

Остаточные коры выветривания мел-палеогенового возраста на площади района пользуются широким распространением, развиты по кислым породам Ольховского комплекса и карбонатным образованиям чибихекской свиты. Наиболее широко развиты коры выветривания каолинового и гидрослюдисто-каолинового состава. Продукты выветривания сложены глинистым и песчано-глинистым материалом. Эти отложения в значительной степени лимонитизированы и карбонатизированы, а местами с присутствием железистых и железомарганцевых конкреций (Калинин, 2006).

Золотоносная остаточная кора выветривания, сформированная на гранитах и гранодиоритах, характеризуется развитием полного профиля выветривания, в составе которого выделяются три основные зоны снизу-вверх:

- дресвяно-щебенистая зона,
- монтмориллонит-гидрослюдистая с каолинитом,

¹ *Томский политехнический университет, г.Томск, martynenko@tpu.ru*

- каолиновая с охристыми включениями гидроокислов железа и марганца.

Нижняя – дресвяно-щебенистая зона полностью сохраняет структуру материнских пород и сложена дресвой желтоватого и серого цвета. Макроскопически фиксируются буровато-желтыми, желтоватыми, красно-бурыми глинисто-сухаристыми элювиальными образованиями, крупные обломки жильного кварца, местами лимонитизированного. По результатам петрографического изучения установлено, что дресвяная фракция представлена кварц-мусковитовыми, кварц-карбонат-мусковитовыми метасоматитами, образованными за счет магматических пород кислого и среднего состава, выветрелыми гранитами, диоритами с кварц-карбонатными прожилками, содержащими рудную минерализацию.

Глинистая фракция, изученная с помощью термического рентгеноструктурного анализов, содержит гидрослюды с незначительной примесью монтмориллонита. Вскрытая мощность зоны составляет 2–3 м.

Монтмориллонит-гидрослюдистая зона представлена дресвяно-песчано-глинистыми образованиями желтовато-бурого цвета с сохранившимися текстурно-структурными особенностями исходных пород. Дресвяная фракция состоит из обломков интенсивно выветрелых пород и кварца, покрытого пленкой гидроокислов железа и марганца, реже гематита. Песчаная и алевролитовая фракции, по данным минералогического анализа, содержит кварц, полевые шпаты, слюды, амфиболы, магнетит, гематит и гидроокислы железа, часто в виде псевдоморфоз по кубическим и пентагон-додекаэдрическим кристаллам пирита, редко ильменит и рутил. В незначительном количестве присутствует, хлоритоид, шпинель, корунд, циркон, единичные знаки марганцевых минералов и самородного золота. Глинистая фракция представлена гидрослюдой – гидромусковитом и вермикулитом, монтмориллонитом, нонтронитом, и смешаннослойными хлорит-монтмориллонитовыми образованиями. Местами фиксируется незначительное количество талька менее 5% от общей массы пелитовой фракции, что, возможно, связано с метасоматическими изменениями доломитизированных известняков чибижекской свиты.

Охристо-каолиновая зона представлена глинистыми образованиями преимущественно каолинового состава. Порода имеет

светло-коричневую до темно-бурой окраску. Местами отмечаются ярко окрашенные охры бурого и красно-бурого цвета. Дресвяная фракция представлена крупными обохренными обломками кварца, гематитом, реже обломками интенсивно выветрелых материнских пород – кварц-альбит-хлорит-серицитовых, кварц-альбит-хлоритовых метасоматитов, образованных за счет пород среднего и кислого состава. В песчаной и алевролитовой фракциях преобладают обломки кварца обохренного, полевого шпата, редкие знаки серицитизированных плагиоклазов, слюды. Из тяжелых минералов преобладают магнетит, гематит, гидроокислы железа, в том числе и псевдоморфозы по пириту, циркон (гиацинт) и самородное золото. Глинистые минералы представлены, главным образом, каолинитом с некоторой примесью гидрослюды со следами иллита и смешаннослойных иллит-смектитов (монтмориллонита). Повышенные содержания золота приурочены к нижней части верхней охристо-каолиновой зоны.

Отличительной особенностью коры выветривания является преобладание минералов тонкодисперсной, глинистой фракции.

Наиболее распространенными глинистыми минералами коры выветривания являются минералы группы гидрослюд, каолинита, смектита – монтмориллонита и нонтронита, смешаннослойные иллит-монтмориллонитовые и хлорит-монтмориллонитовые образования (Мартыненко, 2011).

Помимо собственно глинистых минералов в нижней части сформированной коры выветривания фиксируются карбонаты – кальцит и, вероятно, доломит.

Хазагаров А.М. Мезозойские и третичные золотоносные россыпи Восточного Саяна и Кузнецкого Алатау // Геология россыпей / под ред. В.И. Смирнова. – М.: Наука, 1965. – С. 188–198

Калинин Ю.А., Росляков Н.А., Прудников С.Г. Золотоносные коры выветривания юга Сибири. – Новосибирск: Гео, 2006. – 339 с.

Мартыненко И. В., Мазуров А. К. Зональность и минералого-геохимический состав продуктов коры выветривания Ольховско-Чибижского района // Известия Томского политехнического университета — 2011. — Т. 318, № 1: Науки о Земле. — С. 23-28.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ ОЗЕР СИБИРИ – ИНДИКАТОРЫ ИЗМЕНЕНИЙ ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНОГО КЛИМАТА

**П.А. Солотчин¹, Э.П. Солотчина¹, Е.В. Безрукова²,
А.Н. Жданова¹**

На территории Восточной Сибири широко распространены пресноводные бассейны, отложения которых могут служить источником информации для палеоклиматических реконструкций. Ассоциации, состав, структура, типоморфные особенности глинистых минералов позволяют восстанавливать палеоклиматические и ландшафтно-палеогеографические условия, в которых осуществлялись процессы седиментации в конечных водоемах стока. Впервые для севера Забайкалья получена климатическая летопись голоцена – позднего плейстоцена, основанная на результатах детального литолого-минералогического изучения донных отложений пресноводного оз. Баунт, расположенного на северо-востоке Республики Бурятия в зоне сплошной многолетней мерзлоты. Воды оз. Баунт гидрокарбонатные кальциевые, общая минерализация <250 мг/л, величина рН 7,25. Мощность изученного разреза, пробуренного в наиболее глубокой точке (33 м), составила 800 см, интервал опробования 5 см, проанализировано 142 образца.

Литолого-минералогическое изучение образцов проводилось комплексом методов, включающим рентгеновскую дифрактометрию (XRD), ИК-спектроскопию, лазерную гранулометрию и рентгенофлуоресцентный анализ в "ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН" Института геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск. Рентгеновские исследования выполнены на дифрактометре ARL X'TRA (излучение Cu K_α). ИК-спектры были записаны на спектрометре VERTEX 70 FT I. Образцы готовились методом прессования таблеток с KBr. Гранулометрический анализ терригенного компонента осадков проводился на лазерном микроанализаторе частиц Analysette 22. Химический состав образцов был выполнен на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL-9900-XP. Определение возраста осадков проводилось в радиоуглеродной лаборатории г. Познань (Польша) методом AMS¹⁴C по органическому

¹ ИГМ СО РАН, Новосибирск, paul@igm.nsc.ru

² Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск, bezrukova@igc.irk.ru

веществу. Измеренные значения приведены в соответствие с календарным возрастом по программе OxCal 4.2 (Ramsey, 2009).

Разрез донных отложений оз. Баунт имеет явно выраженное двучленное строение. В интервале 0-540 см залегают диатомовые илы с различным содержанием алевритового материала. Нижняя часть разреза (540-800 см) представлена глинисто-алевритовыми отложениями с небольшой примесью песка. По всей длине интервала встречаются створки диатомей в переменных количествах. Возраст изученных отложений лежит в интервале от ~ 18150 кал. л.н. до современности, охватывая конец позднего плейстоцена и весь голоцен. В минеральном составе донных осадков озера установлены слоистые силикаты, доля которых достигает 60-65% от общего состава пробы, присутствуют полевые шпаты, кварц, следы амфибола и изредка пирита. Для диагностики слоистых силикатов, включая смешанослойные образования, в многокомпонентных системах осадков оз. Баунт применен авторский метод (Solotchina et al., 2002; Солотчина, 2009) математического моделирования их рентгеновских дифракционных профилей, базирующийся на расчете интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины (Reynolds, 1980). Модельный алгоритм включает процедуру фитинга рассчитанных и экспериментальных профилей и оптимизацию трех групп модельных параметров (химический состав минералов, вероятностные параметры, размеры доменов) эффективным нелинейным программированием (Gill et al., 1981).

Детальные минералого-кристаллохимические исследования осадков озера позволили сделать ряд выводов об эволюции природной среды и климата Северного Забайкалья в позднечетвертичное время. Установлено, что основными индикаторами климатических изменений являются количественные соотношения глинистых минералов в разрезе и их структурно-кристаллохимические характеристики. Дисперсный смешанослойный иллит-сметит, представленный неупорядоченными разностями, присутствует в отложениях на протяжении всего разреза, однако меняется не только его содержание, но и концентрация смектитовых межслоев в структуре в зависимости от изменения климата («индекс смектитовых слоев»). Периоды потепления (атлантик, бёллинг-аллерёд) характеризуются повышенными содержаниями тонкодисперсного иллит-сметита с высоким содержанием смектитовых слоев, иллита и хлорит-сметита.

Напротив, в осадках периодов похолодания (пребореал, древнейший дриас) на фоне усиления процессов физического выветривания отмечены высокие содержания хорошо окристаллизованного обломочного мусковита, хлорита, в структуре иллит-сметтитов наблюдается повышенное содержание иллитовых слоев.

Результаты минералогического изучения осадков находятся в полном соответствии с поведением в разрезе ряда геохимических показателей, а также с данными палинологического анализа. Проведенные исследования позволили воссоздать историю эволюции водного бассейна озера Баунт, определяемую климатом региона на протяжении позднего плейстоцена-голоцена.

Работа выполнена по государственным заданиям ИГМ СО РАН и ИГХ СО РАН, а также при поддержке РФФИ (гранты № 19-05-00219, № 19-05-00328, РФФИ-Лондонское Королевское Общество № 21-55-10001).

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео». 2009. 234 с.

Gill P.E., Murray W., Wright M.H. Practical optimization. London, Academic Press. 1981. 401p.

Ramsey B. Bayesian analysis of radiocarbon dates // Radiocarbon. 2009. V. 51(1), p. 337-360.

Reynolds R.C. Interstratified clay minerals // Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification / Eds. G.W. Brindley, G. Brown. London, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. 1980, p. 249-303.

Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Vasilevsky A.N., Gavshin V.M., Kuzmin M.I., Williams D.F. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // Clay Miner. 2002. V. 37, p. 105-119.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ЗОНЫ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ В КОРЕННОМ ПЛОТИКЕ СРЕДНЕКЫВВОЖСКОЙ ЗОЛОТОНОСНОЙ РОССЫПИ

Ю.С. Симакова¹, М.Ю. Сокерин¹

Среднекыввожская золотоносная россыпь расположена в пределах центральной части Вымского блока Тиманского складчато-надвигового сооружения, геоморфологически выраженного в рельефе возвышенностями Вольско-Вымской гряды Среднего Тимана.

В ходе поисков коренного источника самородного золота Среднекыввожской россыпи в коренных породах плотика, сложенного флишоидными образованиями лунвожской свиты среднего рифея, выявлены существенно глинистые золотосодержащие зоны дезинтеграции мощностью не менее 10 м, приуроченные к крутопадающим тектоническим нарушениям взбросового характера. Одним из возможных источников золота в россыпи считаются предполагаемые линейные коры выветривания. В начальный этап развития процессов выветривания глинистое вещество образуется в зоне дезинтеграции кор выветривания только по отдельным трещинам пород, по микротрещинам в минералах.

Нами были изучены минералы глинистых пород зоны дезинтеграции, образованной в полосе контакта кварцевых метапесчаников и алевросланцев. Глины неравномерно окрашены, чаще желтые, желтовато-серые, оранжевые, иногда буро-коричневые.

Все образцы изучались при помощи комплекса методов. Для изучения состава образцов были использованы методы рентгенодифрактометрического анализа, ИК-спектроскопии. Строение образцов было изучено с помощью растровой электронной микроскопии и микронзондового анализа. Расчет количественного соотношения глинистых минералов и их структурных особенностей проводился с помощью моделирования рентгеновских спектров в программах Sybilla и Profex.

По данным рентгеноструктурного анализа глинистые минералы представлены ассоциацией мусковита и каолинита. В глинах присутствуют в незначительном количестве также измененные реликты хлорита, унаследованные из исходных пород. Мусковит хорошо окристаллизован, представлен политипом 2M1, его дифракционные рефлексы узки и интенсивны ($b = 8.988 \text{ \AA}$). Повышенный уровень фона дифрактограмм отражает присутствие рентгеноаморфных фаз железа, образовавшихся при разрушении хлорита. На дифрактограмме также отмечаются слабые диффузные рефлексы смешанослойного иллит/сметита (рис. 1).

¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ Уро РАН, Сыктывкар, yssimakova@rambler.ru

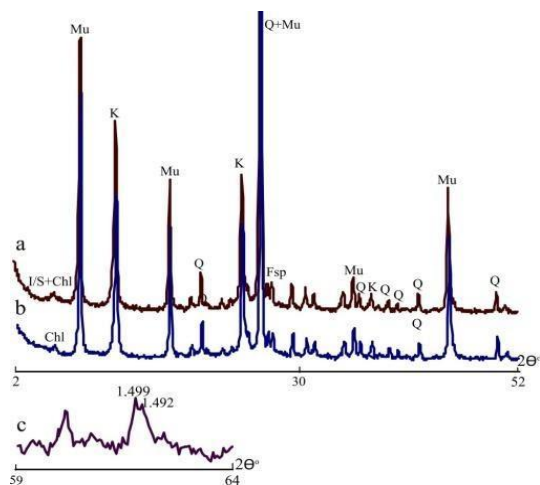


Рис. 1. Дифракционные профили обр.5310-9-3: *a* – воздушно-сухого образца, *b* – насыщенного этиленгликолем, *c* – области 060. К - каолинит, Му - мусковит, Q - кварц, Fsp – полевой шпат

Толщина кристаллитов мусковита и каолинита, рассчитанная по дифракционным профилям, примерно одинакова и составляет 22-24 элементарных ячеек. Каолинит характеризуется довольно высокой степенью структурной упорядоченности ($b = 8.952 \text{ \AA}$). Участки ИК-спектров образцов глин в области валентных колебаний ОН-групп также характерны для структурно совершенных каолинитов. Содержание каолинита в образце 5310-9-3 достигает 14 %, в образце 5310-9-8,9 – 7%.

По данным электронной микроскопии и микрозондового анализа отдельных зерен (кристаллитов) каолинита в образцах обнаружено не было. Однако следует отметить, что частицы тонкодисперсных глинистых минералов изучаемых пород имеют химический состав, промежуточный между мусковитом (иллитом) и каолинитом, что может свидетельствовать о преобразовании слоистых силикатов в процессе выветривания.

Таким образом, выполненные исследования позволяют предположить, что зоны дезинтеграции в пределах Среднекиввожской россыпи являются зонами гипергенеза, представленными линейными корами выветривания, в которых происходит образование и преобразование глинистых минералов.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ПРОФИЛЮ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ФУНДАМЕНТА ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

Е.Ю. Сидорова¹, Л.М. Ситдикова¹

В пределах Волго-Уральской антеклизы и более мелких тектонических структур, входящих в ее состав - Южно-Татарского и Северо-Татарского сводов, глубоким и разведочным бурением установлено повсеместное развитие коры выветривания по породам кристаллического фундамента. Коровая формация образовалась в континентальный период до начала формирования отложений осадочного чехла девонского периода и залегает на достаточно больших глубинах под их мощным покровом. По морфологическим признакам данная кора выветривания делится на следующие типы: площадной, линейный (трещинный) и трещинно-площадной. В пределах исследуемого региона наиболее развиты площадные коры выветривания с зональным строением профиля, включающим в себя следующие зоны (снизу-вверх): дезинтеграции, цементации, гидратации и выщелачивания, окисления, вторичной гидратации (Лапинская, Журавлев, 1967; Ситдииков, 1968; Сидорова, Ситдикова, 2013).

Вещественный состав коры выветривания и формирование новообразованных гипергенных минеральных ассоциаций, и, в первую очередь, ассоциаций глинистых минералов изменчивы и связаны в значительной степени с минералого-петрографическими особенностями исходных пород фундамента, которые на территории Южно-Татарского свода представлены метаморфическими и магматическими разностями.

Для данной коры выветривания выделены парагенетические ассоциации глинистых минералов на основе количественного соотношения каолинита, хлорита, иллита и смешанослойной фазы иллит-смектит, рассмотрено их распределение по профилям выветривания и в пределах изученных площадей. Отмечено, что в нижних зонах профиля выветривания состав ассоциаций глинистых минералов наиболее сложен и разнообразен (Сидорова, Ситдикова, 2013). Так, в пределах центральной части Южно-Татарского свода (Акташская площадь) кора выветривания развивается по гранат-силлиманит-кордиерит-биотититовым гнейсам. Профиль выветривания относится к площадному сокращенному остаточному типу с выделением зон дезинтеграции и гидратации-выщелачивания. Глинистая компонента характеризуется следующими ассоциациями минералов: хлорит-иллит-смешанослойная-каолинитовая, переходящая выше по профилю в иллит-каолинитовую ассоциацию. При

¹ К(П)ФУ, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казань, lena353@list.ru

этом, доминирующим компонентом в составе глинистого вещества является каолинит.

На территории западного склона Южно-Татарского свода (Чистопольская площадь) скважина вскрывает неполный профиль площадной коры выветривания остаточного типа, развитой по амфиболитам и биотит-пироксеновым гнейсам. Данный профиль выветривания характеризуется развитием двух ассоциаций глинистых минералов: иллит-каолинитовой и каолинитовой, сменяющих друг друга вверх по профилю при переходе из зон дезинтеграции и цементации в зону гидратации-выщелачивания. Каолинит также является основным глинистым компонентом пород начиная с нижних зон профиля, тогда как содержание иллита и хлорита незначительно.

Характерным признаком развития ассоциаций глинистых минералов по породам магматической группы является преобладание смешанослойной компоненты типа иллит-смектит и хлорита практически по всему профилю выветривания, тогда как каолинит может достигать значительного содержания только в зоне окисления.

Установлено, что глинистые минералы играют главную роль в составе коры выветривания, при этом смена их ассоциаций по профилю выветривания позволяет выделять различные зоны, что подтверждает зональное строение данной формации. Каолинит выделен в качестве ведущего глинистого минерала и конечной компоненты эволюции глинистого вещества при выветривании, что подтверждает однотипную направленность процессов выветривания по различным группам пород фундамента. При этом кристаллохимические особенности каолинита также изменяются по профилю выветривания. В целом, каолинит с лучшими структурно-морфологическими параметрами будет характерен для пород наибольшей степени выветрелости (Сидорова и др., 2019). К исключениям относится формирование инверсионного типа профиля за счет развития более поздних вторичных процессов изменения продуктов выветривания, при этом глинистая компонента также играет значительную роль и является индикатором происходящих процессов.

Лапинская Т.А., Журавлев Е.Г. Погребенная кора выветривания фундамента Волго-Уральской газонефтеносной провинции и ее геологическое значение. М.: Недра. 1967. 174 с.

Ситдииков Б.С. Петрография и строение кристаллического фундамента Татарской АССР. Казань: Изд-во КГУ. 1968. 436 с.

Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М. Ассоциации глинистых минералов древних кор выветривания – потенциальных коллекторских зон кристаллического фундамента Татарского свода. Георесурсы. 2013. №5(55). С. 3-7.

Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М., Изотов В.Г., Хасанова Н.М. Кристаллохимические особенности каолинита коры выветривания ведущих комплексов пород фундамента Южно-Татарского свода // IV Российское совещание по глинам и глинистым минералам «Глины-2019». - М.: ИГЕМ РАН, 2019. - С. 225-227.

МАТЕРИАЛЫ

**V РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2022**

**СЕКЦИЯ С5: ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ
СОРБЕНТОВ И ИЗОЛИРУЮЩИХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ
УТИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ**

ПОИСК БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ КАОЛИНОВЫХ И БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН В МАТЕРИАЛАХ ИББ

Е.С. Абрамова¹, Н.В. Филиппова¹, А.В. Сафонов¹

Долговременное хранение радиоактивных отходов в глубинных геологических формациях является наиболее перспективным с точки зрения безопасности подходом, реализуемым во многих странах мира, в том числе и в России. Важным аспектом, обеспечивающим долговременную безопасность, помимо геологической среды, является система инженерных барьеров безопасности (ИББ). Использование глинистых материалов в ИББ является общепринятым во всех странах, благодаря высокой набухаемости некоторых из них и крайне низким фильтрационным и диффузионным свойствам. В комплексных программах по оценке безопасности ПГЗРО во всем мире все больше внимания уделяется вопросам биогенного и биогенно-опосредованного воздействия на материалы барьерных систем. Развитие микробных процессов в системе ИББ может привести к ряду нежелательных и потенциально опасных процессов, включая коррозию стали, вследствие развития бактерий, восстанавливающих сульфаты, ускоренное разрушение цементных материалов вследствие развития органотрофных бактерий, образующих органические кислоты и других. В свою очередь, глины могут быть источником микрофлоры и стимулирующих её рост биофильных элементов (S, P, K, Fe и др.). Одним из путей, способствующих снижению микробной активности в глинистых материалах, является их уплотнение до плотности выше 1,5 г/см³, однако, в таком случае при минимизации микробных процессов внутри глинистого барьера, на поверхности, в зоне контакта с другими материалами ИББ микробную активность исключить невозможно. Одним из способов снижения микробной активности является внесение биоцидных соединений, однако, в случае с глинами, ввиду их высокой адсорбирующей способности, необходимо подобрать соединения, которые не будут терять химической активности. Поэтому целью данной работы был поиск эффективных биоцидных добавок, предотвращающей рост микробиоты и возможность образования сероводорода.

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, г. Москва, gorchicta246@mail.ru*

В лабораторных экспериментах в условиях, моделирующих ПГЗРО «Енисейский», был проведен анализ образования сероводорода с использованием микробных сообществ глин бентонитового и каолинового типов и проб пластовой воды. Образование сероводорода, отмечено при активации проб ацетатом и водородом в качестве доноров электронов. Максимальный выход сероводорода был отмечен на образцах с высоким содержанием серы и органического углерода (бентонит Зырянского месторождения, каолин Кантатского месторождения). В серии экспериментов проведен анализ образования сероводорода в глинах с различными биоцидными добавками. Установлено, что полигексаметилгуанидин (ПГМГ) в концентрации 0,5 масс. % является наиболее эффективным биоцидом, не теряющим своих свойств при контакте с глиной. Проведена проверка эффективности работы биоцидов при повышенных температурах. Установлено, что ПГМГ не теряет своей активности до 90 °С.

МИКРОБНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ ХАКАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10 ХУТОР

**Г.Д. Артемьев¹, А.В. Сафонов¹, Н.М. Попова¹, В.О. Жаркова¹,
К.В. Мартынов¹**

Использование глин в инженерно-геологических работах, особенно при создании инженерных барьеров безопасности на радиационно-опасных объектах требует комплексного обоснования их долговременной безопасности. Особенное внимание уделяется оценке безопасности глинистым инженерным барьерам при сооружении ПГЗРО. Одной из причин деградации глинистых материалов, помимо химических и физико-химических факторов могут быть микробные процессы. В результате микробного воздействия могут изменяться минеральный состав, а также химические и физические свойства глин. Интенсивность протекания микробных процессов в глинистых материалах зависит от состава глин, в первую очередь от содержания биофильных элементов (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn, Co, Zn, Cu, Ni и Mo), а также от содержания сопутствующих минералов. Микробные процессы могут приводить как к процессу иллитизации, так и смектизации глинистых минералов, причем в обоих процессах ключевую роль играет микробное восстановление и выщелачивание железа (Zhang и др., 2007). Например, процесс формирования смектита из каолинита, происходит в богатом катионами (Fe, Mg, Na, Ca, K, NH₄) каолините, где за счет микробного восстановления железо выщелачивается в виде Fe²⁺, что приводит к дефициту положительного заряда слоя (Cuadros, 2017). Этот процесс так же может привести к разрушению решетки минералов и образованию аморфного кремнезема. Подробно восстановление железа изучено на монтмориллоните, нонтроните, вермикулите, иллите, хлорите, иллит-смектите и палыгорските (Dong et al., 2009, Neumann et al., 2011; Morrison et al., 2013).

Целью данной работы была оценка изменения состава и свойств бентонитовой глины при активации роста аборигенного микробного сообщества при добавлении глюкозы и ацетата.

Объектом исследования была бентонитовая глина ООО «Компании Бентонит» хакасского месторождения «10 Хутор»,

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва*

содержащая (масс.%): кварц – 12, монтмориллонит – 71, каолинит – 4, иллит – 1, калиевый полевой шпат – 4, плагиоклаз – 5, кальцит – 3. В экспериментах по выщелачиванию и сорбции использовали подземную воду, отобранную из скважины с глубины 35 м на территории будущего ПГЗРО «Енисейский» (Красноярский край) состава (мг/л): HCO_3^- – 173,8, CO_3^{2-} – 16,2, K^+ – 2,04, Na^+ – 52,62, Mg^{2+} – 14,9, Ca^{2+} – 11,3.

По данным рентгенофазового анализа отмечено общее увеличение содержания рентгеноаморфной фазы биологически обработанного образца, что может быть связано с частичным растворением глинистых минералов. Видимых преобразований глинистых минералов не было обнаружено, при этом был установлен факт частичного растворения сопутствующих минералов КППШ и плагиоклаза.

По данным метода дифференциальной сканирующей калориметрии/термогравиметрии/дифференциальной термогравиметрии в образцах бентонита после микробной обработки произошло изменение состава обменных катионов, в частности, увеличение содержания катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . В составе образца отмечено также значительное увеличение содержания аморфного кремнезема. Температура максимума второго эндозффекта, отвечающего за дегидроксидизацию монтмориллонита, сдвинулась в область более низких температур (от 672,5 до 664,9°C), что может быть связано с деградацией структуры монтмориллонита и с уменьшением размера кристаллитов, слагающих данный минерал.

Анализ состава раствора после микробного воздействия показали выщелачивание обменных катионов (Mg, Ca, Na, K) и структурных элементов минералов (в первую очередь кремния и алюминия). Максимальную степень выщелачивания наблюдали для магния, кальция и железа. При этом отмечено уменьшение содержания серы и марганца в растворе, по сравнению с контрольным образцом, что может говорить об образовании биогенных сульфидных минералов. Это также было подтверждено визуально: образец после микробного роста имел темно-серый оттенок с локальными черными включениями.

Таким образом, в результате микробного воздействия происходит частичное разрушение минералов поликомпонентной глины: полевых шпатов и, возможно, монтмориллонита. Образование аморфной кремнистой фазы и изменение обменнокаатионной емкости за счет

перераспределения катионно-обменных элементов в результате микробного преобразования привело к изменению фильтрационных и сорбционных свойств глины. Установлено снижение коэффициента фильтрации образца, по сравнению с исходным. Обнаружено небольшое снижение (до 15%) сорбционной емкости по отношению к стронцию. Для цезия коэффициент распределения на микробном образце снизился почти на порядок, для плутония в среднем в 2,5 раза. Обнаружено значительное увеличение сорбционной емкости микробного образца для урана и нептуния, вероятно, за счет обрастания полисахаридными микробными биопленками. На сорбционную способность образцов обработанных глин по отношению к цезию, урану и нептунью заметное влияние оказывают условия проведения эксперимента: в анаэробных условиях количество поглощенного из водного раствора радионуклида выше, чем в аэробных.

Коллектив авторов выражает благодарность Н.М. Боевой за проведение анализа образцов методом ДСК.

Cuadros, J. (2017). Clay minerals interaction with microorganisms: A review. *Clay Minerals*, 52(2), 235-261. doi:10.1180/claymin.2017.052.2.05

Dong H., Jaisi D., Kim J. & Zhang G. (2009) Microbe-clay mineral interactions. *American Mineralogist*, 94, 1505-1519.

Morrison K., Bristow T. & Kennedy M. (2013) The reduction of structural iron in ferruginous smectite via the amino acid cysteine: Implications for an electron shuttling compound. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 104, 152-163.

Neumann A., Petit S. & Hofstetter T. (2011) Evaluation of redox-active iron sites in smectites using middle and near infrared spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 2336-2355.

Zhang G., Dong H., Kim J. & Eberl D. (2007a) Microbial reduction of structural Fe³⁺ in nontronite by a thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction. *American Mineralogist*, 92, 1411-1419.

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ БУРОВЫХ МАРК КОЛЛОИДНОГО БЕНТОНИТА

Е.В. Беленко^{1,2}, Д.В. Проскурин^{1,2}, Б.В. Покидько¹

Технология применения бентонита, как высокодисперсного структурообразователя для буровых растворов на водной основе, требует выбора оптимальной научно обоснованной последовательности действий по отработке режимов приготовления первичных суспензий, стабилизации их полимерными реагентами, управления кинетикой набухания бентонита при различной степени минерализации водной фазы. Выделим несколько актуальных задач организации эффективной промывки скважин, решение которых зависит от правильного выбора марки бурового бентонита, а также обеспечения максимальной реализации его природного потенциала к набуханию и диспергированию. В первую очередь, речь идет о сокращении времени приготовления бентонитовой суспензии с заданными технологическими характеристиками, а также обеспечении максимальных значений структурно-механических и антифильтрационных характеристик суспензии при минимальном расходе бентопорошка. Решение данной проблемы позволит не только повысить качество строительства скважин, но и создаст основу для достижения экономического эффекта, связанного с уменьшением расхода бентонита и полимерных материалов при одновременном снижении вероятности осложнений в бурении.

Вопрос оптимизации приготовления бентонитовой суспензии тесно связан с условиями материального и энергетического баланса процесса затворения бентопорошка. Для анализа переменных факторов теплообмена используется понятие о скорости изменения экстенсивных функций состояния системы в отдельно взятом дифференциальном объеме суспензии dV . В качестве очевидных экстенсивных факторов выступают плотность суспензии (ρ) и энтальпия (h) двухкомпонентной системы (бентонит + вода). Приготовление бентонитовой суспензии может быть описано дифференциальным уравнением конвективной диффузии:

¹ РТУ МИРАЭ, Москва

² ООО «Компания бентонит», Москва, proskurindv@mail.ru

$$\partial(\rho C)/\partial t = -\text{div}(-\rho D \text{ grad}C + \rho w C), \quad (1)$$

где: C - массовая доля бентонита, доли ед.;

D - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

w - скорость конвективного потока, $\text{м}/\text{с}$.

В левой части уравнения (1) представлена скорость изменения массы бентонита в произвольно выбранном дифференциальном объеме суспензии (в $\text{кг}/\text{м}^3\text{с}$). Правая часть уравнения (1) представлена дивергенцией конвективного и диффузионного потоков, возникающих в процессе приготовления суспензии. Величина скорости ($\partial(\rho C)/\partial t$) характеризует эффективность процесса приготовления суспензии. Чем выше данная скорость, тем эффективней выбраный способ затворения бентонита. Нетрудно заметить, что оптимальный способ приготовления бентонитовой суспензии характеризуется реализацией следующих факторов:

- максимально возможное увеличение скорости конвективного потока (w);

- приготовление суспензии с наибольшей технологически допустимой плотностью (ρ);

- применение высокодисперсного бентонита, образующего при набухании частицы минимального размера (не более 10^2 нм), что обеспечивает максимальное значение коэффициента диффузии D .

Дальнейшее дифференцирование обеих частей уравнения (1) позволяет уйти в правой части от дивергенции конвективного потока, представив его через градиент концентрации (массовой доли) бентонита:

$$\rho \cdot \partial C/\partial t = -\text{div}(-\rho D \text{ grad}C) + \rho w \text{ grad}C \quad (2)$$

Уравнение (2) позволяет выделить значимые факторы регулирования свойств суспензии после выравнивания плотности системы по всему объему. Локальные объемные колебания плотности суспензии сглаживаются действием концентрационных градиентов, присутствующих в правой части уравнения (2) в выражениях диффузионного и конвективного потоков. По-прежнему большее значение играет скорость конвективного потока (w), которую в данном случае можно интерпретировать, как скорость перемешивания суспензии, не влияющую на перераспределение массы бентонита в объеме суспензии (плотность остается постоянной). Это подтверждается тем, что оператор конвективного переноса не является дивергенцией, то есть величины плотности (ρ) и скорости (w) относятся

не к дифференциальному объему, а характеризуют суспензию в целом. Однако, оператор кондуктивного переноса, представленный дивергенцией потока диффузии, допускает локальные колебания концентрации бентонита в объеме суспензии. Поэтому, величина коэффициента диффузии (D) продолжает оставаться важным физическим параметром, характеризующим скорость набора суспензией оптимальных технологических характеристик.

Важнейшим следствием уравнения (2) является тот факт, что скорость выравнивания концентрации бентонита по всему объему суспензии пропорциональна ее плотности. С практической точки зрения это означает, что технологически оптимальным является первоначальное приготовление бентонитовой суспензии максимальной концентрации и дальнейшее ее разбавление до рабочей плотности. Приготовление большого объема суспензии с низкой концентрацией не эффективно из-за неоднородности процесса объемного распределения бентонита (наличие сгустков и «мертвых» зон).

Уравнения массообмена (1, 2) хорошо описывают процесс приготовления бентонитовой суспензии при отсутствии минерализации водной фазы и полимерных обработок. В данном случае необходимо рассмотреть дифференциальное уравнение энергетического баланса, представляющего собой выражение для скорости изменения энтальпии системе в дифференциальном объеме:

$$\partial(\rho h) / \partial t = -\text{div}(-\lambda \text{ grad} T - \rho D (h_1 - h_2) \text{ grad} C + \rho w h) + Q_v, \quad (3)$$

где: h - удельная энтальпия системы, Дж/кг;

h_1, h_2 - парциальные энтальпии бентонита и воды, Дж/кг;

λ - теплопроводность суспензии, Вт/мК;

Q_v - производство энтальпии в дифференциальном объеме, Дж/м³с.

Скорость накопления энтальпии в дифференциальном объеме ($\partial(\rho h) / \partial t$) характеризует эффективность выбранного метода приготовления суспензии. Первое слагаемое в правой части уравнения (3) представляет собой оператор теплового потока ($-\lambda \text{ grad} T$). Из этого следует, что скорость диспергирования бентонита будет тем выше, чем больше разница температур между компонентами системы (бентонитом и водой). Действительно, достигаемая эффективная вязкость суспензии, приготовленной в горячей (80 °С) воде, в несколько раз выше, чем вязкость суспензии, приготовленной при комнатной температуре. Однако, в реальных условиях нагрев воды исключается и, соответственно, $\text{grad} T = 0$.

Другим значимым следствием уравнения (3) является присутствие в правой части оператора производства энтальпии (Q_V). Таким образом учитываются тепловые эффекты при диспергировании бентонита. Главным компонентом оператора Q_V является теплота смачивания (гидратации) поверхности коллоидных частиц бентонита. Чем выше коллоидальность бентонита (содержание монтмориллонита), тем выше величина Q_V и эффективнее процесс диспергирования и приготовления суспензии. Молекулы полимеров, присутствующих в водной фазе, адсорбируются на поверхности дисперсных частиц бентонита и снижают теплоту гидратации. Поэтому, крайне желательно, чтобы полимерные реагенты вводились в последнюю очередь - в ранее приготовленную суспензию. Особенно это актуально для акриловых полимеров с высокой степенью адсорбции на бентонитовой поверхности. Что касается слабо сорбирующихся карбоксиметилированных производных целлюлозы (КМЦ, ПАЦ, КМК), то они могут вводиться в систему, как до затворения бентонита, так и после.

Так как бентонит по своей химической природе является слабой кислотой, то присутствие в воде щелочных агентов (каустической соды) увеличивает степень диссоциации поверхностных силанольных групп, что также способствует производству энтальпии и, соответственно, повышает скорость диспергирования бентопоروشка.

Анализ уравнения (3) позволяет также вывести условия оптимального приготовления бентонитовой суспензии при наличии повышенной минерализации водной фазы. Введение бентонита в минерализованную водную фазу не эффективно, так как отсутствуют два основных двигателя процесса пептизации. Во-первых, присутствие в системе коагулянта (катионов соли) препятствует диспергированию бентонита до частиц достаточно малого размера, чтобы стал значимым оператор диффузионного потока, а, во-вторых, в минерализованной системе смачивание поверхности бентонита минимально, то есть отсутствует производство энтальпии. Единственным фактором, способствующим росту концентрации бентонита в дифференциальном объеме, является скорость затворения и перемешивания суспензии, что явно недостаточно для нормального протекания процесса. Поэтому оптимальным является другой путь: обработка соленасыщенного бурового раствора заранее приготовленной бентонитовой суспензией на пресной воде. В этом

случае реализуются операторы диффузионного потока ($\rho D(h_1 - h_2)$ gradC) и производства энтальпии (Q_v), в то время, как при введении пресной суспензии в минерализованную среду конкурируют процессы концентрационной коагуляции и стабилизации системы за счет адсорбции присутствующих в системе молекул полимеров. При достаточной скорости конвективного потока (w) устойчивость системы сохраняется и, таким образом, достигается технологическая задача получения полимер-бентонитового минерализованного раствора.

В настоящее время в компании НПК «Бентонит» разработан комплексный подход к управлению качеством буровых бентопорошков, важнейшими этапами которого являются не только применение сырья с максимальным содержанием монтмориллонита и повышенной способностью к пептизации в водной фазе, но и выработка технологических рекомендаций по оптимальному приготовлению бентонитовых суспензий. Это позволяет существенно уменьшить время затворения бентонита, обеспечивать максимальные реологические характеристики суспензии и, тем самым, снижать удельный расход бентопорошка, успешно готовить полимер-бентонитовые буровые растворы в условиях минерализации водной фазы, а также правильно производить полимерные обработки для достижения требуемых технологических параметров системы.

В целях совершенствования технологии промывки скважин высокоэффективными полимер-бентонитовыми растворами НПК «Бентонит» наращивает производство марок коллоидного бентонита, отличительными особенностями которого являются: концентрация монтмориллонита в сырье не менее 75 %; степень пептизации выше 90 % с образованием коллоидных частиц размером не более 100 нм; повышенная скорость диспергирования в водной фазе и образование нано-золей с высокими структурными характеристиками. Технология получения нано-золей заключается в введении в состав бентопорошка пептизирующих агентов, обеспечивающих достижение максимальной степени диспергирования слоистого силиката.

На рис.1 показано влияние размера частиц бентонита на показатель выхода суспензии с эффективной вязкостью 15 мПа с.

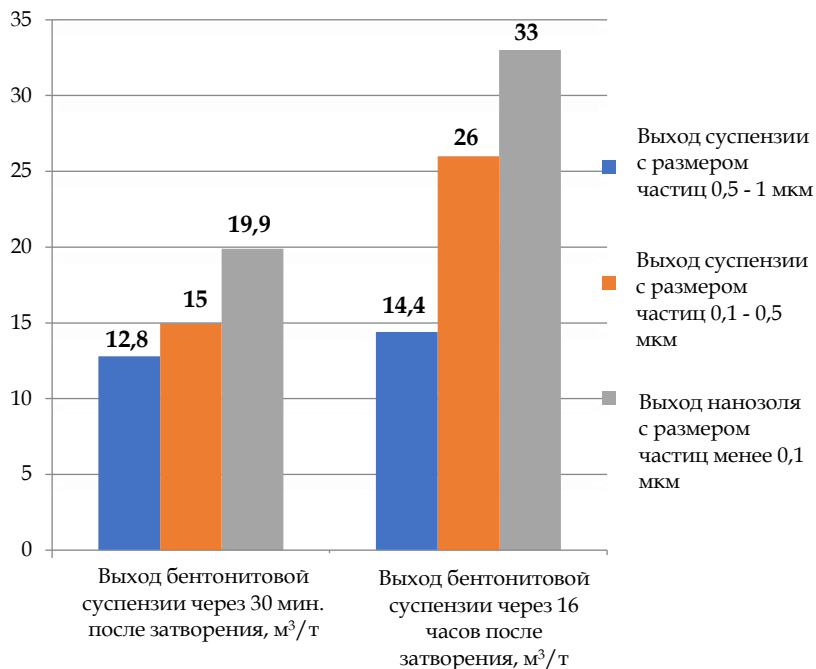


Рис. 1 Влияние размера дисперсных частиц на показатель выхода глинистого раствора

Применение в составе бентопорошка пептизирующих добавок позволяет управлять размером частиц бентонита, варьируя его в определенном интервале. При достижении размера частиц менее 100 нм суспензия переходит в состояние нано-золя, вязкость которого существенно выше, по сравнению с суспензией бентонита с микронным размером частиц.

Аналогичным образом установлено, что нано-золь имеет более высокую эффективную вязкость, по сравнению с суспензиями микронных размеров (рис. 2).

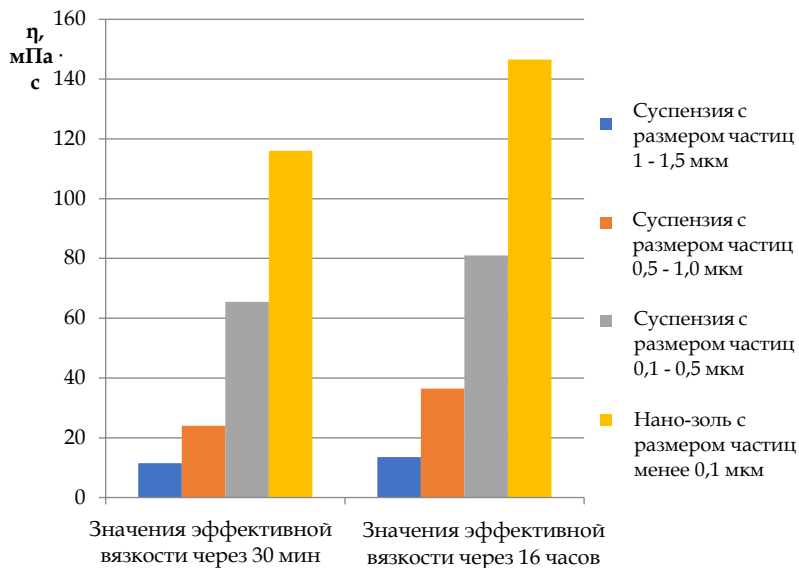


Рис. 2 Влияние размеров частиц бентонитовой суспензии на эффективную вязкость (ротационный вискозиметр FANN, 1022 с⁻¹)

Таким образом, разработанные марки коллоидного бентонита позволяют получать нано-золи с размером частиц менее 100 нм, обладающие максимально высокими структурно-механическими характеристиками. При этом, существенно снижается время приготовления суспензии на буровой, так как коллоидный бентонит имеет повышенную скорость набухания и диспергирования в водной фазе, а также, за счет действия оператора диффузионного потока (3), обеспечивается быстрое выравнивание плотности по всему объему суспензии. Кроме того, удельная поверхность частиц нано-золя при размерах частиц порядка 10^{-7} м достигает максимальных значений для надмолекулярных систем, что обеспечивает, соответственно, реализацию оператора синтеза энтальпии (3) в результате гидратации поверхности слоистого силиката.

В настоящее время НПК «Бентонит» предлагает несколько марок коллоидного бентонита, среди которых выделяется бентопорошок, соответствующий требованиям «API Specification 13A» класса ОСМА (Лицензия № 13А-0070 на использование монограммы API).

Основываясь на результатах опытно-промышленных испытаний и регулярных поставок коллоидного бентонита, можно выделить несколько областей технологии промывки скважин, применение в которых коллоидного бентонита позволяет увеличить технико-экономические показатели бурения:

- сверхвысокая вязкость нано-золя и быстрый набор его структурно-механических характеристик делают коллоидный бентонит незаменимым при бурении верхних интервалов скважин (направление и кондуктор): снижается вероятность растепления ММП, практически отсутствует сальникообразование, существенно уменьшается расход реагентов и материалов на поддержание высоких реологических свойств бурового раствора;

- использование коллоидного бентонита целесообразно в процессе углубления скважины с глубины 1000 - 1500 м в целях экономии полимерных реагентов и поддержания оптимальных структурно-реологических свойств полимер-глинистого бурового раствора;

- обработка высокоминерализованных промывочных жидкостей нано-золем из коллоидного бентонита обеспечивает поддержание оптимальных реологических и фильтрационных характеристик при бурении в хемогенных породах.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

К.А. Болдырев¹, И.А. Морозов², В.В. Крупская^{2,3}

Материалы на основе бентонита обладают перспективными свойствами и рассматриваются в качестве одного из материалов инженерных барьеров безопасности каскада мультibarьерной защиты. Прогнозирование эволюции их свойств в условиях контакта с агрессивным окружением является актуальной задачей обоснования безопасности. В работе рассматриваются аспекты моделирования эволюции бентонита марки 10-й Хутор в условиях высокой щелочности и высоких температур. В качестве подходов рассматривается равновесный подход к моделированию и подход с учетом кинетики протекающих процессов. Моделирование проведено на основе экспериментального исследования эволюции свойств бентонита при воздействии на протяжении 90 суток высокощелочного выщелата портландцемента.

Зависимость скорости реакции растворения составляющих фаз бентонита принималась соответствующей уравнению:

$$\text{Rate}_j = \left(j k_{25}^{nu} e^{\left[\frac{-E_a^{nu}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} + j k_{25}^{H^+} e^{\left[\frac{-E_a^{H^+}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} a_{H^+}^{j n_{H^+}} + j k_{25}^{OH^-} e^{\left[\frac{-E_a^{OH^-}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} a_{OH^-}^{j n_{OH^-}} \right) S_j \cdot (1 - \text{IAP}_j / K_{sj}), \quad (1)$$

Здесь Rate_j (моль $\text{с}^{-1} \text{л}^{-1}$) – скорость растворения j -й твёрдой фазы, IAP_j – произведение активности ионов j -й тв. фазы, K_{sj} – константа растворимости j -й твёрдой фазы, k_{25}^i – константа скорости при 298.15 К (25°C), nu – соответствует нейтральным условиям, H^+ – кислым, OH^- – щелочным условиям, $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ – активность протона, $a_{OH^-}^{n_{OH^-}}$ – активность гидроксила, n_i – показатель степени, E_a – энергия активации, T – температура в К. Параметризация модели приведена в таблице 1.

¹ ИБРАЭ РАН, Москва, kaboldyrev@ibrae.ac.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, krupskaya@ruclay.com

Таблица 1. Параметры для модели скорости растворения. Кинетические константы (k) выражены в моль·м⁻²·с⁻¹, а энергия активации (Ea) - в кДж·моль⁻¹ (согласно Marty и др. 2015 и калибровке*)

Минерал	S, м ² /г	k ₂₅ ^{nu}	E _a ^{nu}	k ₂₅ ^{H+}	E _a ^{H+}	n ^{H+}	k ₂₅ ^{OH-}	E _a ^{OH-}	n ^{OH-}
Альбит	2	5,1×10 ⁻²⁰	57	8,5×10 ⁻¹¹	58	0,34	1,4×10 ⁻¹⁰	56	0,32
Хлорит	1	1,6×10 ^{-17*}	16	2,05×10 ^{-9*}	17	0,28	1,75×10 ^{-9*}	16	0,34
Иллит	30	3,3×10 ⁻¹⁷	35	9,8×10 ⁻¹²	36	0,52	3,1×10 ⁻¹²	48	0,38
Каолинит	5	1,1×10 ⁻¹⁴	38	7,5×10 ⁻¹²	43	0,51	1,25×10 ^{-11*}	46	0,58
Микроклин	1	1,0×10 ⁻¹⁴	31	1,7×10 ⁻¹¹	31	0,27	1,4×10 ⁻¹⁰	31	0,35
Кварц	0,03	6,4×10 ⁻¹⁴	77				1,9×10 ⁻¹⁰	80	0,34
Смектит	40	4,65×10 ^{-16*}	63	2,65×10 ^{-12*}	54	0,69	3,63×10 ^{-15*}	61	0,34

Сравнение модельных и экспериментальных данных приведено на рис. 1.

Исследуемый бентонит обладает высокой устойчивостью, рассчитанные значения констант растворимости в уравнении растворения (см. калиброванные значения) значительно ниже литературных.

Разработанная модель может быть применена как для прогнозирования эволюции свойств материалов на основе глин, так и для оценки состава поровой воды бентонита.

Представляемые результаты более детальным образом раскрывают некоторые выводы работы Morozov I. и др., 2022. В качестве расчетного кода использовался PhreeqC 2.18 (Parkhurst и Appelo, 1999), применена база термодинамических данных llnl.dat.

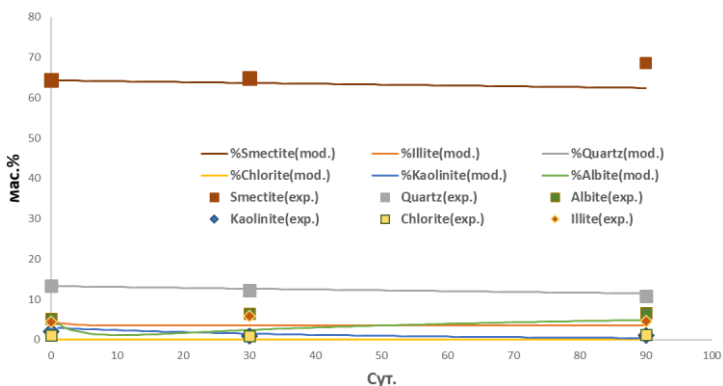


Рис. 1. Сравнение модельных и экспериментальных данных

Эксперименты проводились при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №20-35-90039.

Marty N. C. M. et al. A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals //Applied Geochemistry. – 2015. – Т. 55. – С. 108-118.

Morozov I., Zakusin S., Kozlov S., Zakusina O., Roshchin M., Chernov M., Boldyrev K., Zaitseva T., Ekaterina Tyupina, Krupskaya V. Bentonite-concrete interactions in the engineered barrier system during isolation of radioactive waste based on the results of short-term laboratory experiments. Applied Sciences. 2022. In press.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. "User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations." Water-resources investigations report 99.4259 (1999): 312.

СОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ С ПОМОЩЬЮ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Э.О. Бутенко¹, А.Е. Капустин¹

Безопасность окружающей среды не вызывает сомнений. Особую опасность представляют собой вещества, содержащие растворенные радиоактивные компоненты. Например, изотопы йода, анионные производные бора, радиоактивные сульфаты и прочее.

Радиоактивные загрязняющие вещества в водной среде обычно находятся в виде ионов, анионов, коллоидных частиц, а также взвесей и осадков.

Такие отходы подвержены седиментации и самопроизвольной очистке воды. Вместе с тем, центрифугирование и фильтрация не могут обеспечить полную очистку в том случае, если радиоактивные компоненты находятся в растворённом состоянии.

Но и сорбция традиционными сорбентами, типа активированного угля, в данном случае малоэффективна. Концентрация радиоактивных веществ, как правило, очень мала, и происходит сорбция обычных компонентов загрязнённых стоков.

Нами было исследовано сорбционное поглощение нерадиоактивных веществ, имитирующих радиоактивные компоненты. В качестве сорбентов использовали анионы со значениями межплоскостных расстояний близких к значениям межплоскостных расстояний в слоистых двойных гидроксидах. Эффективность сорбции по разным компонентам составила выше 80%.

¹ ГВУЗ ПГТУ, Маруполь, butenkoeo@rambler.ru, kapustinlesha@gmail.com

АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЙОД- И ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКАЛЮМИТА (ЦЕМЕНТНАЯ ФАЗА AFM), КАК АДсорбЕНТА ДЛЯ РАДИОАКТИВНЫХ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А.А. Глушак¹, Е.В. Тарарушкин^{1,2}, А.Г. Калиничев³

Гидрокалюмит – двойной гидроксид кальция и алюминия, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – рассматривается в качестве эффективного адсорбента радиоактивных анионов (Nedyalkova et al., 2020). Его слоистая структура формируется искаженными октаэдрами $\text{Ca}(\text{OH})_6$ и $\text{Al}(\text{OH})_6$, а межслоевое пространство характеризуется высокоупорядоченным расположением анионов и молекул воды (Terzis et al., 1987). При этом кристаллическая структура гидрокалюмита с анионом хлора является одной из наиболее изученных среди слоистых двойных гидроксидов (LDH) (Kalinichev et al., 2002; Renaudin et al., 2004) и может быть основой для сравнения с другими системами. Система гидрокалюмит-йодид, напротив, пока не получила достаточного внимания, и экспериментальное изучение таких систем только началось (Nedyalkova et al., 2020).

В работе представлены результаты компьютерного атомистического моделирования гидрокалюмита с ионами хлора и йода в межслоевом пространстве как адсорбента для радионуклидов ^{36}Cl , ^{129}I , ^{137}Cs . Изучены свойства самих кристаллов и взаимодействие водных растворов CsCl и CsI с их поверхностью.

Структурные и динамические параметры обеих систем моделировались с помощью метода классической молекулярной динамики с использованием силового поля ClayFF (Cygan et al, 2004). Проведено сравнение с различными имеющимися экспериментальными данными, а также ранее проведенными молекулярно-динамическими расчетами (Kalinichev et al., 2000; Kalinichev and Kirkpatrick, 2002). Показано, что структура межслоевого пространства гидрокалюмита сохраняется при замене Cl^- на I^- (рис. 1). Также получено, что адсорбция анионов Cl^- и I^- на поверхности

¹ НИУ ВШЭ, Москва, aaglushak@edu.hse.ru

² РУТ(МИИТ), Москва, etararushkin@hse.ru

³ Institut Mines-Télécom Atlantique, Nantes, France, kalinich@subatech.in2p3.fr

гидрокальмита приводит к частичной адсорбции катионов Cs^+ в следующем слое раствора на поверхности (рис. 2).

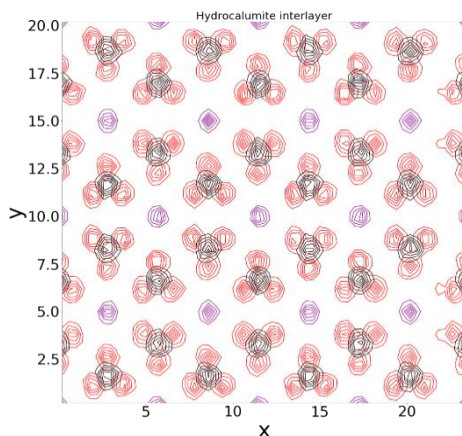


Рис. 1. Усредненная карта атомистической плотности межслоевого пространства йодсодержащего гидрокальмита. I – фиолетовый, O – черный, H – красный

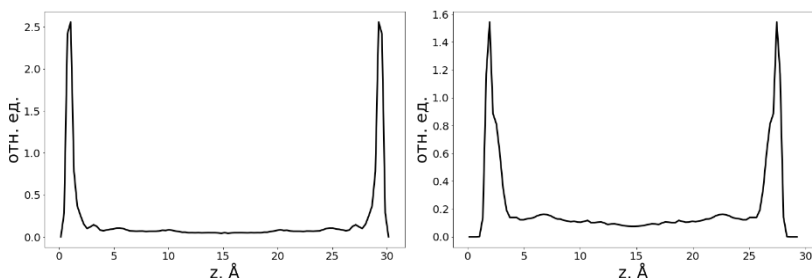


Рис. 2. Усредненные профили плотности анионов Cl-(слева) и I-(справа) в поре толщиной 30 Å на поверхности гидрокальмита

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2020-2021 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "сHARISMa".

- Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. Journal of Physical Chemistry B. 2004. 1255-1266.
Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J., Cygan R.T. American Mineralogist. 2000. 85. 1046-1052
Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J. Chemistry of Materials. 2002. 14. 3539-3549.
Nedyalkova L., Lothenbach B., Geng G. et al. Applied Geochemistry. 2020. 116, 104559.
Renaudin G., Rapin J.P., Elkain E. et al. Cement and Concrete Research. 2004. 34. 1845-1852.
Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.-J. et al. Zeitschrift für Kristallographie, 1987. 181. 29-34.

СОРБЦИЯ УРАНА НА ОБРАЗЦАХ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД, ЗАЛЕГАЮЩИХ НА ТЕРРИТОРИИ АО «СХК», В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

В.О. Жаркова¹, А.Ю. Бомчук¹

В рамках реализации Федеральной целевой программы «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016–2020 годы и на период до 2030 года» будет сооружен приповерхностный пункт окончательной изоляции радиоактивных отходов (ППЗРО) 3-го и 4-го класса на территории Томской области в районе АО «СХК». Для выполнения требований радиационной безопасности при захоронении радиоактивных отходов предусмотрено создание системы защитных барьеров - естественных и инженерных. В качестве материалов инженерных барьеров рассматривают, как правило, глинистое сырье (Крупская и др., 2018; Мартынов и др., 2020). Особый интерес представляет возможность добычи и получения глинистых материалов вблизи расположения ядерно и радиационно опасных объектов.

По результатам лабораторных исследований противодиффузионных и противомиграционных характеристик образцов было установлено, что глины и глинистые породы верхней и средней частей тайгинской свиты, залегающие на территории АО «СХК», могут быть использованы в качестве основы для получения барьерных материалов при условии введения добавок, повышающих их защитные свойства. Были выбраны добавки, обладающие низкой водопроницаемостью и высокой сорбционной емкостью по отношению к катионным формам радионуклидов: бентонитовые глины месторождений Динозавровое и «10-й Хутор» в количестве до 20 масс. %.

Сорбционные эксперименты были проведены в статическом режиме при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении твердой и жидкой фаз равном 1 г породы к 20 мл модельного раствора, имитирующего состав подземных вод в зоне размещения ППЗРО. Значение pH водной фазы после добавления ^{233}U равнялось 7,0–7,3. Исходная концентрация урана в модельном растворе составляла $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

¹ ИФХЭ РАН, Москва, v.zarkova11@gmail.com

Сорбционные свойства глинистых пород, сорбирующих из раствора около 70% урана, после введения бентонитовых добавок практически не изменялись. Добавление бентонитовых глин к образцам, для которых степень сорбции урана исходно составляла 80%, приводило к снижению сорбции на 10%. Наибольшее снижение сорбционной способности (на 20–25%) наблюдалось после добавления бентонитов к образцам глинистых пород, характеризующихся высокой сорбцией урана (до 90%). Вероятно, изменение сорбционных свойств некоторых глинистых образцов после введения бентонитовых добавок связано с влиянием на сорбцию урана рН водных растворов, значения которого составляли 7,5–7,7 в сорбционных системах с образцами исходных глинистых пород и 8,3–8,6 в присутствии добавок бентонитовых глин (Семенкова и др., 2021).

Крупская В. В., Бирюков Д. В., Белоусов П. Е., Лехов В. А., Романчук А. Ю., Калмыков С. Н. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия. Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3), с. 30-43.

Мартынов К. В., Захарова Е. В., Дорофеев А. Н., Зубков А. А., Прищеп А. А. Использование глинистых материалов для создания защитных барьеров радиационно опасных объектов. Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12), с. 39-53.

Семенкова А.С., Ильина О.А., Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах – компонентах инженерных барьеров безопасности. Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2021. Т. 62. № 5, с. 425-434.

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПОДХОДОВ ОЦЕНКИ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БЕНТОНИТОВ

**С.В. Закусин^{1,2}, Б.В. Покидко³, И.И. Толпешта²,
О.В. Закузина¹, В.В. Крупская^{1,3}**

Одной из актуальных прикладных проблем современной экологической геологии является проектирование и обоснование системы инженерных барьеров безопасности для геологического захоронения радиоактивных отходов. В качестве одного из компонентов системы многие проекты в разных странах рассматривают буфер из уплотненного бентонита. Способность бентонита к набуханию и сорбции благоприятны для создания слабопроницаемого барьера который может обеспечить подавление миграции многих радионуклидов. Основной компонент бентонитовых глин, определяющий их свойства – монтмориллонит – минерал группы смектита. Его характерной особенностью является способность к внутрикристаллическому набуханию за счет лабильности межслоевого пространства, а также большая удельная поверхность и высокая емкость катионного обмена.

Работа проведена на шести образцах из различных месторождений: Динозавровое и Таганское (Казахстан), Дашковское (Московская область, Россия), Зырянское (Курган, Россия), 10-й Хутор (Республика Хакасия, Российская Федерация), Даш-Салахлинское (Азербайджан). Состав образцов исследовали методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного химического анализа.

Для оценки адсорбционных свойств определяли значения емкости катионного обмена (ЕКО) методом титрования катионным красителем метиленовым голубым (МГ) и методом адсорбции комплекса меди [Cu(Trien)]²⁺. Определение ЕКО проводили для валовых проб бентонитов, их Na-форм, а также их глинистых фракций. Опыты по адсорбции Cs⁺ и Sr²⁺ проводили в статических условиях. Определение концентраций катионов в равновесных растворах проводили методом масс-спектрологии с индуктивно-связанной плазмой. На основании

¹ ИГЕМ РАН, Москва, zakusinsergey@gmail.com

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

³ РТУ МИРЭА, Москва

полученных данных были построены изотермы адсорбции. Форма изотерм удовлетворительно описывается уравнением Ленгмюра, что позволило получить константы адсорбции из линейной формы уравнения адсорбции. Опыты по адсорбции радиоактивных Sr-90 и Cs-137 проводились также на валовых пробах и глинистых фракциях. Наконец, величину заряда слоя смектитов оценивали методом насыщения алкилзамещенными аминами с разной длиной алкильного радикала по G. Lagaly и методом, предложенным A. Kuligiewicz и A. Derkowski, основанным на адсорбции дейтерия и ИК-спектроскопии.

В целом значения ЕКО, полученные разными методами, хорошо согласуются, метод $[Cu(\text{Trien})]^{2+}$ дает более высокие значения для всех образцов. Оба метода определения заряда слоя показывают разные значения, однако тенденции схожи. Однако значения ЕКО и адсорбционная емкость по Cs^{+} и Sr^{2+} не находятся в явном соответствии с зарядом слоя.

СОРБЦИЯ Cs и Sr НА БЕНТОНИТАХ ПРИ pH 7 и pH 10

**Ю.Г. Изосимова¹, И.И. Толпешта¹, И.А. Гурова¹,
С.В. Закусин^{1,2}, О.В. Закурина², М.М. Карпухин¹**

Бентонитовые глины широко используются при сооружении барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов. Бентонит выполняет роль буферного материала, который способен эффективно сорбировать радионуклиды в случае разгерметизации контейнеров с РАО (Крупская и др., 2018).

Сорбционные возможности бентонитовых глин определяются минеральным составом бентонитов и свойствами монтмориллонита, такими как общий заряд слоя, локализация заряда в тетраэдрической или октаэдрической сетках, ЕКО, состав межслоев, площадь поверхности и др. Поэтому изучение сорбционных характеристик бентонитовых глин в отношении радионуклидов является актуальной задачей.

Объекты: бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (Хакасия), Таганское (Казахстан), Зырянское (Курганская область), Даш-Салахлинское (Азербайджан).

Сорбционные эксперименты проводили при двух значениях pH 7 и 10 по схеме: к 0,45 г глины добавляли 45 мл растворов CsNO₃ (0,025, 0,125, 0,250, 0,5, 1,0, 2,5, 5,0 ммоль/л), перемешивали 5 часов. Отделяли твердую фазу от жидкой (7000 об/мин, 10 минут). Ионную силу поддерживали на постоянном уровне добавлением 1 мл 1н NaCl. В центрифугах измеряли равновесные концентраций Cs, Sr; УЭП и pH. Эксперименты проводили в двух повторностях. Изотермы сорбции описывали с помощью моделей Фрейндлиха и Ленгмюра.

Из растворов нитрата цезия с pH 7 лучше всего сорбирует Cs бентонит Таганского месторождения, хуже остальных – бентонит месторождения 10-й Хутор (рис. 1а). Бентониты Зырянского и Даш-Салахлинского месторождений сорбируют примерно одинаково, занимая промежуточное положение в ряду изученных глин.

Способность глин к сорбции ионов Cs⁺ из водных растворов нитратов с pH 10 убывает в ряду Таганское > Даш-Салахлинское > Зырянское > 10-й Хутор (рис. 1б).

Ионы стронция во всем изученном диапазоне концентраций и pH в большем количестве сорбируются на бентоните Таганского месторождения,

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва, izosimova.julya@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

а сорбция убывает в ряду бентонитов из месторождений: Таганское > Даш-Салахлинское > Зырянское > 10-й Хутор (рис. 2а, 2б).

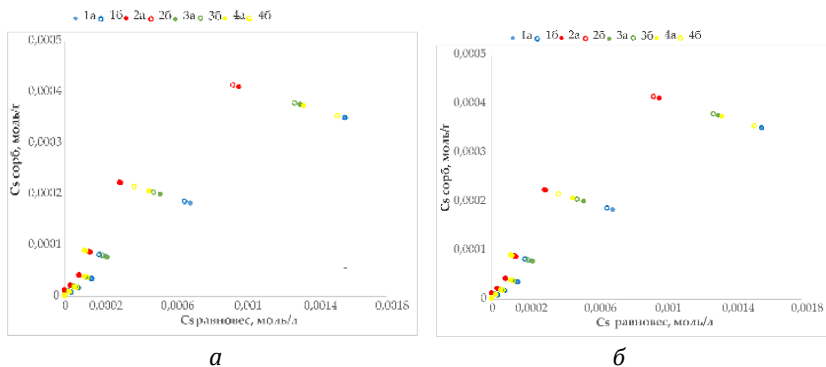


Рис. 1. Изотермы сорбции Cs при pH 7 (а) и pH 10 (б): 1, 2, 3, 4 - 10-й Хутор, Таганское, Зырянское, Даш-Салахлинское месторождения соответственно. Пустые и заполненные значки (а, б) = повторности одного и того же эксперимента

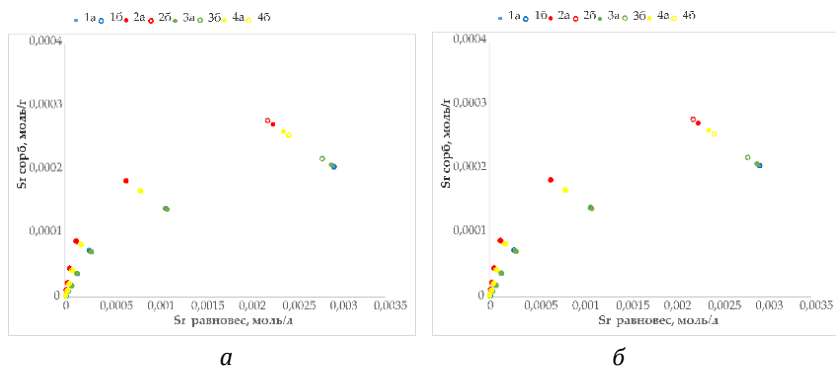


Рис. 2. Изотермы сорбции Sr при pH 7 (а) и pH 10 (б): 1, 2, 3, 4 - 10-й Хутор, Таганское, Зырянское, Даш-Салахлинское месторождения соответственно. Пустые и заполненные значки (а, б) = повторности одного и того же эксперимента

В опытах с раствором нитрата цезия с pH 7 для всех глин сорбция ионов цезия оказалась несколько большей, по сравнению с экспериментами, в которых использовались растворы нитрата цезия с pH 10. Полученные закономерности можно объяснить конкуренцией Na^+ и Sr^{2+} за сорбционные места. Сорбция ионов Sr^{2+} практически не зависит от pH.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БЕНТОНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР НА МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ БЕЛОГО ЦЕМЕНТА КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ЛОКАЛИЗАЦИИ РАО

П.П. Козлов¹, О.М. Клименко¹, Е.А. Тюпина¹

Кондиционированная форма радиоактивных отходов (РАО) является одним из барьеров на пути миграции радионуклидов в окружающую среду и различается в зависимости от типа РАО (Обручиков и др., 2014). РАО низкого и среднего уровня активности принято переводить в матрицу на основе серого портландцемента (ОПЦ) из-за простоты осуществления данного процесса, негорючести материала, высокой прочности и радиационной устойчивости полученного компаунда (Козлов и др., 2011).

Основными требованиями, предъявляемыми к цементированным РАО в ГОСТ (ГОСТ Р 51883-2002), являются высокая механическая прочность отверждённого продукта и надёжность локализации радионуклидов. Трёхкальциевый силикат ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ или C_3S) является основным минералом цементного клинкера, и отвечает за прочность компаунда на ранних сроках твердения. Рассмотренные в данной работе образцы белого цемента отличаются более высоким содержанием C_3S , и поэтому матрицы на их основе имеют прочность существенно выше, чем у ОПЦ (Hamad, 1995), делая его перспективным материалом для иммобилизации РАО.

Локализация наиболее подвижных радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr при цементировании обеспечивается использованием сорбционных добавок как природного, так и синтетического происхождения (Козлов и др., 2011; Тюпина и др., 2010; Tyupina et. al., 2016). К природным добавкам относят глинистые материалы, такие как бентонит, каолинит и др., а также цеолиты, например, клиноптилолит (Гучкова и др., 2011; Belousov et. al., 2019). Основным минералом бентонитовых глин способным сорбировать как ^{137}Cs так и ^{90}Sr по механизму ионного обмена является монтмориллонит (Крупская и др., 2020). При этом происходит преимущественная иммобилизация гидратированных ионов цезия за счёт их меньшего радиуса чем у стронция по дополнительному механизму, за счёт образования прочных связей с кислородом тетраэдрических SiO_4 -сеток (Козлов и др., 2011; Крупская и

¹ РХТУ, Москва, kozlovpavel96@gmail.com

др., 2016). Для улучшения сорбционных свойств бентонита существуют методы их активации в результате воздействия повышенной температуры, растворов кислот и щелочей (Тучкова и др., 2010; Тучкова и др., 2012; Öztop et. al., 2006).

Целью настоящей работы является определение влияния добавки бентонитовой глины на механическую прочность матрицы на основе белого цемента торговых марок, представленных на рынке Российской Федерации, как перспективного материала для кондиционирования РАО.

В работе для приготовления тестовых образцов были использованы белые («Artel»TM, «Axton»TM, «Диана»TM) и серый («Диана»TM) цементы и бентонитовая глина месторождения 10-й Хутор (Республика Хакассия) в размере 3, 5 и 7% от массы цемента. Для затворения полученных вяжущих использовалось водоцементное соотношение (В/Ц) равное 0,5, определённое оптимальным по результатам предварительных испытаний. Образцы были отверждены в течение 28 суток и испытаны на прочность при сжатии по ГОСТ (ГОСТ 310.4-81). Поверхность излома разрушенных образцов была изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA III (Чехия).

По результатам испытаний прочность при сжатии (рис. 1) для образцов отверждённых белых цементов марок «Artel»TM и «Диана»TM с увеличением количества добавки бентонита монотонно снижается (с 43,56 и 34,43 МПа до 25,48 и 13,99 МПа соответственно). Прочность образцов серого цемента марки «Диана»TM и белого цемента марки «Axton»TM незначительно возрастают с увеличением количества добавки бентонита. Полученные значения предельной прочности соответствуют СЭМ-изображениям цементов на поверхности излома. Так, на поверхности образцов белых цементов «Artel»TM и «Диана»TM при добавке бентонита в 7% наблюдается значительное количество негидратированных частиц клинкера, которые не наблюдались на изломе образцов без бентонита. При аналогичном количестве бентонита образцы серого цемента марки «Диана»TM и белого марки «Axton»TM показывают снижение пористости и более однородную структуру, по сравнению с их образцами без добавки сорбента. Также, можно отметить, что при увеличении количества включенного бентонита происходит ухудшение реологических свойств цементных растворов, обусловленное набухаемостью бентонита, что требует индивидуального подбора В/Ц для каждого состава.

Таким образом установлено, что не смотря на снижение прочностных свойств белого цемента марок «Artel»™ и «Диана»™ с увеличением количества добавки бентонита, все образцы белого цемента показывают значения прочности существенно выше установленного ГОСТ (ГОСТ Р 51883-2002) нижнего предела в 4,9 МПа и в 2-3 раза превышают соответствующие значения для образцов серого цемента марки «Диана»™. Кроме того, не смотря на более высокую стоимость, применение белого цемента может быть экономически оправдано за счёт отсутствия необходимости дополнительной изоляции цементных блоков с течением времени из-за их разрушения.

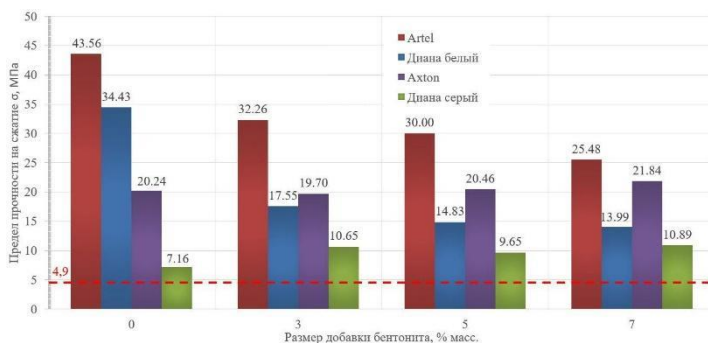


Рис. 1. Результаты испытаний образцов составов цемент-бентонит на прочность при сжатии

Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 188 с.

Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов. РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «МАЯК»». 2011. 143 с.

Hamad B.S. Investigations of chemical and physical properties of white cement concrete. Advanced Cement Based Materials. 1995. №2 (4). p. 161-167.

ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования.

Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И. и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs. Перспективные материалы. 2010. №8. с. 329-333.

Tyupina E.A., Sazonov A.B., Sergeecheva Y.V. et. al. Application of thermally expanded graphite for the cementation of cesium- and tritium-containing waste oils. Inorganic Materials: Applied Research. 2016. № 2. p. 196-203.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2011. № 6 (122). с. 70-74.

Belousov P., Semenkova A., Egorova T. et. al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite, and diatomite. Minerals. 2019. №9 (10). 625.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). с. 35-55.

Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. Горный журнал. 2016. №2. с. 79-85.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел. Успехи в химии и химической технологии. 2010. № 7 (112). с. 12-15.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2012. № 6 (135). с. 92-95.

Öztop B., Shahwan T. Modification of a montmorillonite-illite clay using alkaline hydrothermal treatment and its application for the removal of aqueous Cs⁺ ions. Journal of colloid and interface science. 2006. №295 (2). p. 303-309.

ГОСТ 310.4-81. Цемент. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии.

ВЛИЯНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ГЛИН МЕСТОРОЖДЕНИЙ 10-Й ХУТОР И ТАГАНСКОЕ

Д.Д. Кошелева¹, И.И. Толпешта¹, А.Л. Степанов¹

Бентонитовые глины обладают большой площадью удельной поверхности и большим объемом порового пространства, что определяет их способность к значительной сорбции и позволяет использовать бентонитовые глины как компонент барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов в пунктах глубинного захоронения (ПЗРО). В процессе функционирования инженерного барьера, указанные свойства бентонитов могут изменяться вследствие функционирования микроорганизмов.

Цель работы заключалась в оценке влияния микроорганизмов на сорбционную способность глин месторождений 10-Хутор (Хакасия) и Таганское (Республика Казахстан) при разных температурных условиях инкубации - 25⁰С и 60⁰С.

Образцы бентонитов месторождений 10-Хутор (Хакасия) и Таганское (Республика Казахстан) смешали с раствором, имитирующим по химическому составу грунтовые воды Нижнеканского района. Герметично закрыли в стакане и стерилизовали гамма-излучением. Стерилизацию производили с помощью источника гамма-излучения ⁶⁰Co, 30 кГр на образец. Стерилизованные и нестерилизованные образцы инкубировали в течение 6 месяцев при двух разных температурах: 25⁰ и 60 °С, в аэробных условиях, в темноте.

После инкубации рассматривали сорбционную способность бентонитов по отношению к ¹³³Cs и ⁸⁸Sr.

Изотермы сорбции приведены на рисунках 1-2.

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, koshadasheleva@gmail.com

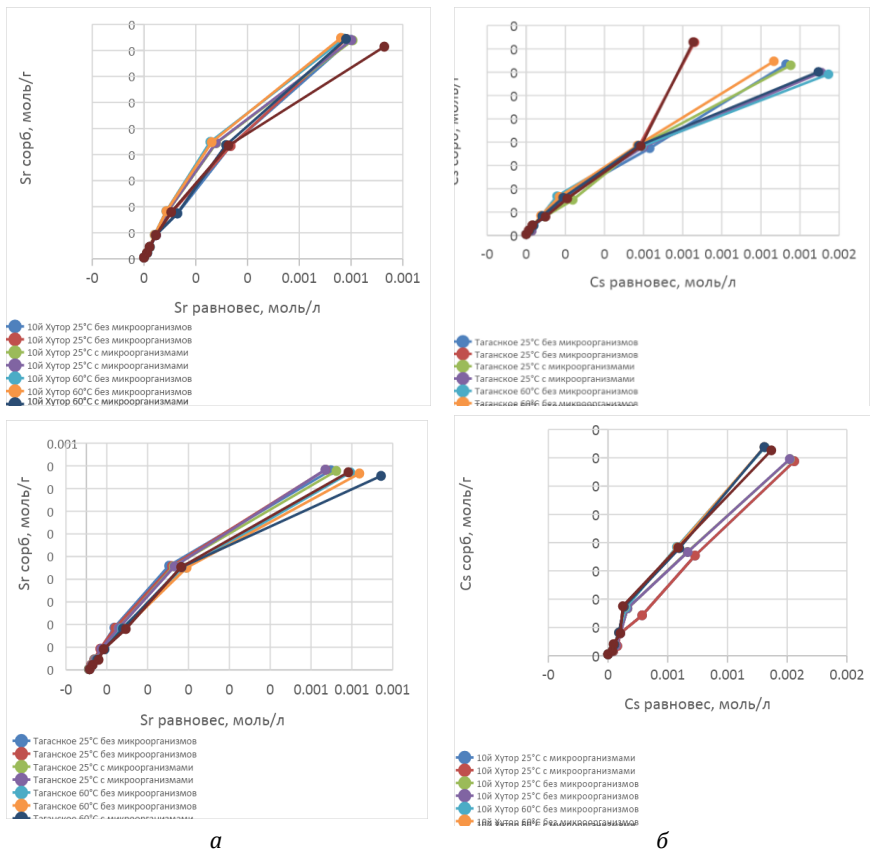


Рис. 1. Изотерма сорбции Sr (а) и Cs (б) на бентонитах месторождений 10й Хутор и Таганское

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что в условиях проведенного эксперимента микроорганизмы не оказали влияния на сорбционную способность бентонитов.

НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ДАРСИ ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ В ПЕРСПЕКТИВНЫХ БЕНТОНИТАХ ДЛЯ ИЗОЛЯЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В.А. Лехов¹, Р.А. Камышева¹, В.В. Крупская^{1,2}

В настоящее время разрабатываемая концепция многобарьерности для создания хранилищ радиоактивных отходов предполагает наличие инженерного барьера безопасности на основе глинистых материалов, например бентонита (Крупская и др., 2020). Данный выбор обусловлен высокими противодиффузионными и противомиграционными свойствами, которые требуется определять для последующей параметризации численных геомиграционных моделей ближней зоны, применяемых для обоснования долговременной безопасности. Однако, в ряде исследований фильтрации через глинистые образцы зафиксировано отклонение от линейного закона Дарси, которое заключается в нелинейной зависимости скорости фильтрации от гидравлического градиента или в полном отсутствии фильтрационного потока до достижения определенной величины градиента, которую принято называть «начальным градиентом фильтрации» (Hui-Hai Liu, 2014). Существование этой величины обусловлено наличием центров гидратации глинистых минералов, в которых происходит образование пленок связанной воды, заполняющих большую часть порового пространства (каналов) и могут быть описаны свойствами вязкопластичного тела: повышенной вязкостью и плотностью (Осипов и Бабак, 1987). Поэтому достоверное описание поведения фильтрационного потока при малых скоростях фильтрации имеет особенно важную роль для получения понимания необходимости учета конвективного потока при обосновании долговременной безопасности, а также для получения достоверных параметров коэффициента фильтрации.

Экспериментальное исследование заключалось в изучение процесса фильтрации через слабопроницаемые глинистые отложения, представленные уплотненными (компактированными) бентонитами в диапазоне плотности скелета (сухой плотности) 1400–1900 кг/м³ и может быть условно разделено на два этапа. Первый этап – создание

¹ МГУ имени М. В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, v.lekhov@gmail.com, kamisheva.raisa@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

компактированных образцов высотой 1 см и диаметром 3 см из глинистых порошков с размером частиц меньше 0,5 мм при помощи гидравлического пресса и их последующее насыщение в авторской экспериментальной ячейке. Рассматривались образцы бентонитов, отобранные из месторождений: Зырянское, Таганское, Даш-Салахлинское и 10-й Хутор. Рабочим раствором для насыщения и последующей фильтрации была модельная вода, аналогичная по составу подземным водам на участке «Енисейский» Нижнеканского массива, где планируется создать пункт захоронения РАО (ПГЗРО). После достижения стабильных показателей давления набухания начинался поэтапный фильтрационный эксперимент в стационарном режиме: при последовательном изменении давления на нижнем торце образца, с шагом ~ 1 МПа, фиксировались объемы профильтровавшейся жидкости для определения скорости фильтрации.

Экспериментальная система включает в себя: ячейку для образца, снабженную тензометрическим датчиком для определения величины давления набухания и необходимыми технологическими отверстиями для возможности взаимодействия с рабочим раствором; насос высокого давления, позволяющий задавать давление на нижнем торце образца с дискретностью ~ 1 бар; перистальтический насос для насыщения образцов модельными растворами постоянной концентрации, блок сбора профильтровавшейся жидкости снабженный автономными датчиками давления, температуры и возможностью визуального контроля. Создание образца в экспериментальной ячейке позволяет минимизировать механическое воздействие, тем самым исследовать ненарушенную структуру.

Исследования были проведены с пятью различными значениями усредненного напора на нижней границе. Первые четыре этапа проходили с последовательным увеличением значений, последний – с обратным ходом. Все образцы предварительно прошли процедуру насыщения в диапазоне 7–94 суток. Общая длительность фильтрационных испытаний составила ~ 2 месяца. Полученные величины коэффициентов фильтрации исследуемых образцов лежат в диапазоне от $2,39 \cdot 10^{-8}$ м/сут до $3,93 \cdot 10^{-9}$ м/сут для сухих плотностей от 1414 кг/м^3 до 1968 кг/м^3 . Значения, отсекаемые аппроксимирующей прямой на оси градиентов, лежат в диапазоне от -14883 до 10135. Отрицательные значения этого показателя для образцов могут быть объяснены сложностью определения свободного члена линейной

регрессионной модели, а также могут быть связаны с недостаточной точностью определения профильтровавшихся расходов на первом и последнем этапе фильтрации (при наименьших выбранных значениях давления).

Крупская В. В., Закусин С.В., Лехов В. А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е., Тюпина Е.А., 2020. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 1, с. 35–55.

Осипов В. И., Бабак В.Г. Природа и механизм набухания глин. Инженерная геология. 1987. 5, с. 18–27.

Hui-Hai Liu. Non-Darcian flow in low-permeability media: key issues related to geological disposal of high-level nuclear waste in shale formations. Hydrogeology Journal. 2014. 22, с. 1525–1534.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕСТНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ 3 И 4 КЛАССОВ ОПАСНОСТИ БЕЛОРУССКОЙ АЭС

Н.А. Маковская¹, А.А. Баклай¹, Т.Г. Леонтьева¹, Д.А. Кузьмук¹

В соответствии с критериями проектирования пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) Белорусской АЭС материалы защитных барьеров (глинистые материалы) должны обладать низкой водопроницаемостью и высокой сорбционной способностью в отношении радионуклидов. Поэтому, исходя из периода потенциальной опасности радиоактивных отходов (РАО) 3-го и 4-го классов опасности и времени их хранения до 500 лет, на практике в качестве долговечных и слабопроницаемых материалов применяют глины (Савоненков и др., 2021).

Целью исследований являлось изучение качества добываемых глинистых материалов Республики Беларусь, в том числе их сорбционных свойств в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr . Для сравнения сорбционных характеристик использовались образцы бентонитовой глины месторождения «Острожанское» (Гомельская обл., Беларусь) и «10-й Хутор» (Хакасия, Россия), отличающиеся высоким содержанием глинистого минерала – монтмориллонита, ответственного за сорбцию радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr .

Критерием экспериментального отбора и оценки эффективного применения добываемых глинистых материалов послужили технические требования к глинистому материалу, применяемому при захоронении РАО 3-го и 4-го классов опасности в приповерхностном ПЗРО г. Северск (Линге и др., 2018). В процессе исследований отобрано 11 образцов белорусских глин и определены их основные физико-химические показатели, определяющие гидроизоляционные и сорбционные свойства глинистых материалов (коэффициент распределения и степень сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr , емкость катионного обмена, содержание монтмориллонита, число пластичности, коэффициент фильтрации и др.).

Анализ сорбционных свойств глин и суглинков в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr показал, что наилучшими сорбционными

¹ ИЭИИ-Сосны», Минск, Республика Беларусь, ferapontova@tut.by

показателями обладают природные монтмориллонитсодержащие глины из месторождений «Городное» «Кустиха» и «Марковское» и суглинки месторождений «Фанипольское» и «Крупейский сад» поскольку значения степени сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr из водного раствора составляют около 99 %, а значения количественного показателя сорбции ^{137}Cs и ^{85}Sr – коэффициента распределения радионуклидов – порядка 10^4 л/кг.

В ходе исследования сорбционных свойств в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr выявлены следующие закономерности:

– значения коэффициента распределения цезия при следовых концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ (10^{-9} моль/л) в 2–70 раз выше, чем при высоких концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ (10^{-3} моль/л). Исследованные глинистые материалы в порядке уменьшения их сорбционных характеристик после 3-х суток взаимодействия с радиоактивным раствором $^{137}\text{Cs}^+$ (10^{-9} моль/л) и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ (10^{-11} моль/л) можно расположить в ряд по месторождениям: глины «Городное» > «Марковское» > «Острожанское» > «Кустиха» > «10-ый Хутор» и суглинки «Фанипольское» > «Крупейский сад».

– при высоких концентрациях $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ (10^{-3} моль/л) в водном растворе в порядке уменьшения сорбционных характеристик исследованные глинистые материалы можно расположить в ряд по месторождениям: глины «10-ый Хутор» > «Острожанское» > «Городное» > «Кустиха» > «Марковское» и суглинки «Крупейский сад» > «Фанипольское».

При продолжительном контакте глинистых материалов с радионуклидом ^{137}Cs происходит перераспределение между подвижными и неподвижными формами ^{137}Cs с увеличением доли (более 90 %) неподвижных (фиксированных) форм для всех исследованных образцов глин и суглинков, что будет способствовать снижению вероятности миграции радионуклида ^{137}Cs за пределы хранилища. Также происходит перераспределение между подвижными и неподвижными формами ^{85}Sr с выходом последней на стационарный уровень (быстрая фиксация ^{85}Sr). Наибольшее содержание фиксированной формы ^{85}Sr установлено для глины из месторождения «10-й Хутор» (21,5 % сорбированного ^{85}Sr), а наименьшее для глин месторождений «Городное» и «Марковское» (17,4 % сорбированного ^{85}Sr).

Исследование влияния конкурирующих макрокатионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на сорбцию ^{137}Cs и ^{85}Sr глинистыми материалами показало, что катионы K^+ и Ca^{2+} оказывают значительное влияние на сорбцию указанных радионуклидов. Наибольшее влияние на сорбцию ^{137}Cs отмечено при концентрации K^+ в модельном растворе более 10 ммоль/л, а на сорбцию ^{85}Sr – при концентрации Ca^{2+} более 1 ммоль/л. При моделировании реальных гидрогеологических показателей грунтовых вод в месте расположения Белорусской АЭС радионуклиды ^{137}Cs и ^{85}Sr наиболее сильно сорбируются глинистыми материалами из нейтральных и слабощелочных сред и мало сорбируются в сильно кислотных и щелочных средах. Также, при величине удельной активности радиоактивных отходов до $4,3 \cdot 10^{10}$ Бк/л по цезию и до $4,5 \cdot 10^7$ Бк/л по стронцию (категория среднеактивных РАО) селективная сорбция ^{137}Cs образцом глины месторождения «Марковское» не уступает образцу бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» (Хакасия, Россия).

Анализ полученных экспериментальных данных и характеристик глинистых материалов в отношении сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr показал, что образцы глин из месторождений «Марковское» (Гомельская обл.) и «Городное» (Брестская обл.), а также образцы суглинка из месторождения «Фанипольское» (Минская обл.) пригодны по качеству и могут быть рекомендованы для использования в составе подстилающего экрана для заглубленной конструкции ПЗРО (сорбционный слой глины) и при траншейном типе ПЗРО (сорбционный слой суглинка).

Савоненков В. Г., Андерсон Е.Б., Шабалев С. И. Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. СПб.: ИД «Инфо Ол». 2012. 216 с.

Линге И. И., Иванов А. Ю., Казаков К. С. О системных мерах по расширению применения глиняных материалов на объектах атомной отрасли. Радиоактивные отходы. 2018. № 4(5). С. 33-41.

ИНЖЕНЕРНЫЕ БАРЬЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНЫ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ТЕХНЕЦИЯ

А.В. Макаров¹, А.В. Сафонов¹, К.В. Мартынов¹, Е.В. Захарова¹

Иммобилизация долгоживущего ^{99}Tc является одной из наиболее сложных задач, с которыми приходится сталкиваться при захоронении радиоактивных отходов, поскольку он преимущественно находится в высокорастворимой анионной форме (TcO_4^-). Это затрудняет его надёжную фиксацию как в матричных, так и в барьерных материалах, в том числе и бентонитовых глинах, которые являются наиболее перспективными компонентами инженерных барьеров безопасности. Для решения задачи иммобилизации пертехнетат-иона ранее нами предлагались углеродные материалы, позволяющие количественно извлекать и надёжно удерживать технеций в окисленной форме (Makarov et al, 2021). Целью данной работы являлась оценка возможности включения углеродных материалов в бентонитовые глины и изучение физико-химических и сорбционных характеристик композитных барьерных материалов.

В рамках данного исследования была проведена модификация бентонитовых глинистых материалов природными и промышленными углями различного генезиса, добавленных в количестве 5 масс.%. В качестве основы барьерного материала были выбраны бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (Хакасия), Берёзовское (Татарстан) и Динозавровое (Казахстан).

Антрацит Омсукчанского угольного бассейна, кокс Кузнецкого бассейна и активированные угли марок АГ-3 и КАУ продемонстрировали высокую способность к иммобилизации технеция в воздушной среде при значениях коэффициента распределения, превышающих 10^3 мл/г. Полученные композитные материалы характеризуются низкой водопроницаемостью ($K_p < 1\text{-}5 \cdot 10^{-11}$ м/с при сухой плотности $1,1\text{-}1,2$ г/см³), что является обязательным для инженерных барьеров. Данные материалы легкотекучие ($\text{ff} > 4$), что позволяет возводить глинистые барьеры путем сухой засыпки без полостей. Количественная иммобилизация пертехнетат-иона концентрацией $5 \cdot 10^{-6}$ моль·л⁻¹ и соотношением Т:Ж=1:20 происходила в течение первого дня взаимодействия, при этом в композитном

¹ ИФХЭ РАН, Москва, ya.alexmakar@yandex.ru

барьерном материале в прочносвязанной форме находилось более 90 % технеция.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617.

Makarov, A.V., Safonov, A.V., Konevnik, Y.V., Teterin, Y.A., Maslakov, K.I., Teterin, A.Y., Karaseva A.Y., German K.E. and Zakharova, E.V. Activated carbon additives for technetium immobilization in bentonite-based engineered barriers for radioactive waste repositories. J. Hazard. Mater. 2021. Т. 401. С. 123436.

ГРАНИЧНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ БЕНТОНИТ-БЕТОН ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ ПГЗРО

**И.А. Морозов¹, С.В. Закусин^{1,2}, П.П. Козлов³, О.В. Закузина¹,
М.О. Роцин^{1,4}, М.С. Чернов², К.А. Болдырев⁵, Т.С. Зайцева⁶,
Е.А. Тюпина^{3,7}, В.В. Крупская^{1,2}**

Бентонитовые глины отличаются уникальными изоляционными свойствами и могут использоваться в качестве одного из буферных материалов при захоронении радиоактивных отходов. В настоящее время в Российской Федерации разрабатывается концепция глубинного захоронения радиоактивных отходов в кристаллических породах участка Енисейский. В этой концепции бентонит играет важную роль в обеспечении безопасности захоронения на длительный период времени. В данном исследовании представлены результаты кратковременных лабораторных экспериментов (1 и 3 месяца) по термохимическому взаимодействию бентонита с выщелатом бетона. Для экспериментов использовался бентонит месторождения 10-й Хутор (Belousov и др., 2019) и бетон на основе портландцемента. Первым этапом эксперимента было выщелачивание бетона. Синтетическая модельная вода для выщелачивания была приготовлена на основании исследования, приведенного в (Rozov и др., 2018) с дополнениями. Бетон выщелачивался в синтетической модельной воде в течение 1 месяца при температуре 90°C. Вторым этапом было взаимодействие бентонита с выщелатом бетона. В результате были проведены исследования бетона и бентонита комплексом методов. Это количественный минеральный анализ методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопия, рентгенофлуорисцентный анализ, Мессбаруэвская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, определение удельной поверхности методом БЭТ, термический анализ, компьютерная микрофотография образцов бетона. Также для прогнозирования поведения бентонитового буфера во времени было проведено

1 ИГЕМ РАН, Москва, ivan.morozov@yandex.ru

2 МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

3 РХТУ имени Д.И. Менделеева, кафедра химии высоких энергий и радиоэкологии, Москва

4 РГГУ имени Серго Орджоникидзе, Москва

5 ИБРАЭ РАН, Москва

6 ИГГД РАН, Санкт-Петербург

7 ИЯФит НИЯУ МИФИ, Москва

моделирование изменения глинистого инженерного барьера безопасности в модельных условиях.

Лабораторные исследования бетона показали увеличение пористости за счет растворения части фаз (рис. 1), а также увеличение в жидкой фазе концентрации катионов щелочноземельных элементов. pH раствора увеличился с 6.1 до 12.1 При этом, бентонит показал высокую стабильность в ходе экспериментов.

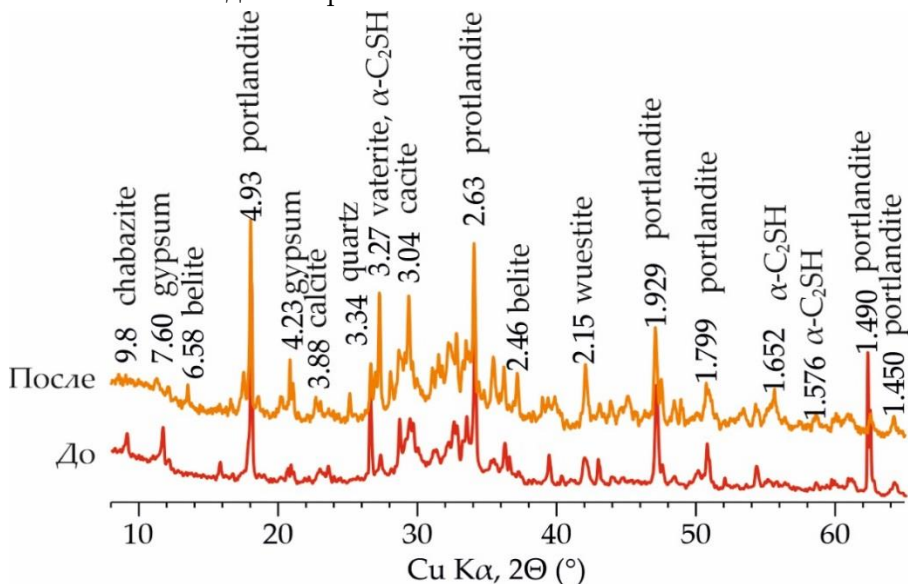


Рис. 1. Дифрактограмма бетона до и после эксперимента

По данным рентгеновской дифракции наблюдается частичное растворение некоторых фаз (таб. 2). Видимых изменений в структуре смектита (рис. 2) выявлено не было, что подтверждается анализом области 060, ИК-спектроскопией, Мессбаурэвской спектроскопией и термическим анализом. Природный (исходный) необработанный образец имел более высокое отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} . Таким образом, в ходе эксперимента Fe^{2+} окислялось в октаэдрических позициях, после чего структура оставалась стабильной. Исследования показали высокую эффективность использования бентонита месторождения 10-й Хутор в качестве буферного материала для геологического захоронения РАО на участке «Енисейский». Подробно ход экспериментов, результаты экспериментальных исследований и геохимического моделирования описаны в статье (Morozov и др., 2022).

Таблица 2. Минеральный состав проб бентонита (wt%)

Минерал	Исходный бентонит	1 месяц	3 месяца
Кварц	13.3	12.3	10.8
Альбит	5.3	6.5	6.7
Микроклин	6.7	6.8	4.8
Кальцит	1.4	1.2	1.1
Сидерит	0.7	-	-
Анализ	0.7	0.5	0.9
Каолинит	2	1	1.1
Иллит	4.5	5.9	4.6
Смектит	64.3	64.8	68.5
Хлорит	1.1	0.9	1.3

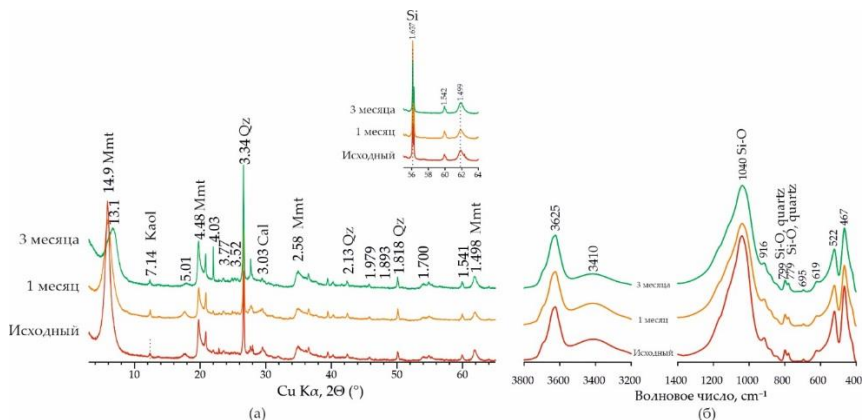


Рис. 2. (а) Дифрактограммы образцов бентонита; (б) ИК-спектры образцов бентонита

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90039.

Belousov P. и др. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. Applied Clay Science. 2021. 215, 106308.

Morozov I. и др. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. Applied Science. 2022. 12. (6), 3074.

Rozov, K.B., Rumynin, V. G., Nikulenkov, A. M., & Leskova, P. G. Sorption of 137Cs, 90Sr, Se, 99Tc, 152(154)Eu, 239(240)Pu on Fractured Rocks of the Yeniseysky Site (Nizhne-Kansky Massif, Krasnoyarsk Region, Russia). Journal of Environmental Radioactivity. 2018. 192, 513–23.

МОДИФИКАЦИЯ БЕНТОНИТА ХЛОРИДОМ СЕРЕБРА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ АНИОННЫХ ФОРМ РАДИОАКТИВНОГО ИОДА

А.В. Прядко¹, П.Ю. Паршина¹, Е.А. Тюпина¹

Бентонитовые глины рассматриваются как основной материал инженерных барьеров безопасности (ИББ) в хранилищах РАО (Kaufhold et al., 2018; Крупская и др., 2020) благодаря их высоким изоляционным возможностям и сорбционными свойствами по отношению к катионам в разных условиях (Durrant et al., 2018; Тюпина и др., 2010; Tyupina et al., 2016). Однако бентонитовые ИББ не способны предотвратить миграцию в окружающую среду иода-129, входящего в состав РАО в подвижных анионных формах (Kaufhold et al., 2018). Поэтому для обеспечения изоляции радиоиода в пределах хранилищ РАО разрабатываются методы модификации бентонитов для придания им способности сорбировать анионы иода (Pearce et al., 2020, Тюпина и др., 2021). Особенно перспективны бентониты, модифицированные соединениями серебра, поскольку в данном случае сорбция радиоиода протекает необратимо за счёт образования нерастворимого иодида серебра (Buzetzkyy et al., 2020). В частности, представляет интерес хлорид серебра, сорбционные свойства которого по отношению к иодид-анионам хорошо изучены (Mostafa et al., 2015). Но существующие методы модификации бентонита хлоридом серебра основаны на осаждении AgCl из раствора AgNO₃ (Sohrabnezhad et al., 2016), что не позволяет наносить хлорид серебра равномерно на внешнюю и внутреннюю поверхность бентонитовой глины. Кроме того, не были исследованы сорбционные свойства бентонитов с нанесённым хлоридом серебра по отношению к анионам радиоиода.

Целью данной работы является разработка методики получения сорбента для радиоактивного иода путём модификации бентонитовой глины хлоридом серебра для использования его в составе ИББ хранилищ РАО. Модификацию бентонита проводили следующим образом. Навеску нитрата серебра AgNO₃, соответствующую содержанию серебра в бентоните в количестве 7% от массы навески породы, растворяли в небольшом объёме дистиллированной воды, осаждали хлорид серебра AgCl стехиометрическим количеством соляной кислоты HCl и получали хлорид аммиака серебра [Ag(NH₃)₂]Cl, растворяя выпавший осадок добавлением по каплям концентрированного раствора аммиака. В готовом растворе, объём которого был равен водоёмкости навески глины,

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, pryadko-a1557@yandex.ru

выдерживали бентонит в течение суток, после чего просушивали при 90°C в течение 12 часов. Образцы полученного материала исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) при помощи дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) и сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия). Проводили экспериментальную проверку сорбционных способностей модифицированного бентонита, исследуя сорбцию микроколичеств радиоактивного иода в форме иодид-аниона из дистиллированной воды при комнатной температуре при Т:Ж = 1:100.

РФА показал, что серебро в составе модифицированного бентонита находится в форме хлорида AgCl. Согласно результатам СЭМ-ЭДС, хлорид серебра распределен на поверхности бентонита равномерно в виде частиц, имеющих размер порядка нескольких десятков микрометров. Подтверждены сорбционные способности модифицированного бентонита по отношению к иодид-ионам: равновесная степень сорбции иода составила 96%, сорбционное равновесие установилось в течение часа.

Таким образом, разработана методика нанесения на поверхность бентонита хлорида серебра и показано, что полученный модифицированный бентонит обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам. Включение разработанного материала в состав ИББ, позволит предотвратить миграцию радиоиода за пределы хранилищ РАО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-29-00607 «Разработка серебросодержащих сорбентов на основе бентонита для фиксации анионных форм радиоактивного иода в хранилищах радиоактивных отходов».

Kaufhold S. Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites. Clay Minerals. 2018. Volume 53. №. 4. С. 745 – 763.

Крупская В. В. Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2020. № 1 (10). С. 35 – 55.

Durrant C.B. Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite Science of the Total Environment. 2018. V. 610. С. 511 – 520.

Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И., Тимеркаев В.Б. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs. Перспективные материалы. 2010. № 8. С. 329 – 333.

Тюпина Е.А. Sazonov A.B, Sergeecheva Ya.V. et al. Application of Thermally Expanded Graphite for the Cementation of Cesium- and Tritium-Containing Waste Oils // Inorganic Materials: Applied Research. – 2016. – Volume. 7. № 2. – P. 196 – 203.

Pearce C., Cordova E., Garcia W. et al. Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes. *Science of The Total Environment*. 2020. Volume 716. 136167.

Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода. Сорбционные и хроматографические процессы. 2021. Том 21. № 1. С. 26 – 32.

Buzetzký D., Nagy N. M., Kónya J. Use of silver–bentonite in sorption of chloride and iodide ions. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2020. V. 326. №. 3. С. 1795 – 1804.

Mostafa M., Ramadan H. E., El-Amir M. A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2015. V. 150. С. 9 – 19.

Sohrabnezhad S., Rassa M., Dahanesari E. M. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2016. V. 163. С. 150 – 155.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu(II) ИЛИСТЫМИ ФРАКЦИЯМИ, ВЫДЕЛЕННЫМИ ИЗ АЛЛОВИАЛЬНО-ДЕРНОВО-ГЛЕЕВОЙ ПОЧВЫ

**М.И. Пятова¹, И.И. Толпешта¹, Н.Ю. Барсова¹,
Ю.Г. Изосимова¹, М.М. Карпунин¹**

Для создания прогнозных моделей распределения тяжелых металлов в ландшафте необходима исчерпывающая информация о закономерностях и механизмах их сорбции минеральными и органо-минеральными компонентами почв. Основная масса исследований в данной области посвящена механизмам сорбции тяжелых металлов на почве в целом либо на илистой фракции, выделенной из почв. В илистых фракциях почв содержится больше органического вещества и несиликатных соединений железа (в пересчете на единицу массы) по сравнению с почвами в целом. Поэтому оценка вклада глинистых минералов, органического вещества и несиликатных соединений железа в сорбцию металлов илистыми фракциями почв является актуальной задачей и позволяет уточнить механизмы взаимодействия с минеральными и органо-минеральными поверхностями.

Цель исследования: выявить закономерности сорбции ионов Cu(II) илистой фракцией, выделенной из горизонтов АВg и ВDg аллювиально-дерново-глеевой почвы до и после удаления из нее органического вещества и несиликатных соединений железа.

Исследовали илистую фракцию, выделенную из горизонтов АВg и ВDg дерново-глеевой почвы, отобранной в Центральном лесном природном биосферном заповеднике (ЦЛГПБЗ).

Органическое вещество из илистой фракции удаляли 10% H_2O_2 , а несиликатные соединения железа - реактивом Мера-Джексона. Сорбцию Cu(II) проводили из растворов нитрата меди на образцах ила в целом, после удаления из них органического вещества, после удаления несиликатных соединений железа и после последовательной обработки 10% H_2O_2 и реактивом Мера-Джексона. Все сорбционные эксперименты проводили в трехкратной повторности при соотношении илистая фракция:раствор = 1:3 на фоне электролита 0,01М NaClO_4 и значении рН=5.

Содержание С орг. определяли методом Тюрина с фотометрическим окончанием на спектрофотометре UNICO 1201, рН

¹ МГУ им. М. В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, pyatova_maria@mail.ru

определяли потенциометрически с использованием иономера SevenGo pro (METTLER TOLEDO). Концентрацию Cu определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110. Минералогический состав илистой фракции до и после удаления органического вещества и несиликатных соединений железа определяли с помощью рентген-дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku).

Установлено, что в илистой фракции, выделенной из горизонтов АВg и BDg, присутствуют иллит, каолинит, вермикулит, хлорит и смешанослойные иллит-вермикулит и хлорит-вермикулит.

В условиях проведенного эксперимента илистая фракция горизонтов АВg и BDg в целом сорбировала около 95% и 99% от внесенной меди соответственно. Изотермы сорбции илистой фракции данных горизонтов хорошо описываются уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра. После удаления органического вещества максимальное количество сорбированной меди в горизонте BDg уменьшилось на 54%. Удаление несиликатных соединений железа практически не повлияло на сорбционную способность илистой фракции обоих горизонтов. Последовательное удаление органического вещества и несиликатных соединений железа привело к уменьшению максимального количества сорбированной меди илистой фракцией горизонтов АВg и BDg на 20% и 12% соответственно. Из вышесказанного можно заключить, что основными компонентами в составе илистых фракций, сорбирующими Cu(II), являются глинистые минералы и органическое вещество.

Работа выполнена в рамках госзадания №121040800154-8 (тема «Роль органо-минеральных взаимодействий в цикле углерода и экологической устойчивости почв и сопредельных сред»).

ОСОБЕННОСТИ БИООБРАСТАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ В БИОГЕОХИМИЧЕСКОМ БАРЬЕРЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО

**Н.М. Попова¹, Г.Д. Артемьев¹, А.В. Сафонов¹,
А.В. Вишнякова², Ю.В. Литти¹**

Бассейны-хранилища радиоактивных отходов имеются на многих предприятиях ядерно-топливного цикла, работающих на стадиях получения урановой руды, ее переработки, металлургических комбинатах и предприятиях переработки отработанного ядерного топлива. Открытые хранилища, спроектированные в середине прошлого века, создают серьезные проблемы загрязнения близлежащих поверхностных и подземных вод как радионуклидами, так и растворимыми макрокомпонентами отходов (нитраты, сульфаты, ионы аммония, железа и др.) Глинистые материалы использовались для обеспечения безопасности хранилищ на этапе их создания в виде утрамбованного антифильтрационного барьера, однако со временем при воздействии агрессивных компонентов их защитные свойства были нарушены, что привело к загрязнению локальных участков подземных вод. В настоящее время одним из способов консервации хранилищ является создание глиняных инженерных барьеров по типу "стена в грунте" методом траншейной закладки или джет-закачки.

В условиях комплексного загрязнения развитие микробных процессов на глинистых материалах может привести формированию биогеохимического барьера, способствующему очистке подземных вод от соединений азота, серы, иммобилизации металлов в виде восстановленных нерастворимых сульфидно-железистых осадков. Комплексное загрязнение подземных вод окисленными и восстановленными соединениями азота является значительной проблемой, поскольку требует развития бактерий окислительной и восстановительной ветви цикла азота. По этой причине для активации естественной микрофлоры в подземных водах необходимо проводить ряд последовательных действий (аэрация, закачка органических веществ, фосфата и др.). Особый интерес для удаления окисленных и восстановленных форм азота вызывают анамокс-бактерии,

¹ ИФХЭ, missis_96@mail.ru

² Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва

осуществляющие процесс анаэробного окисления аммония нитритом, при этом для их активации не требуется добавка органических соединений.

Целью данной работы была оценка особенностей развития анаммокс бактерий на различных образцах глинистых материалов из различных месторождений перспективных для создания биогеохимического барьера в районе хранилищ РАО. В исследовании были использованы бентонитовые глины Динозаврового (Казахстан), Зырянского (Курганская область) и Березовского месторождения (Татарстан)) и каолиновые глины Кантатского (Красноярский край), Камалинского (Абакан, респ. Хакассия) и Компановского месторождения (Красноярский край)), а также речной глинистые материалы вспученный вермикулит и керамзит. Для биообрастания была использована биомасса накопительной культуры анаммокс-бактерий с преобладанием бактерии *Candidatus Jettenia Ecosi*.

В ходе эксперимента было обнаружено, что обрастание каолиновых глин происходит с большей эффективностью, чем бентонитовых несмотря на то, что у последних больше катионообменных элементов, необходимых для развития микроорганизмов. При моделировании состава барьерного материала, оптимального для биообрастания выявлена важная роль калиевого полевого шпата и вермикулита. Установлено, что высокое содержание монтмориллонита в материале приводит к снижению его обрастания, что, по нашему мнению, связано с аморфностью минерала при набухании и невозможностью формирования устойчивой структуры полисахаридного матрикса бактериальных пленок.

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТИ КОМПАКТИРОВАННЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И ВЛАЖНОСТИ

М.О. Рошин^{1,2}, О.В. Закусина¹, С.В. Закусин^{1,3}, И.А. Морозов¹

В Российской Федерации реализуется проект захоронения радиоактивных отходов в кристаллических массивах на Енисейском полигоне. Для решения этой задачи была разработана матричная схема подземных сооружений, представляющих собой глубокие многобарьерные технологические скважины, одним из компонентов которых является буферный слой, состоящий из глинистого материала.

Исследованы физико-механические свойства (прочность на одноосное сжатие) уплотненных глинистых материалов, а также сорбционные свойства (емкость катионного обмена). Целью исследования было выявление оптимальных показателей для обоснования выбора буферного материала.

В качестве объектов исследования были выбраны бентониты и каолины различных месторождений, а также искусственные смеси на их основе. Бентониты - месторождение 10 Хутор (Хакасия, Россия), месторождение Таганское (Казахстан), месторождение Зырянское (Курганская область, Россия); каолины - Кантатское месторождение (Красноярский край, Россия); промышленные смеси - "ПИК" (Вермикулит - 3%, Бентонит - 15%, Каолин - 82%), "СБМК-1" (Бентонит - 30%, Каолин - 70%), "СБМК-2" (Бентонит - 70%, Каолин - 30%).

Для определения минерального состава использовали рентгеноструктурный метод, позволяющий выявить наличие набухающих минералов смектитовой группы. Емкость катионного обмена исследуемых глинистых материалов оценивали методом адсорбции комплексов меди $[Cu(Trien)]^{2+}$. Компактированные материалы получали путём прессования порошка глины в форме до необходимой плотности с максимальным усилием 10 кН и размером конечных цилиндров 45x25 мм, после чего определяли прочность на

¹ ИГЕМ РАН, Москва, roshchin2m8@gmail.com

² Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе

³ Московский государственный университет имени Ломоносова

одноосное сжатие с помощью прибора ЛИГА «КЛ-0». Истинную влажность уплотненных образцов определяли после испытаний.

В результате работы установлено, что уплотненные глинистые материалы обладают достаточно высокой прочностью, сравнимой с «полускальными» грунтами, прочность на одноосное сжатие и оптимальная влажность уплотнения в основном зависят от содержания монтмориллонита. Глины, богатые монтмориллонитом (бентониты), являются предпочтительным материалом для изготовления уплотненных изделий для буфера из-за высокой адсорбционной способности и прочности.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ-КОМПОНЕНТАХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

**А.С. Семенкова¹, О.А. Ильина², С.В. Закусин^{4,3}, О.В. Закусина³,
Б.В. Покидько⁴, А.Ю. Романчук¹, С.Н. Калмыков¹**

Коэффициент распределения (Kd) радионуклидов на материалах инженерных барьеров безопасности (ИББ) является одним из ключевых параметров, определяющих их использование при создании пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Для обоснования выбора материала ИББ необходимы данные о их сорбционных способностях. В настоящее время большая часть реализуемых в мире стратегий захоронения радиоактивных отходов (РАО) включают использование бентонитовых глин в качестве материала буферного слоя в виде изделий из уплотненного материала или гранул и пеллет разной плотности что обусловлено уникальным набором характеристик – высокой набухаемостью и сорбционной емкостью, и в то же время крайне низкой фильтрующей способностью.

Российская практика создания инженерных барьеров при консервации пунктов размещения особых РАО и при эксплуатации ПЗРО включает использование глинистых смесей из нескольких компонентов. Как правило, в качестве компонентов выступают различные глинистые минералы, преимущественно смектиты, слюды, вермикулиты и каолинит.

В работе сопоставлены сорбционные свойства различных глинистых минералов и материалов на их основе по отношению к Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV, V, VI). Для определения минерального состава все образцы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции, определены величины удельной поверхности и проведены сорбционные эксперименты.

Показано, что высокое содержание набухающих фаз в составе смешанослойных минералов в барьерном материале будет способствовать высокой сорбционной способности по отношению к большинству исследованных радионуклидов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 20-73-00135), поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-29-12115 мк) и стипендии президента РФ (№ 4892.2021.2).

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, semenkova.radiochem@gmail.com

² ИБРАЭ РАН, Москва

³ ИГЕМ РАН, Москва

⁴ РТУ МИРЭА, Москва

**ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМООБРАБОТАННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ МЕЛИОРАЦИИ
ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННОЙ ПОЧВЫ**

**М.В. Слуковская^{1,2,3}, Т.К. Иванова^{1,2}, И.П. Кременецкая²,
И.А. Мосендз^{1,2}, И.П. Канарейкина³, Е.А. Красавцева^{1,4},
В.В. Максимова^{1,4}, А.И. Новиков²**

Слоистые минералы, такие как серпентин и вермикулит, обладают свойствами, позволяющими использовать материалы на их основе в качестве компонентов природоохранных технологий. Исследована возможность проведения работ по ремедиации почвы техногенной пустоши, образовавшейся вследствие длительного загрязнения территории выбросами медно-никелевого производства (г. Мончегорск, Мурманская обл.), с использованием термоактивированного вермикулита и отработанного реагента-осадителя на основе гранулированного серпентина, который является отходом после использования его в технологии очистки подотвальных вод от тяжелых металлов. Данные материалы обладают влагоудерживающими свойствами, высокой сорбционной активностью в отношении ряда металлов, развитой удельной поверхностью и доступностью в достаточных количествах.

Объектами исследования являлись смеси, состоящие из деградированного подзола (Ps), термовермикулита (Vt) и отработанного серпентинового сорбента (Ss) в разных соотношениях. Обожжённый вермикулит крупностью +1-2 мм был получен из вермикулитового концентрата Ковдорского месторождения путем обжига на модульно-спусковой печи при 500-550°C. Магнезиально-силикатный реагент получен из серпентинито-магнезита (Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская обл.; основной компонент - ортохризотил, в качестве примеси содержится магнезит) при прокаливании в лабораторной электрической вращающейся печи при 650-700°C. Полученный порошок гранулировали с использованием

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики, ФИЦ КНЦ РАН, г. Анапаты, m.slukovskaya@ksc.ru, tk.ivanova@ksc.ru, ia.mosendz@ksc.ru

² Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, ФИЦ КНЦ РАН, г. Анапаты, i.kremenetskaia@ksc.ru, a.novikov@ksc.ru

³ РУДН, Москва, innesochkaa@yandex.ru

⁴ Институт проблем промышленной экологии севера, ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Анапаты, e.krasavtseva@ksc.ru, v.maksimova@ksc.ru

турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ 020 (Иванова и др., 2016, 2018) и применяли для очистки концентрированных кислых растворов от ионов цветных металлов и железа (Кременецкая и др., 2021). Суспензии (Т:Ж 1:10) фильтровали после взаимодействия с дистиллированной водой в течение 7 суток, полученные растворы анализировали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE 9000. Гидрологические константы рассчитаны по кривой основной гидрофизической характеристики, полученной методом равновесного центрифугирования. Контактное фитотестирование почвосмесей проведено по протоколу ISO 11269-2, где в качестве тест-культур использовали овес посевной *Avena sativa* L. и клевер луговой *Trifolium pratense* L.

Значение рН водной вытяжки исходной почвы составляло 4.65. Добавление Vt в соотношении 1:3 через 7 суток увеличивало рН до 5.5, а при соотношении 1:2 и 1:1 рН становился нейтральным. Добавление к этой смеси Ss повышало рН до 8.4 при соотношении 1:5, 8.7 при 1:4, 8.8 - при 1:3. Термовермикулит более, чем на порядок увеличивал содержание водорастворимых K, Ca и Mg, которые являются необходимыми элементами питания и в 14.4 и 1.5 раза соответственно снижал содержание Cu и Ni – токсичных металлов. Добавление к системе Ss еще больше увеличивало концентрацию водорастворимой фракции Ca, Mg и K. Например, при доле Ss в смеси 33%, концентрация водорастворимого Mg была в 33-42 раза больше, чем в Ps. Содержание Mg было обратно пропорционально доле Vt в данных системах, что может быть связано с катионным обменом магния на Al^{3+} , Fe^{3+} и Ca^{2+} в межслоевом пространстве (Feng и др. 2020). Это, в частности, подтверждается существенным увеличением содержания водорастворимого Ca по мере увеличения доли Vt в смеси.

Добавление Vt и Ss также оказывало влияние на гидрофизические свойства почвосмесей. Полная влагоёмкость увеличивалась с 45 об.% до 70-100%, наименьшая влагоёмкость – с 28 до 40-67%, а влажность завядания – с 13 до 19-34% для смесей с соотношением Ss:Mix(Vt:Ps) от (1:5)(1:4) до (1:3)(1:1). Результаты фитотестирования показали, что добавление Vt и Ss к Ps в соотношении 1:4-1:3 снижало токсичность техногенно загрязненной почвы, что выражалось в увеличении длины надземных органов тест-культур более чем в 2 раза, а их массы – в 1.5 раза.

Результаты исследования показали эффективность внесения смеси материалов, полученных из вермикулита и серпентина, для улучшения гидрофизических и агрохимических характеристик техногенно загрязненной почвы, снижения её кислотности и токсичности, улучшения морфометрических показателей тест-культур. Использование материалов из слоистых глинистых минералов, полученных из отходов горнодобывающей промышленности, для ремедиации экстремально загрязненной и деградированной почвы позволяет повысить рентабельность технологий восстановления нарушенных территорий и способствует снижению объема накопленных отходов.

Исследование выполнено при поддержке фонда Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант № МК-2697.2021.1.5).

Иванова Т.К., Кременецкая И. П., Гуревич Б. И. Получение и технологические характеристики гранулированного магниально-силикатного реагента. Химическая технология. 2018. Т.9. № 1. с. 2-10.

Кременецкая И. П., Иванова Т.К., Гуревич Б. И., Новиков А.И., Семушин В.В. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магниально-силикатным реагентом. Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. 2021. Т. 24. № 1. с. 118-130.

Feng, J., Liu, M., Fu, L., Ma, S., Yang, J., Mo, W. and Su, X., Study on the influence mechanism of Mg²⁺ modification on vermiculite thermal expansion based on molecular dynamics simulation. *Ceramics International*, 2020, 46(5). с. 6413-6417.

ДЕСОРБЦИЯ Cs(I) Sr (II) ИЗ БЕНТОНИТОВ В УСЛОВИЯХ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

**И.И. Толпешта¹, Ю.Г. Изосимова¹, А.Г. Самбурский¹,
О.В. Закусина², С.В. Закусин^{1,2}, М.М. Карпухин¹**

Бентониты, используемые как изоляционный материал и в строительстве барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов должны удовлетворять определенным требованиям, таким как низкая водопроницаемость, высокая сорбционная способность по отношению к радионуклидам и т. д. Под влиянием поверхностных, грунтовых или пластовых вод разного химического состава сорбционные свойства бентонитов могут измениться. Для прогноза сорбции радионуклидов необходимо иметь представление о закономерностях и механизмах этого процесса в разных условиях среды.

В настоящей работе изучали закономерности десорбции нерадиоактивных Cs и Sr из месторождений Таганское, Зырянское, 10-й Хутор и Даш-Салахлинское из образцов бентонитов, предварительно насыщенных металлами из растворов нитратов Cs и Sr с pH 3 и pH 10. Десорбцию проводили последовательной обработкой образцов дистиллированной водой, 1 М NH₄Cl, 1 М CH₃COONH₄, 1М и 6М HCl. Считается, что прочность связи металлов с бентонитами возрастает в ряду: H₂O < 1 М NH₄Cl < 1 М CH₃COONH₄ < 1М HCl < 6М HCl.

Установили, что в условиях проведенных экспериментов из бентонитов, обработанных нитратами Cs и Sr с pH 3 в результате последовательного выщелачивания, извлекается меньше Cs и Sr по сравнению с бентонитами, обработанными растворами этих солей с pH 10. Указанная закономерность в большей степени выражена для Cs, чем для стронция. Доля извлекаемых последовательными вытяжками Cs и Sr уменьшается с ростом исходной концентрации растворов (рис. 1). Наибольшее количество Cs и Sr выщелачивается в раствор хлористого аммония, по сравнению с другими экстрагентами.

¹ МГУ имени М. В., Ломоносова, Москва, itolp@soil.msu.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

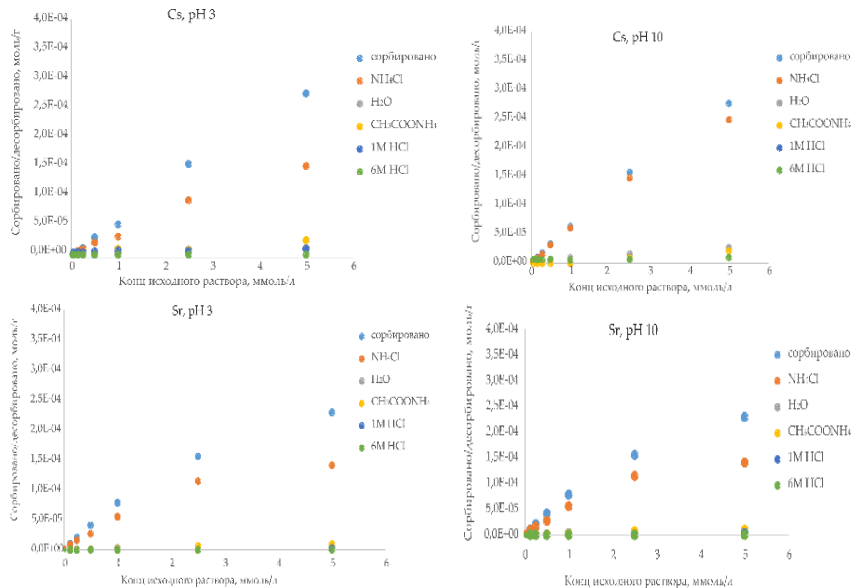


Рис. 1. Количество сорбированного и десорбированного Cs и Sr из бентонита месторождения 10-й Хутор при разных значениях pH

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что прочность закрепления Cs и Sr бентонитами увеличивается в кислых условиях и уменьшается в щелочных. Возможно, что в щелочных условиях, которые создавались добавлением в систему гидроксида натрия, ион Na⁺ конкурирует за сорбционные места с Sr (II) и особенно с Cs(I).

В кислых условиях прочность закрепления Cs убывает в ряду бентонитов из месторождений: Даш-Салахлинское > 10-й Хутор > Зырянское ≈ Таганское.

В щелочных условиях Cs наиболее прочно закрепляется на бентоните из Даш-Салахлинского месторождения и в меньшей степени удерживается бентонитами из месторождений 10-й Хутор и Зырянское. В щелочных условиях наименее прочно Sr закрепляется на бентоните Таганского месторождения.

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ БУРЯТИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

С.Ц. Ханхасаева¹, С.В. Бадмаева¹

Тяжелые металлы и синтетические красители относятся к широко распространенным загрязнителям природных водных объектов. Ионы тяжелых металлов в больших количествах содержатся в промышленных водах горнодобывающих, металлургических и металлообрабатывающих предприятий, а также тепловых электростанций. Красители широко используются в таких отраслях промышленности как текстильная, кожевенная, химическая, целлюлозно-бумажная, полиграфическая, косметическая, и т. д. Одним из эффективных методов очистки сточных вод является адсорбционный метод, который характеризуется простотой реализации и высокой степенью очистки при оптимальном подборе сорбентов. Применение природных дешевых материалов таких как цеолиты, глины, торф, отходы различных производств приводит к удешевлению процесса очистки воды. Использование природных глин в качестве сорбентов обусловлено их развитой удельной поверхностью, высокой способностью к сорбции катионов и полярных органических молекул, а также их доступностью, низкой стоимостью и экологической безопасностью. Для разработки технологий очистки сточных вод с применением глин необходимы знания о закономерностях протекания адсорбции, которые зависят от структуры, состава и сорбционной емкости глин, а также от физико-химических условий осуществления адсорбции. В работе представлены результаты исследования адсорбционных свойств глин месторождений Республики Бурятия и по отношению к ионам тяжелых металлов (меди и железа), и основному красителю «Кристаллический фиолетовый» (КФ).

Установлено, что природная глина является эффективным сорбентом ионов меди, железа и основного красителя КФ из водных растворов (Ханхасаева и др., 2018; Badmaeva et al, 2019). Основными параметрами, влияющими на адсорбцию красителя КФ и ионов металлов на глине, являются загрузка глины, концентрации сорбатов, а также температура проведения адсорбции. Установлены закономерности влияния данных параметров на адсорбцию красителя

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, sbadm@mail.ru

и катионов металлов. Изотермы адсорбции красителя и ионов Fe^{3+} и Cu^{2+} подчиняются уравнению изотермы Ленгмюра. Кинетические закономерности адсорбции изучаемых сорбатов на глине согласуются с моделью псевдо-второго порядка, характерной для хемосорбции. Результаты испытаний глины в процессе очистки штольневых вод от ионов железа и меди свидетельствуют о возможности эффективного использования изучаемой глины для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0273-2021-0006).

Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Бадмаева С.В., Бардамова А.Л. Адсорбция триарилметанового красителя на Са-монтмориллоните: Равновесие, кинетика и термодинамика. Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, с. 472-478.

Badmaeva S.V., Khankhasaeva S.Ts., Dashinamzhilova E.Ts. Experimental simulation of sorption processes of heavy metals on natural clay minerals. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. 272, 032081.

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СМЕКТИТА ЗЫРЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Э.Г. Хачатрян¹, С.В. Закусин^{2,3}, В.В. Крупская^{2,3}, И.Р. Тонян³,
А.С. Семенкова³, Б.В. Покидько¹

Бентонитовые глины и композиции на их основе в настоящее время широко исследуются на предмет использования в качестве барьерных материалов для захоронения радиоактивных отходов. Основная функция подобного материала – способность к адсорбции радионуклидов, представляющих опасность для окружающей среды.

Основными, компонентами глин, обладающими способностью к ионному обмену и адсорбции катионов, являются слоистые силикаты класса смектитов, чаще всего – минералы группы монтмориллонита, содержащие активные центры различных типов на поверхности.

Наибольший вклад в адсорбцию вносит базальная поверхность минералов (порядка 90% от общей площади поверхности, (рис. 1)), несущая перманентный отрицательный заряд вследствие наличия изоморфных замещений в кристаллической решетке смектитов.

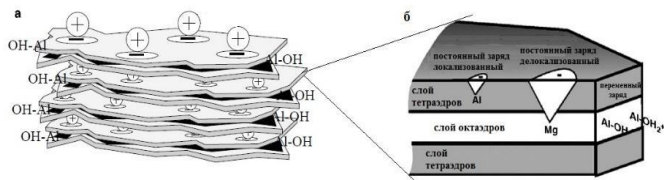


Рис. 1. а - Поверхность смектитов (Kaufhold, 2018), б - тетраэдрический и октаэдрический заряд (Kaufhold. 2006)

В случае адсорбции катионов с низкой электроотрицательностью, что означает низкую склонность к гидролизу и конденсации, таких как Cs^+ и Sr^{2+} , боковые рН-зависимые заряды играют достаточно слабую роль в адсорбции, которая происходит на активных центрах базальной поверхности. При этом активные центры, возникающие благодаря перманентному заряду, различаются по активности по двум основным причинам:

¹ РТУ МИРЭА, pokidko2000@mail.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

³ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

1 - различие в плотности заряда и распределении плотности заряда по базальной поверхности, которая выражается в количестве заряда, отнесенном к площади грани ab элементарного кристалл ($\text{Кл}/\text{м}^2$) либо в количестве заряда (в единицах заряда электрона, e), отнесенном к структурной формуле смектита ($e-/FU$).

2 - различие в локализации заряда: для минерала могут быть характерны замещения как в октаэдрической части кристаллической решетки (например, замена Al на Mg , $Fe(II)$), так и в тетраэдрическом слое (замена Si на Al , $Fe(III)$).

Формульная единица, получаемая путем проведения валового элементного анализа методом рентгено-флюоресцентного анализа (РФА), позволяет получить информацию о средней плотности заряда, а также о распределении заряда по тетраэдрическим и октаэдрическим слоям кристаллической решетки. Для классического монтмориллонита половина структурной формулы (half of structural unite (HSU) может быть выражена как $Na_{0,33}[(Al_{1,67}Mg_{0,33}Si_4O_{10}(OH)_2]$ и показывает, что для монтмориллонита характерны замещения в октаэдрическом слое, а средняя плотность заряда составляет $0,33 e-/HSU$. Средняя плотность заряда связана с величиной КОЕ (полученной без вклада переменного заряда) уравнением (1). Еще одним экспериментальным методом оценки плотности заряда является алкиламмонийный метод, использованный в настоящей работе.

$$КОЕ = \frac{100000 \cdot \bar{\xi}}{M_{SU}} \quad (1)$$

В качестве основного объекта в работе была исследована тонкодисперсная фракция бентонита Зыряновского месторождения (п. 103, глинопорошок для буровых растворов, неактивированный, ООО «Компания Бентонит»), полученная путем очистки и перевода образцов в монокатионные формы (Li^+ , Na^+) по лабораторной технологии и содержащая, по данным рентгено-фазового анализа, не менее 90% смектита.

Для нейтрализации заряда октаэдрического слоя была проведена термообработка Li^+ -формы тонкодисперсной фракции. Плотность и распределение заряда в Na^+ -форме и термомообработанной Li^+ -форме смектитов оценивались при помощи различных методик - путем расчета формульных единиц, алкиламмонийным методом и путем определения КОЕ различных форм методом Cu-trien.

Для оценки влияния природы активных центров были получены данные по адсорбции и десорбции катионов Cs⁺ на образцах смектитов с исходной (естественной) и пониженной плотностью заряда.

Работа выполнена в рамках Инициативной темы №144-итхт.

Kaufhold S., Kaufhold A., Dohrmann R. Comparison of the critical coagulation concentration of allophan and smectites, Colloids and Interfaces. 2018. V.2, N.12, pp.1-14.

Kaufhold S., Comparison of methods for the determination of layer charge density of montmorillonites. Applied Clay Science. 2006, V.34, pp.14-21.

СПИСОК ЧЛЕНОВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации	
Председатели организационного комитета						
1	Крупская	Виктория	Валерьевна	Москва	krupskaya@ruclay.com	ИГЕМ РАН
Заместители председателей организационного комитета						
2	Закусина	Ольга	Валерьевна	Москва	o.zakusina@yandex.ru	ИГЕМ РАН
3	Зайцева	Татьяна	Сергеевна	Санкт-Петербург	z-t-s@mail.ru	ИГГД РАН
Состав организационного комитета						
4	Асеев	Станислав	Александрович	Москва	wnaidalox992@gmail.com	НИУ ВШЭ
5	Белоусов	Петр	Евгеньевич	Москва	pitbl@mail.ru	ИГЕМ РАН
6	Закусин	Сергей	Вячеславович	Москва	zakusinsergey@gmail.com	ИГЕМ РАН
7	Королева	Татьяна	Александровна	Москва	tanakoro@yandex.ru	ИГЕМ РАН
8	Морозов	Иван	Аркадьевич	Москва	ivan.morozov@yandex.ru	ИГЕМ РАН
9	Рощин	Марат	Олегович	Москва	roshchin2m8@gmail.com	РГГРУ МГРИ
10	Шашкин	Владимир	Павлович	Москва	wawvblk@gmail.com	НИУ ВШЭ

ЛЕКТОРЫ И ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
1	Вознесенский	Евгений	Арнольдович	Москва	eugene@geoenv.ru	ИГЭ РАН
2	Дриц	Виктор	Анатольевич	Москва	victor.drits@mail.ru	ГИН РАН
3	Зайцева	Татьяна	Сергеевна	Санкт-Петербург	z-t-s@mail.ru	ИГГД РАН
4	Звягина	Белла	Берковна	Москва	bzviagina@gmail.com	ГИН РАН
5	Ивановская	Татьяна	Андреевна	Москва	ivanovskayatata@mail.ru	ГИН РАН
6	Королев	Владимир	Александрович	Москва	va-korolev@bk.ru	МГУ
7	Новикова	Людмила	Анатольевна	Воронеж	yonk@mail.ru	ВГЛТУ
8	Покидько	Борис	Владимирович	Москва	pokidko2000@mail.ru	РТУ МИРЭА
9	Рудмин	Максим	Андреевич	Томск	rudminma@gmail.com	НИ ТПУ
10	Сахаров	Борис	Александрович	Москва	sakharovba@gmail.com	ГИН РАН
11	Ситдикова	Ляля	Мирсалиховна	Казань	sitdikova8432@mail.ru	ИГиНГТ К(П)ФУ
12	Толпешта	Инна	Игоревна	Москва	sokolt651@mail.ru	МГУ
13	Тюпина	Екатерина	Александровна	Москва	tk1972@mail.ru	РХТУ
14	Уткин	Сергей	Сергеевич	Москва	uss@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
15	Шалдыбин	Михаил	Викторович	Томск	shaldybinmv@yandex.ru	ТомскНИПИнефть

СПИСОК ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ УЧАСТНИКОВ

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
1	Абрамова	Елена	Сергеевна	Москва	gorchicta246@mail.ru	ИФХЭ РАН
2	Агаханова	Виталия	Аталиевна	Апрелевка	vitaliya.agahanova@mail.ru	Апрелевское Отделение ВНИГНИ
3	Аксенов	Сергей	Михайлович	Апатиты	aks.crys@gmail.com	ФИЦ
4	Алванян	Карине	Антоновна	Пермь	karishuta@yandex.ru	ПГНИУ
5	Аликина	Юлия	Александровна	Санкт-Петербург	morozowa_u_a@mail.ru	ИХС РАН
6	Антоновская	Татьяна	Владимировна	Ухта	tat-atv@yandex.ru	-
7	Анюхина	Анна	Викторовна	Пермь	anuhina.com@gmail.com	ПНИПУ
8	Артемьев	Григорий	Денисович	Москва	artemyev56@gmail.com	ИФХЭ РАН
9	Бадмаева	Саяна	Васильевна	Улан-Удэ	sbadm@mail.ru	ФГБУН БИП СО РАН
10	Бейбит	Лаура	Жаксылыккызы	Москва	beibit.laura7@mail.ru	Компания Бентонит
11	Беленко	Евгений	Владимирович	Москва	-	ООО «Сервисный Центр СБМ»
12	Богуславский	Михаил	Александрович	Москва	mboguslavskiy@yandex.ru	МГУ
13	Болдырев	Кирилл	Александрович	Москва	kaboldyrev@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
14	Бомчук	Анастасия	Юрьевна	Москва	bomchuk.a@gmail.com	ИФХЭ РАН
15	Бракоренко	Наталья	Николаевна	Томск	brakorenko@tpu.ru	НИ ТПУ
16	Бубнова	Марина	Викторовна	Пермь	marina_bubnova_2013@mail.ru	ГИ УрО РАН
17	Бутенко	Элеонора	Олеговна	Пермь	butenkoeo@rambler.ru	ГВУЗ "ПГТУ"

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
18	Варламов	Евгений	Борисович	Москва	evgheni968@rambler.ru	Почвенный институт
19	Ветюгов	Даниил	Александрович	Москва	vetug7@gmail.com	Компания Бентонит
20	Воеводин	Леонид	Иванович	Москва	voevodin@bentonit.ru	КБ
21	Вокин	Руслан	Дмитриевич	Тюмень	rvokin@slb.com	Шлюмберже
22	Волокитин	Святослав	Олегович	Москва	svyatoslavvolokitin@gmail.com	МГУ
23	Воробьева	Анастасия	Антоновна	Москва	vorobyova_96@list.ru	МГУ
24	Вторушина	Элла	Александровна	Ханты-Мансийск	maximandella@mail.ru	АУ "НАЦ РН им. В.И. Шпильмана"
25	Герасименко	Николай	Николаевич	Москва	gerasimenco@e-globaledge.ru	Е-Globaledge
26	Глушак	Артём	Андреевич	Москва	aaglushak@edu.hse.ru	НИУ ВШЭ
27	Гордеев	Александр	Сергеевич	Казань	drgor@mail.ru	КФУ
28	Градов	Олег	Валерьевич	Москва	o.v.gradov@gmail.com	ФИЦ ХФ РАН
29	Грачева	Александра	Владимировна	Апрелевка	sashagav@mail.ru	ВНИГНИ
30	Гребенников	Андрей	Григорьевич	Москва	grebennikov@bentonit.ru	Компания Бентонит
31	Грушичев	Антон	Геннадьевич	Тверь	tvergph@tgph.ru	НПЦ Тверьгеофизика
32	Гурова	Ирина	Анатолевна	Москва	gurovairene@gmail.com	МГУ
33	Гуртовая	Ирина	Борисовна	Москва	gurtovaya@e-globaledge.ru	Е-Globaledge
34	Гуторова	Виктория	Витальевна	Москва	vika@gutorova.ru	МГУ
35	Данилин	Игорь	Вячеславович	Москва	danilin.i@mail.ru	МГУ
36	Дара	Ольга	Марковна	Москва	olgadara@mail.ru	ИО РАН

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
37	Ермолинский	Андрей	Борисович	Москва	andrermolinskiy@mail.ru	МГУ
38	Жаркова	Виктория	Олеговна	Москва	v.zarkova11@gmail.com	ИФХЭ РАН
39	Залуцкий	Александр	Альбертович	Ярославль	zalutskii@mail.ru	ЯГТУ
40	Златоусова	Ольга	Юрьевна	Москва	o.zlatoustova@technoinfo.ru	ООО Техноинфо
41	Иванова	Татьяна	Константиновна	Апатиты	tk.ivanova@ksc.ru	ФИЦ КНЦ РАН
42	Изосимова	Юлия	Геннадьевна	Москва	izosimova.julya@yandex.ru	МГУ
43	Исаева	Галина	Андреевна	Пермь	Galina.Isaeva@pnn.lukoil.com	ПермНИПИнефть
44	Каганова	Александра	Евгеньевна	Москва	a.e.kaganova@gmail.com	Почвенный институт
45	Кадакина	Алена	Валерьевна	Москва	alyonakad50@gmail.com	МГУ
46	Калыкова	Гулзада	Сатывалдыевна	Кыргызстан	kalykova-g@list.ru	НИМСИ
47	Канаки	Алексей	Владимирович	Томск	KanakiAV@tomsknipi.ru	АО «ТомскНИПИнефть»
48	Карелина	Надежда	Дмитриевна	Москва	karelina-98@list.ru	ИГЕМ РАН
49	Каспржицкий	Антон	Сергеевич	Ростов-на-Дону	akasprzhitsky@yandex.ru	ФГБОУ ВО РГУПС
50	Ким	Ксения	Борисовна	Воронеж	kmkseniya@yandex.ru	ФГБОУ ВО "ВГУИТ"
51	Кириленко	Александр	Сергеевич	Москва	alexkirilenkework@gmail.com	ООО "ПВП "СНК"
52	Ковалева	Ксения	Олеговна	Самара	kovaleva.bur@mail.ru	ФГБОУ ВО "СамГТУ"
53	Коваленко	Ольга	Николаевна	Новосибирск	oven@catalysis.ru	ИК СО РАН
54	Козлов	Павел	Павлович	Москва	kozlovpavel96@gmail.com	РХТУ
55	Кондратьева	Лидия	Владимировна	Москва	lidaaa1103@gmail.com	МГУ

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
56	Коршунов	Дмитрий	Михайлович	Москва	dmit0korsh@gmail.com	ГИН РАН
57	Котельников	Никита	Александрович	Москва	kotelnikov98@yandex.ru	МГУ
58	Кошелева	Дарья	Дмитриевна	Москва	koshadasheleva@gmail.com	МГУ
59	Крот	Анна	Дмитриевна	Москва	Anna.d.krot@gmail.com	МГУ
60	Кузьмина	Елена	Сергеевна	Ханты-Мансийск	KuzminaES@nacrn.hmao.ru	АУ "НАЦ РН им В.И. Шпильмана"
61	Кязумов	Махмуд	Гашим	Баку	elmira@physics.ab.az	ИФ НАНА
62	Лазоренко	Георгий	Иванович	Ростов-на-Дону	glazorenko@yandex.ru	ФГБОУ ВО РГУПС
63	Лехов	Владимир	Алексеевич	Москва	v.lekhov@gmail.com	МГУ
64	Лукоянов	Иван	Андреевич	Новосибирск	lukoyanov@catalysis.ru	ИК СО РАН
65	Макаров	Алексей	Владиславович	Москва	ya.alexmakar@yandex.ru	ИФХЭ РАН
66	Маковская	Наталья	Александровна	Минск	ferapontova@tut.by	ОИЭЯИ-Сосны
67	Мальцева	Анна	Алексеевна	Москва	maltseva@e-globaledge.ru	АК И-Глобалэдж
68	Маннапова	Ляйсан	Минисовна	Казань	liaisan.mannapova@yandex.ru	ФГАОУ ВО КФУ
69	Мартыненко	Ирина	Владимировна	Томск	martynenko@tpu.ru	ТПУ
70	Марьинских	Светлана	Георгиевна	Москва	lazareva_sg@mail.ru	Компания Бентонит
71	Масленникова	Татьяна	Ивановна	Москва	tan.maslennikova@yandex.ru	МГУ
72	Меренкова	Софья	Ивановна	Москва	koshelevasof@mail.ru	МГУ
73	Микляева	Елизавета	Петровна	Москва	yxenon@yandex.ru	ФГБУ ВНИГНИ
74	Михалкина	Ольга	Геннадьевна	Москва	Likana2004@mail.ru	Газпром ВНИИГАЗ

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации	
75	Мороз	Татьяна	Николаевна	Новосибирск	moroz@igm.nsc.ru	ИГМ СО РАН
76	Мусаэлян	Роман	Эдуардович	Москва	romaniero1@gmail.com	Почвенный институт
77	Мосендз	Ирина	Александровна	Апатиты	ia.mosendz@ksc.ru	ФИЦ КНЦ РАН
78	Муфтахов	Вячеслав	Ахсанович	Апрелевка	v.muftahov@vnigni.ru	ВНИГНИ
79	Нарышкина	Ольга	Анатолевна	Москва	naryshkina@bentonit.ru	Компания Бентонит
80	Новиков	Вячеслав	Сергеевич	Санкт-Петербург	snovikov50@icloud.com	СПбГУ
81	Новикова	Людмила	Анатолевна	Воронеж	yonk@mail.ru	ВЛГТУ
82	Новикова	Юлия	Евгеньевна	Екатеринбург	htko@yandex.ru	УрФУ
83	Новоселов	Андрей	Андреевич	Тюмень	mr.andreygeo@mail.ru	ТюмГУ
84	Павлова	Ирина	Аркадьевна	Екатеринбург	i.a.pavlova@urfu.ru	УрФУ
85	Перечнев	Роман	Викторович	Ханты-Мансийск	roma_perechnev@mail.ru	АУ "НАЦ РН им. В.И.Шпильмана"
86	Подковыров	Виктор	Николаевич	Санкт-Петербург	viktorpodk@gmail.com	ИГГД РАН
87	Позднякова	Виктория	Ильинична	Москва	viktoriya3579@mail.ru	МГУ им М.В. Ломоносова
88	Попова	Надежда	Михайловна	Москва	missis_96@mail.ru	ИФХЭ РАН
89	Проскурин	Денис	Владимирович	Москва	proskurindv@mail.ru	Компания Бентонит
90	Прядко	Артем	Викторович	Москва	pryadko-a1557@yandex.ru	РХТУ
91	Пустыльников	Валентина	Вениаминовна	Апрелевка	v.muftahov@vnigni.ru	ВНИГНИ
92	Пучков	Александр	Владимирович	Москва	puchkov@e-globaledge.ru	АК «И-Глобалэдж Корпорейшн»

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
93	Пятова	Мария	Игоревна	Москва	pyatova_maria@mail.ru	МГУ
94	Рубан	Алексей	Сергеевич	Томск	ruban@tpu.ru	ТПУ
95	Рязанова	Елена	Ивановна	Москва	er@pvp-snk.ru	ООО "ПВП СНК"
96	Сёмин	Павел	Викторович	Москва	semin@bentonit.ru	ГКБ
97	Сафарова	Елисавета	Александровна	Москва	safarovaelisaveta@gmail.com	ИПНГ РАН
98	Сафонов	Алексей	Владимирович	Москва	alexeysafonof@gmail.com	ИФХЭ РАН
99	Секерина	Лия	Александровна	Москва	aval22@yandex.ru	ИТХТ, РТУ МИРЭА
100	Семенкова	Анна	Сергеевна	Москва	semenkova.radiochem@gmail.com	МГУ
101	Сергеева	Анастасия	Валерьевна	Петропавловск-Камчатский	anastavalers@gmail.com	ИВиС ДВО РАН
102	Сидорова	Елена	Юрьевна	Казань	lena353@list.ru	ИГиНГТ К(П)ФУ
103	Симакова	Юлия	Станиславовна	Сыктывкар	yulia5-07@mail.ru	ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
104	Слуковская	Марина	Вячеславовна	Апатиты	slukovskaya.mv@gmail.com	ФИЦ КНЦ РАН
105	Смирнов	Павел	Витальевич	Тюмень	geolog.08@mail.ru	ТюмГУ
106	Смольский	Егор	Юрьевич	Москва	egorsmolksky@gmail.com	МГУ
107	Соболев	Денис	Андреевич	Москва	sobolev@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
108	Соктоев	Булат	Ринчинович	Томск	bulatsoktoev@tpu.ru	ТПУ
109	Солотчин	Павел	Анатолевич	Новосибирск	paul@igm.nsc.ru	ИГМ СО РАН
110	Софинская	Оксана	Александровна	Казань	ushik2001@mail.ru	КПФУ
111	Тарарушкин	Евгений	Викторович	Москва	etararushkin@hse.ru	НИУ ВШЭ

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
112	Тонян	Ирина	Рубеновна	Москва	iton612@yandex.ru	МГУ
113	Тропников	Евгений	Михайлович	Сыктывкар	tropnikov.83@mail.ru	ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
114	Турьшев	Владислав	Владимирович	Сыктывкар	vlados.turyshhev97@yandex.ru	-
115	Уайт	Виктория	Андреевна	Москва	Viktoria.White@skoltech.ru	Сколтех
116	Усманов	Рустем	Маратович	Казань	almightyhero@mail.ru	КПФУ
117	Ухинова	Марина	Владимировна	Улан-Удэ	ukhinova98@mail.ru	БИП СО РАН
118	Фастов	Сергей	Анатольевич	Москва	zmtpp@mail.ru	ООО «МТиНМ»
119	Федоров	Максим	Вячеславович	Пермь	fedorovmaxim5035@gmail.com	ПГНИУ
120	Хайрулина	Лариса	Александровна	Уфа	artyhemix@mail.ru	БашГУ
121	Ханин	Дмитрий	Александрович	Черноголовка	mamontenok49@yandex.ru	ИЭМ РАН
122	Ханхасаева	Сэсэгма	Цыреторовна	Улан-Удэ	shan@binm.ru	БИП СО РАН
123	Хачатрян	Эвелина	Григорьевна	Москва	eveline.wolf12@gmail.com	РТУ МИРЭА
124	Хохлов	Сергей	Федорович	Москва	khohlov2000@mail.ru	Почвенный институт
125	Чупаленков	Никита	Михайлович	Москва	chupalenkovnm@gmail.com	ФГБУ "ВИМС"
126	Шаповалова	Марина	Валериевна	Владивосток	astakhov@poi.dvo.ru	ТОИ ДВО РАН
127	Шибина	Татьяна	Дмитриевна	Санкт-Петербург	shibina-tatyana@mail.ru	ВНИИОкеангеология
128	Яковлева	Ольга	Викторовна	Москва	olyaffgg@mail.ru	МГУ
129	Яковлева	Ольга	Владимировна	Екатеринбург	o.v.iakovleva@urfu.ru	УрФУ

Группа компаний Бентонит объединяет российские и зарубежные предприятия по добыче, переработке бентонитовой глины и производству продукции на ее основе.



Сырьевую базу составляют пять месторождений бентонита с суммарными запасами около 140 млн т:

- ➔ три лучших месторождения России: Зырянское, 10-й Хутор и Карасукское;
- ➔ Даш-Салахлинское месторождение (Азербайджан) – одно из самых качественных природно-натриевых месторождений бентонита в мире;
- ➔ Таганское месторождение (Казахстан), где добывают глину с содержанием монтмориллонита до 97%.

В атомной отрасли бентонит используют при создании инженерных барьеров безопасности благодаря низкой гидравлической проводимости, гарантированным самогерметизирующимся свойствам, уменьшению некапиллярной пористости, ограничению микробной деятельности, обеспечению требуемого положения контейнера с РАО.



Компания Бентонит видит своей главной миссией полное удовлетворение и предвосхищение потребностей клиентов в качественной, экологически чистой, инновационной и соответствующей мировым стандартам продукции на основе бентонита.

ООО «Компания Бентонит»

125009 Москва, ул. Тверская, 12, стр. 1, офис 24

Телефоны: +7 495 626 51 49

E-mail: info@bentonit.ru

АНАЛИТИЧЕСКОЕ, ЛАБОРАТОРНОЕ, ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Анализ поверхности

- Электронная микроскопия
- Вторичная ионная масс-спектрометрия
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
- Рассеяние медленных ионов
- Цифровая оптическая микроскопия

Исследование структуры и химического состава

- Системы монокристаллической дифрактометрии
- Мало- и широкоугольное рассеяние
- Оптическая спектроскопия

Биология и биотехнология

- Структура клеток и тканей
- Структура взаимодействия молекул
- Физиология клеток
- Селекция клеточных структур

Микро- и наноэлектроника

- Электронная литография
- CVP и PVD технологии
- Ионная имплантация

Геология и петрофизика

- Автоматизированный минералогический анализ
- Цифровой Анализ Керна
- Портативные анализаторы элементного состава
- Экспресс-анализаторы керна

Технологическое оборудование

- Криогенная техника
- Термообработка
- Промышленные печи

Компания «Техноинфо» предлагает широкий спектр уникального оборудования для решения задач во многих областях науки. Будучи официальным представителем ведущих мировых производителей, «Техноинфо» также обеспечивает гарантийное и постгарантийное обслуживание установленных систем, обучение персонала и методическую поддержку пользователей.

Все сотрудники компании имеют профильное образование в своей области, поэтому мы подбираем наиболее подходящее решение в зависимости от потребностей пользователя. Большинство систем производится по индивидуальному заказу с учётом пожеланий клиента.

К нашим ключевым партнёрам относятся компании: FE Company, Rigaku Oxford Diffraction, Applied Photophysics, Molecular Devices, onTOF, Kratos, Keyence, Olympus, Xenocs, и другие.

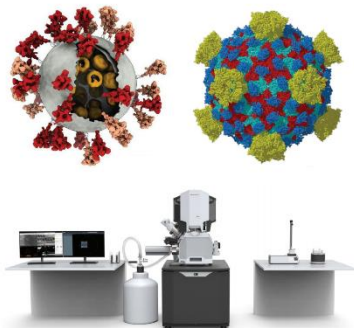


СКАНИРУЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

- Axia
- Prisma
- Quattro
- Apreo
- VolumeScope

ПРОСВЕЧИВАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ МИКРОСКОПЫ

- Talos L120C / Talos F200
- Glacios
- Tundra
- Spectra
- Krios



ДВУЛУЧЕВЫЕ СИСТЕМЫ

- Scios 2
- Aquilos 2
- Helios 5
- Helios Hydra
- Helios Laser FIB/Plasma FIB



Компания Техноинфо ЛТД

- ✓ Многопрофильная компания, основанная в 1999 году
- ✓ Собственная сервисная служба
- ✓ Гибкая стратегия для предоставления сервисных контрактов и поддержания работоспособности оборудования в пост-гарантийный период
- ✓ Постоянная сервисная и методическая онлайн-поддержка пользователей
- ✓ Организация школ и семинаров для обучения специалистов и привлечения заказов для аналитических лабораторий

www.technoinfo.ru



Анализаторы Vanta для геохимического анализа

Лабораторные исследования в геологоразведке не заменит ни одно устройство. Но портативные анализаторы химического состава руды способны в 2-3 раза сократить время каждой стадии разведки. Они помогут уменьшить затраты на ГРП, дадут возможность избежать ошибок с бурением пустых пород и ускорить процесс принятия решения по остановке скважины.



Задачи, которые решают переносные спектрометры геохимического анализа:

- Поисково-оценочные работы в геологоразведке и контроль качества руд и горных пород.
 - Мониторинг состояния окружающей среды после закрытия рудника.
 - Быстрое определение содержаний в почве, буровом шламе и керне с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.
 - Отбор наиболее представительных проб для длительных, но максимально точных лабораторных исследований.
 - Составление эффективных планов работ по бурению за счет анализа проб грунта и руды на месте.
- Создание моделей месторождений с малым уровнем разубоживания и значительно увеличенным коэффициентом извлечения полезных компонентов.
 - Картирование геологических зон и ее особенностей. Идентификация уровня эрозийного среза. Определение зон вторичных изменений.
 - Построение ореолов рассеяния с использованием портативных спектрометров геохимического анализа для литогеохимии.

Больше информации:

<https://www.youtube.com/channel/UCe8FaK3ycERhAdE849UjxmA>

Официальный дистрибьютор OLYMPUS – ООО «ПВП «СНК», www.pvp-snk.ru, 8(800)777-07-04, 8(495)640-57-74

Представительство в Республике Казахстан – ТОО «ПВП «СНК», info@pvp-snk.kz, +7 (727) 339-49-60



Профиль компании



Компания «Resistente Metallo» (Москва) – российский разработчик и производитель современных технологий и продуктов мирового уровня.

Основным направлением нашей деятельности являются разработка и производство материалов для подготовки поверхности металла и пластика, продуктов для коагуляции ЛКП, материалов для очистки сточных вод для различных областей промышленности.

Одним из наших важнейших преимуществ является то, что мы разрабатываем так называемые «tailor-made» химические процессы, индивидуально настроенные под оборудование каждого клиента, а также при необходимости осуществляем сопровождение в процессе производства. Такой подход придает большую технологичность, что в итоге дает более стабильное и высокое качество конечного продукта.

Мы располагаем собственной лабораторией, расположенной в одном из старейших НИИ, которая позволяет оперативно проводить все необходимые исследования и индивидуальную тонкую настройку процессов перед запуском на оборудовании заказчика.

Компания ведет собственные разработки в области процессов для подготовки поверхности, коагуляции ЛКП и обработки сточных вод для автомобильной промышленности и производства автомобильных компонентов. Также, с целью расширения возможностей компании на рынке России, «Resistente Metallo» были заключены лицензионные соглашения со многими отраслевыми европейскими компаниями для совместного инжиниринга химических процессов и технологий для металлургических производств, порошковой окраски и общей промышленности.

Научное издание

**Глины и глинистые минералы – 2022:
VII РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM» И V РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ», ПОСВЯЩЕННЫЕ
100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ Б.Б. ЗВЯГИНА.
МОСКВА, 18-22 АПРЕЛЯ 2022 Г. МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ.**

Российская группа по глинам и глинистым минералам;
Коллектив авторов

www.argillas.ru; www.ruclay.com

Глины и глинистые минералы - 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium» и V Российское Совецание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ», посвященные 100-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. Москва, 18-22 апреля 2022 г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2022. 310 с.

Редакция и дизайн издания: В.В. Крупская, О.В. Закусина,
Т.А. Королева, П.Е. Белоусов, Е.А. Тюпина



Подписано к печати: 11.04.2022.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Уч. изд. л. 19.375
Тираж 300 экз. Заказ №

Отпечатано в ООО «ПРОФПРИНТ»
121351, Москва, уд. Боженко, д. 10, корп. 2
e-mail: info@print-formula.ru, www.print-formula.ru

