


Національна академія наук України
Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка

ПАНЬКО АНДРІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ



УДК 544.77 + 544.72

**БІОКОЛОЇДНІ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ
ТРАНСФОРМАЦІЙ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛКАТІВ ТА ЇХ
КОМПОЗИЦІЙ В КОЛОЇДНИХ ПРОЦЕСАХ**

02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України

Науковий консультант:

доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Прокопенко Віталій Анатолійович,
Інститут біологічної хімії
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
директор Інституту

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна
Інститут колоїдної хімії та хімії води
ім. А. В. Думанського НАН України,
заступник директора з наукової роботи

доктор хімічних наук, професор
Яремко Зіновій Михайлович,
Львівський національний університет
ім. Івана Франка,
завідувач кафедри безпеки життєдіяльності

доктор хімічних наук, професор
Єременко Ганна Михайлівна
Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться “09” вересня 2021 року о 14 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.209.01 в Інституті біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України за адресою: 03142, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України (03142, Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42, к. 409).

Автореферат розіслано “07” серпня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат хімічних наук



В.О. Олійник

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Серед природних щільних і дисперсних гірських порід і отриманих з них техногенних продуктів важливе місце займають широко розповсюджені в земній корі полімінеральні, тонкозернисті нано- і мікродисперсні залізоалюмосилікатні системи та матеріали (НЗАССМ і ЗАССМ). Колоїдно-хімічним дослідженням таких систем і матеріалів на їх основі, в тому числі залізних руд, ґрунтів, глин, морських та озерних осадів (мулів) і пісків різного походження завжди приділялась велика увага. В останнє десятиліття вони все активніше досліджуються не тільки з погляду впливу на їх властивості закономірностей колоїдної хімії, нанохімії і фізико-хімічної геомеханіки, але й з метою з'ясування механізмів складних біоколоїдних взаємодій. Біоколоїдні взаємодії можна розглядати як міжфазні колоїдно-хімічні і нанохімічні трансформації ЗАССМ і НЗАССМ під впливом продуктів метаболізму мікроорганізмів. Однак визначення таких впливів на полімінеральні ЗАССМ і НЗАССМ у зв'язку із складністю багатопланових фізико-хімічних, геомеханохімічних, колоїдно-хімічних, біоколоїдних методів їх дослідження і неоднозначністю відповідних висновків, в багатьох конкретних випадках залишається або не з'ясованим, або ще незавершеним.

На сьогоднішній час в загальних рисах відомо, що фізико-механічні, колоїдно-хімічні, хімічні трансформації і контактні міжфазні взаємодії в ЗАССМ, НЗАССМ і глиновміщуючих пелітових осадах (ПО) за участю мікробіологічних процесів в біогеоценозах призводять до виникнення нових дисперсних полімінеральних наноструктурованих матеріалів з новими дисперсними та іншими властивостями. До складу таких матеріалів, як ЗАССМ, НЗАССМ і ПО, входять головним чином сполуки на основі оксидів заліза, алюмінію і кремнію, а також багато інших домішок неорганічних і органічних компонентів, роль яких в багатьох випадках остаточно ще не з'ясована. До вказаних дисперсних систем і матеріалів, які широко досліджуються науковцями різних сфер та використовуються на практиці, відносяться осадові залізооксидноалюмосилікатні руди, залізовміщуючі глини, пелітові морські і озерні осади, прибережні і шельфові піски, інші осадові та тверді нано- і мікроструктуровані рудні залягання, а також ґрунти різного походження. Найбільш вірогідно, що багато з них в ході їх геологічної історії трансформувались до пісків під дією первинних фізико-механічних, мікробіологічних і механохімічних процесів з архейських щільних порід і наступних вторинних колоїдних, нанохімічних і тектонічних перетворень, в тому числі в умовах відновних високотемпературних реакцій. За попередніми уявленнями, інші залізоалюмосилікатні структури проходили подібні формування відповідних мінеральних покладів завдяки тому, що в основі таких явищ лежать ті ж самі фізико-геомеханохімічні та біоколоїдні процеси, які відрізняються лише об'єктивною різницею властивостей первинних і кінцевих речовин та характеристиками зовнішнього середовища.

Оскільки практичне значення як ЗАССМ, так і видобутих з них емпіричними способами наноструктурованих матеріалів постійно зростає, то зростає і увага до них як технологів, так і дослідників, вивчаючих фундаментальні механізми перетворення ЗАССМ і відповідних матеріалів. Тому такі дослідження, присвячені систематизації складних перетворень та з'ясуванню їх механізмів, є актуальними і своєчасними.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у відповідності до планів робіт Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України за темами: «Хімічні перетворення в залізооксидних, силікатних та поліметалічних системах за участю ультрадисперсних фаз» (2011-2013, № державної реєстрації 0111U002576, виконавець); тема 2019-2023 «Розроблення наукових принципів біоколоїдних процесів одержання нанорозмірних систем функціонального призначення» 2018-2023, № державної реєстрації 0117U004044, виконавець); Цільова комплексна програма фундаментальних досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій» - проекти №№ 66/10-Н, 66/11-Н, 66/12-Н, 66/13-Н, 66/14-Н «Механохімічне та гідрохімічне формування нанорозмірних залізооксидних та силікатних фаз і нанокомпозицій в водних дисперсіях полімінеральних структур» (2010-2014, відповідальний виконавець); ЦКПФД «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» проекти №№ 40/15-Н, 40/16-Н, 40/17-Н, 40/18-Н, 40/19-Н «Колоїдно-хімічні, механо-геохімічні і фізико-механічні процеси формування і перетворення наноструктурованих залізооксидносилікатних систем та технологічні принципи отримання нанорозмірних матеріалів на їх основі» (№ державної реєстрації 0115U001451, 2015-2016 – виконавець, 2017-2019 – відп. виконавець); Госп. договірна тема «Хіміко-технологічна оцінка безвідходної технології переробки руди Киз-Аульського залізрудного родовища Керченського басейну» (№ договорів №16021 ДС, 16022 ДС, 2008-2013, виконавець); Госп. договірна тема за контрактом з реєстраційним № 311-16867 від 23.06.2010 між Центром нанотехнологій Ірану та Інститутом біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка Національної академії наук України (2010-2014, виконавець).

Мета і завдання дослідження. *Мета дослідження* – встановити і систематизувати взаємозв'язані складні нанохімічні, наноструктурні і біоколоїдні чинники синергетичного впливу на властивості дисперсій залізоалюмосилікатних систем і матеріалів (ЗАССМ), та на трансформаційні процеси і хімічні перетворення в них.

Для досягнення цієї мети було сформульовано такі **головні завдання**:

1. Встановити роль геомеханічних, колоїдних і біоколоїдних чинників в диспергуванні, трансформації і контактному міжфазному наноструктуруванні залізоалюмосилікатних систем і залізооксидно-гідроксидних матеріалів (ЗАССМ).
2. Дослідити механізми наноструктурної контактної перебудови ЗАССМ в наноструктуровані системи і матеріали (НЗАССМ) і коагуляційно-кристалізаційних процесів їх подальшого перетворення.
3. Розкрити вплив мікробіологічних процесів на механізми диспергування ЗАССМ і наступного перетворення ЗАССМ і НЗАССМ та мінералів, які входять до їх складу.
4. Дослідити синергетичні процеси нанохімічного, механохімічного і наноструктурного перетворення компонентів ЗАССМ й НЗАССМ, перш за все оксидів і гідроксидів заліза, а також силікатних мінералів і кварцу.
5. Розвинути уявлення про відповідні комплексні синергетичні механізми трансформації ЗАССМ і НЗАССМ та провести аналіз колоїдно-хімічних явищ в

водному середовищі, земній корі і на її поверхні з точки зору колоїдної, біоколоїдної хімії та екології і фізико-хімічної геомеханіки.

6. Узагальнити рекомендації щодо створення науково обґрунтованих ефективних екотехнологічних рішень практичного використання ЗАССМ і НЗАССМ та попередження повзучості і критичних явищ, які відбуваються на морських схилах і в техногенних спорудах (в т.ч. дамбах) за участі високодисперсних залізоалюмосилікатних наноструктурованих осадів, а також в умовах високотемпературних відновних процесів з утворенням мікрочастинок металічного заліза.

Поставлені завдання також свідчать про значну актуальність проблемних питань і про необхідність їх вирішення шляхом проведення відповідних систематичних експериментальних і теоретичних досліджень залізоалюмосилікатних систем і матеріалів з метою їх узагальнення і формування сталих поглядів на колоїдно-хімічні, механічні і геомеханічні перетворення в ЗАССМ, НЗАССМ і ПО за участю нано-, ультра- та мікродисперсних структур.

Об'єкт дослідження: біоколоїдні і фізико-механічні закономірності трансформацій залізоалюмосилікатів та їх композицій в колоїдних процесах

Предмет дослідження: нанохімічні, наноструктурні і біоколоїдні процеси в залізоалюмосилікатних дисперсіях

Методи дослідження: реологічний, структурно-механічний, рентгенодифрактометричний, дериватографічний, електронікроскопічний, хімічний, адсорбційний методи аналізу, інфрачервона спектроскопія, лазерна кореляційна спектроскопія, потенціометрія, а також методи магнітної та гравітаційної сепарації, медико-біологічні методи.

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше показано взаємозв'язок геомеханічних, колоїдних і біоколоїдних процесів в ЗАССМ та їх комплексний вплив в диспергуванні, трансформації і наступному вторинному контактному міжфазному наноструктуруванні та подальшому ущільненні осадових покладів залізоалюмосилікатних і залізооксидно-гідроксидних матеріалів.

Вперше показано та проаналізовано узагальнюючі нанохімічні, механохімічні і наноструктурні перетворення компонентів ЗАССМ й НЗАССМ як для окремих неорганічних залізооксидно-гідроксидно-силікатних систем, перш за все оксидів і гідроксидів заліза, а також силікатних мінералів і кварцу, так і у складі біокосних матеріалів.

Вперше систематизовано уявлення про відповідні комплексні механізми трансформації ЗАССМ і НЗАССМ.

Вперше зроблено аналіз критичних явищ в земній корі і на її поверхні з точки зору колоїдної та біоколоїдної хімії, що не було зроблено раніше та є актуальним з точки зору сучасної екобезпеки.

Вперше встановлено ультрааномальний характер течії, пояснено її прояв з точки зору класичної механіки, нанонауки та колоїдної хімії.

Вперше систематизовано вплив реологічних характеристик залізоалюмосилікатних турбідітно-пелітових осадів на прояви їх критичної (в т.ч.

катастрофічної) течії, трансформаційний характер течії та особливе значення явищ гіпер- та ультрааномалії при цьому.

Дослідження щодо колоїдно-хімічних, біоколоїдних та наноструктурних особливостей критичних трансформацій залізоалюмосилікатних морських та океанічних осадів може стати новим напрямом досліджень їх глобального впливу на течію таких осадів не тільки з точки зору морської геології, а також в зв'язку з подальшим забрудненням Світового океану, коли критичні прояви можуть стати значно більшими. З іншого боку, колоїдно-хімічний і біоколоїдний підходи зможуть не тільки більш глибоко пояснити таку течію, але й надати реальні важелі для попередження критичних проявів.

Практичне значення отриманих результатів: Одержані результати можуть бути використані для розробки методів контролю морських осадів, прогнозування зсувів таких осадів та заходів попередження таких критичних явищ; при створенні композицій для будівництва екобіогеотехнологічних захисних споруд; при створенні композицій для курортології і медицини; при розробці технологій збагачення та розділення різноманітних залізоалюмосилікатних матеріалів, наприклад, отримання високочистих залізо-рудних концентратів в металургії.

Особистий внесок здобувача

Безпосередньо автором здійснено формулювання наукового напрямку, постановка й обґрунтування задач, вибір об'єктів та методів дослідження, аналіз літератури, одержання більшості експериментальних даних та їх аналіз, інтерпретація та узагальнення результатів, формулювання висновків та положень, фактичний матеріал і основний творчий доробок опубліковано у наукових працях у співавторстві.

Дискусії по постановці проблеми і аналізу основних результатів виконано спільно з керівником наукової робочої групи, д.х.н., професором Ковзуном І. Г.

Частина експериментальних робіт виконана спільно зі співробітниками Інституту, зокрема рентгеноструктурний аналіз – за участю к.х.н. П. О. Косорукова; електронікроскопічний аналіз за участю О. Г. Савкіна

Медико-біологічні дослідження *in vivo* на пацюках лінії Вістар по впливу наноструктурного фактору робились за участю д.х.н., проф. О.М.Нікіпелової на базі НДІ «Інституту медичної реабілітації та курортології».

Апробація матеріалів дисертації

Результати дисертаційної роботи було оприлюднено на міжнародних і вітчизняних конференціях та симпозіумах: II Всеукраїнська конференція молодих вчених “Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології” (СММТ-2011), Київ, 16-18 листопада, 2011; Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Актуальні проблеми хімії й фізики поверхні», присвяченої 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ, 11-13 травня, 2011; IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, 4-6 квітня, 2012; Всеукраїнська з міжнародною участю конференція молодих вчених «Хімія, фізика та технологія поверхні», Київ, 15-16 травня, 2012; Тринадцята всеукраїнська конференція з міжнародною участю студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії», Київ, 25-27 квітня, 2012; Шоста Всеукраїнська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених “Хімічні проблеми сьогодення”, Донецьк, 12-15 березня

2012; Науково практична міжнародна конференція молодих вчених «Інноваційні технології реабілітації в санаторно-курортній справі», Одеса, 26-27 травня, 2012; Международная научная школа «Современная нейтронография», г.Дубна, Россия, 24-28 сентября, 2012; VIII Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании» г. Варна, Болгария, 8-15 июня 2012; IV міжнародна наукова конференція молодих учених «Новітні технології медичної реабілітації в санаторно-курортних умовах», м.Одеса, 19-20 вересня 2013; IV Международная научная конференция НАНСИС–2013, г.Киев, 19-22 сентября 2013; ICESE 2014 : 18th International Conference on Environmental Sciences and Engineering, Zurich, Switzerland, January 14-15, 2014; The 5th International Conference on Carpathian Euroregion ECOLOGY (CERECO-2014), Berehove, Transcarpathia, Ukraine, 26-28 March 2014; 2nd International research and practice conference “Nano-technology and Nanomaterials” (NANO-2014), 23-30 August 2014, Yaremche-Lviv, Ukraine, 3rd International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015), August 24 - 27, 2015, Lviv, Ukraine; 15th European Student Colloid Conference, June 8-11, 2015, Krakow, Poland; Міжнародна наукова конференція молодих вчених «Сучасні аспекти санаторно-курортної справи», 14-15 травня 2015, м. Одеса; Конференція «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», м. Київ, 25-27 травня 2016; IX міжнародна науково-практична конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Ресурсоенергозберігаючі технології та обладнання”, 18-19 квітня 2016, м. Київ; V Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС-2016), м.Київ, 1-2 грудня 2016; 4th International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016), August 24 - 27, 2016, Lviv, Ukraine; Міжнародна науково-практична конференція «Містобудівне планування і управління прибережними територіями», 19-20 вересня 2016, смт. Сегріївка Одеської обл.; Міжнародна науково-практична конференція «Містобудівне планування і управління прибережними територіями», 12-13 жовтня 2017, смт. Сегріївка Одеської обл.; 4-th International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”, 19-26 August 2017, Migove-Chernivtsi region, Ukraine; 6th International research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2018), August 27 - 30, 2018, Kyiv, Ukraine; 7th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019), 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine; VI Наукова конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» (НАНСИС-2019), м. Київ, 4-6 грудня 2019; 8th International Conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2020), online, August 26-29 2020; Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface”, Kyiv, 21-23 October, 2020; International Meeting “Clusters and Nanomaterials” (CNM-6), online, 5–9 October 2020.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел (407 найменувань) та 3 додатків. Робота викладена на 310 сторінках друкованого тексту, містить 35 таблиць та 119 рисунків.

Автор глибоко вдячен д.т.н. Прокопенку В.А. за наукові консультації при виконанні роботи.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та головні завдання дослідження, відображено наукову новизну та значення одержаних результатів, наведено дані щодо апробації результатів дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача.

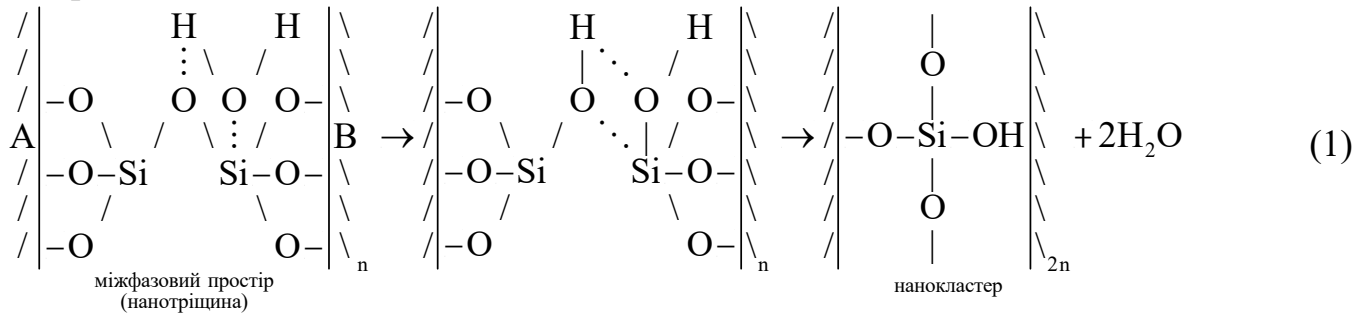
У **першому розділі** «Сучасний стан колоїдно-хімічних, нанохімічних і біоколоїдних досліджень залізоалюмосилікатних систем та залізовмісних пелітових (пелагічних) матеріалів, осадів і пелоїдів (ЗАССМ і НЗАССМ)» наведено огляд літератури за темою дисертації, присвячений відомостям щодо вивчення колоїдно-хімічних, нанохімічних і біоколоїдних взаємодій в залізоалюмосилікатних системах і матеріалах (НЗАССМ) земної кори за участю нано-, ультра- і мікродисперсних структур. У розділі показано, що в цьому напрямку досліджень, особливо в останнє десятиліття, спостерігається значний прогрес. Показано, що НЗАССМ земної кори і особливо її поверхні і до глибин декількох кілометрів є невичерпним джерелом для створення нових наноструктурованих систем і матеріалів; що отримання матеріалів із заданим комплексом колоїдно-хімічних і наноструктурних властивостей є дуже складним завданням; що його вирішення неможливе без всебічного і глибокого теоретичного осмислення зв'язку структури та складу НЗАССМ, поєднаних з особливостями механізмів зміни їх колоїдно-хімічних, біоколоїдних, геомеханохімічних, нанохімічних та інших властивостей; що на даний час по цих проблемам накопичено значні, але не систематизовані і загалом часто протилежні знання і що потребують завершення як вказані, так і багато інших питань, особливо в сфері наноструктурних, нанохімічних та міжфазних контактних перетворень, згідно сучасних законів колоїдної і біоколоїдної хімії та фізико-хімічної механіки і геомеханіки тощо. Також наведено загальні характеристики багатьох ЗАССМ.

У **другому розділі** «Матеріали та методи дослідження» обґрунтовано вибір матеріалів дослідження та наведено перелік загальних методик, використаних у роботі. З огляду на широкий спектр відомих залізоалюмосилікатних матеріалів, вибір зразків для досліджень базувався на їх узагальнюючих характерних рисах. Таким чином, у роботі в якості залізоалюмосилікатних матеріалів було обрано різні ґрунти і глини; полімінеральні залізоалюмосилікатні композиції, виділені із залізних руд; пелагічні мілководні й глибоководні осади Чорного і Азовського морів, дашуковські бентоніт і монтморилоніт тощо. Також у розділі наведено перелік використаних методів з коротким описом. Для більшого розуміння матеріалу дано опис методу магнітного збагачення та розрахунки структурних формул зразків глин і глинистих мінералів. Реологічний метод, як основний інтегральний метод дослідження залізоалюмосилікатів, особливо для структурних, наноструктурних і фізико-хімічних геомеханічних перетворень представлено більш детально. Методики експерименту також, більш детально, наведено у розділах, де вони потрібні.

В **Розділі 3** систематично розглянуто, з використанням теоретичних уявлень, різних фізико-хімічних методів і реології висококонцентрованих в'язких дисперсних систем, механізми наноструктурно-нанохімічних явищ в ЗАССМ без та за участю біогеоценозів

та їх вплив на геомеханічні звичайні та критичні явища, що супроводжують механодисперсні деформації в ЗАССМ земної поверхні, а також в глибинах океанів.

В основу механічного і нанохімічного самодиспергування за участю води, покладено механізм гідролітичного руйнування силосанових зв'язків силікатних матеріалів:



де $\diagup \diagdown$ – поверхня мікро та макрочастинок; n – кількість силосанових груп у складі фазових контактів в міжфазовому просторі.

Відповідно до умови Гіббса–Сміта міжзеренні межі між мікрোকристалічними утвореннями А і В можуть доповнюватись також утворенням С (водний розчин):

$$\sigma_{AB} > \sigma_{AC} + \sigma_{BC} \quad (2)$$

що описується лінійно-параболічним рівнянням:

$$AL + BL^2 = t, \quad (3)$$

де t – час проникнення рідини на відстань L .

Лінійна частина рівняння (3) визначається кінетикою зростання кристалізаційного тиску $P_{кр}$:

$$A = \delta RT/D_{тр}C_0P_{кр}\omega, \quad (4)$$

де δ – середній розмір зерна;

Застосування рівняння Пуазейля дає для величини B у рівнянні (4) такий вираз:

$$B = 12\eta/\delta P_{кр} \quad (5)$$

де η – в'язкість рідини.

Оцінка $1/B$, як умовного фактору диспергування, дає значення на рівні 10^{-3} – 10^{-4} $\text{см}^2/\text{с}$, що на багато порядків перевищує коефіцієнт дифузії в твердих тілах. Тому швидкість диспергування повинна зростати синергетично в залежності від розміру зерен (δ). Тобто рівняння (5) вказує на реальне існування явища синергізму. Але механізм такого явища не було раніше сформульовано і пов'язано із синергетичними процесами в умовах одночасного впливу різних чинників на поведінку ЗАССМ.

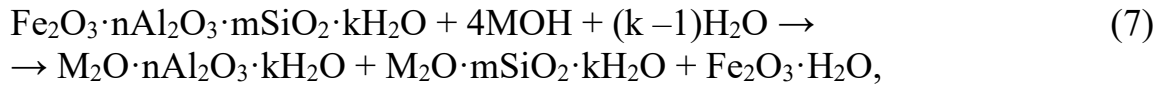
Крім розглянутих процесів руйнування ЗАССМ існує також набагато інтенсивніше природне і техногенне диспергування пористих матеріалів у різних поверхнево-активних середовищах, які продукуються мікроорганізмами біоценозів і біогеоценозів. Аналіз механізму таких процесів, які також є синергетичними, показав, що вони прискорюються вже на багато порядків. При цьому їх кінетика підпорядковується рівнянню:

$$(S - S_0)^2 = kt, \quad (6)$$

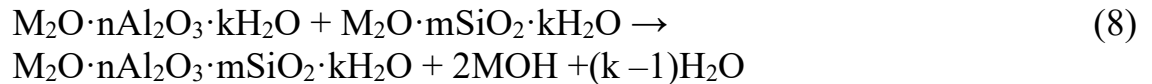
де S_0 – початкова питома поверхня пористого тіла.

Таким чином, процеси за рівняннями (2) – (6) є суто фізичними. В той же час при обґрунтуванні впливу води на диспергування гірських порід за рівнянням (1) мова йде про кристалізаційний тиск в нанопорах, який може бути створений тільки за

рахунок на노хімічних реакцій утворення поверхневої мінеральної нанофази у формі фазового контакту. Тому надано більш розширені уявлення про механізм об'ємного тиску в нанопорах ЗАССМ завдяки на노хімічним реакціям утворення полімінеральних залізоалюмосилікатних, алюмосилікатних і силікатних нанофаз, які розклинюють нанотріщини в умовах синергетичних явищ (рис. 1 а, б) і утворюються згідно реакціям:



Продукти реакції (7) при цьому реагують за схемою:



Далі вони разом із $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ приймають участь у наноструктурних нанохімічних контактних явищах, які можуть бути диспергаційними або ущільнюючими в залежності від умов процесів.

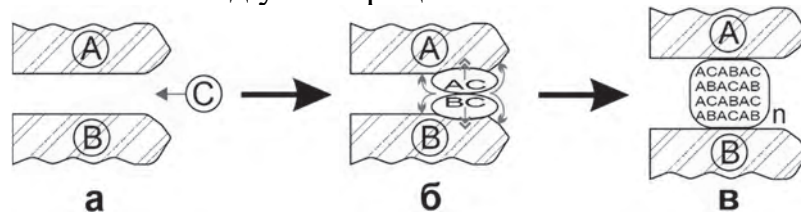
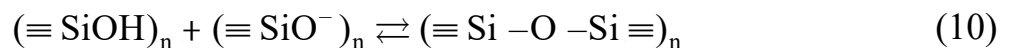
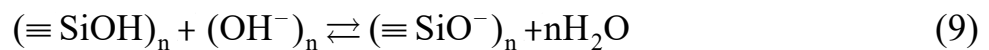


Рис. 1. Модель диспергування гірських порід
n – нанофазовий контакт, здатний до диспергування або ущільнення

Утворені за реакціями (7) і (8) продукти мають більший об'єм, ніж вихідний продукт, який бере участь у реакції (7). Тому тиск, що виникає при цьому, розриває (хімічно розклинює) тріщину, чому симбатно сприяє й зовнішнє механічне навантаження. Вода, яка надходить у розширене устя тріщини, знов гідролітично руйнує по реакції (8) новостворені вторинні нанотріщини, а процес самодиспергування з прискоренням продовжується далі. Процес відбувається так само, як і в разі проникнення рідких фаз по міжзеренних наномежах, проте на багато порядків швидше і триває вже не роки, а доби або години. Цьому також сприяють інші нанохімічні взаємодії в силікатних структурах, наприклад кварцеподібних, які доповнюють взаємодії (1), (7) і (8) і характеризуються реакціями:



Вони дають початок також новим наноструктурним явищам ущільнюючих перетворень дисперсій внаслідок коагуляційно-конденсаційних процесів (рис. 1в).

Реакції (9) і (10) не тільки доповнюють реакцію (1), а й є проміжними у процесах (7) і (8) трансформації ЗАССМ і НЗАССМ. Процес відбувається стрибкоподібно, що було показано експериментально на модельній системі залізоалюмосилікат–лужна добавка.

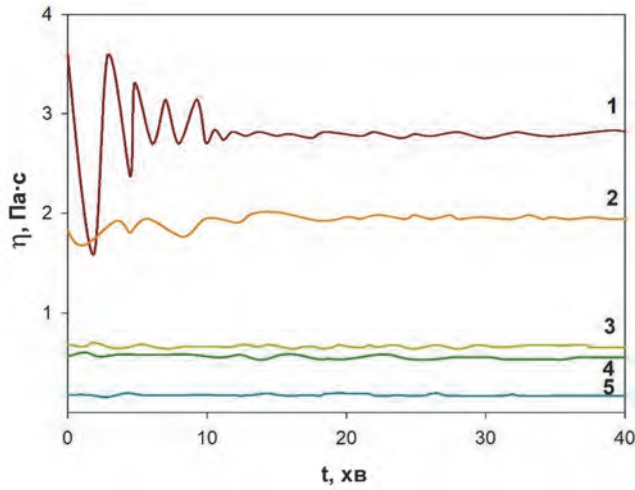
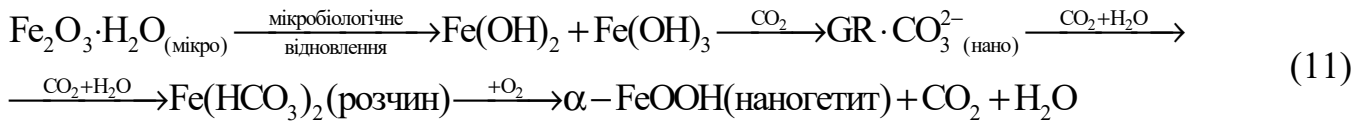
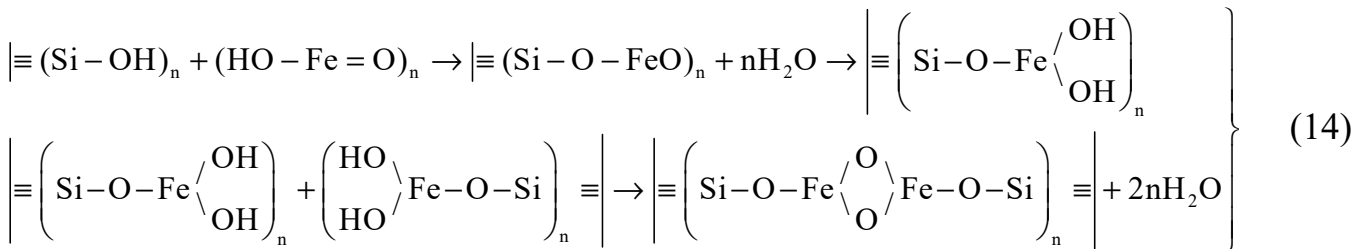
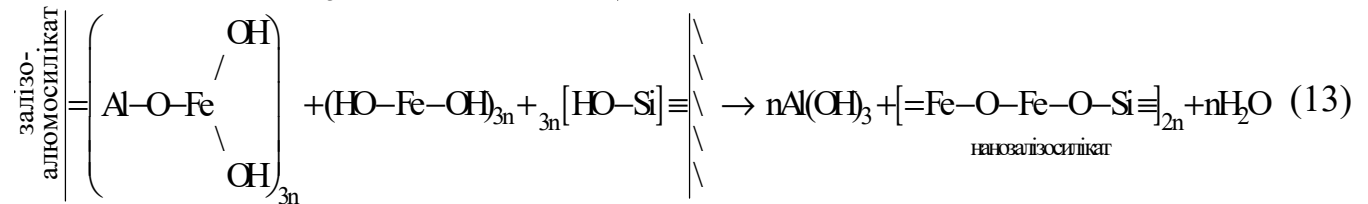
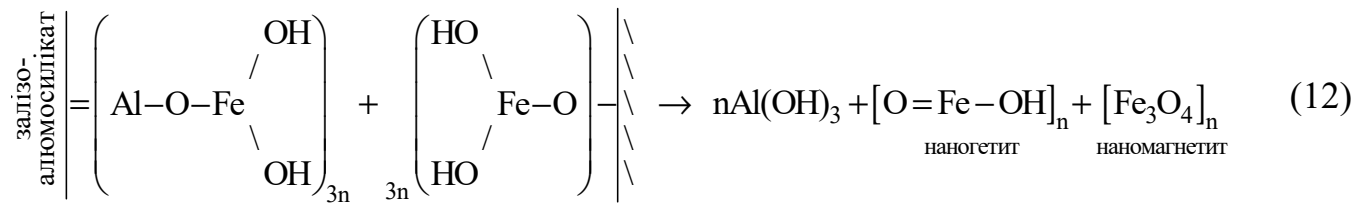


Рис. 2. Кінетика течії дисперсії залізоалюмосилікатного матеріалу ($W_{H_2O}=50\%$), що в присутності лужної добавки (0,15%) супроводжується перебігом реакцій (7) і (8), за швидкостей зсуву (c^{-1}): 1 – 1,0; 2 – 1,8; 3 – 3,0; 4 – 27,0; 5 – 81,0

Наведені моделі (11)–(14) міжфазних контактних взаємодій поверхонь залізоалюмосилікатних мінералів у складі залізоалюмосилікатних (залізоглинистих) рудних осадових матеріалів дозволяють детальніше оцінити нанокластерні біоколоїдні механізми таких взаємодій. Так, за участі мікроорганізмів ферит, утворений за реакціями (7) і (8), реагує згідно схеми:



Далі в контактних зонах мікрочастинок йдуть наступні фазові взаємодії:



де (...)n – нанокластер.

Як бачимо з моделей (12)–(14), міжфазні біоколоїдні взаємодії супроводжуються утворенням нанокластерних коагуляційно-конденсаційних зв'язків між поверхнями однакових або різних дисперсних фаз, що приводить до утворення нанофазових контактів в структурі залізоалюмосилікатних матеріалів. Такі механізми контактних взаємодій свідчать про те, що за участю Fe^{3+} міжфазні взаємодії міцніші, ніж за участю Fe^{2+} , оскільки в останньому випадку, характерному для моделей (11) і

(13), можливе мікробіологічне окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} і розрив міжфазних зв'язків. Таким чином, біолоїдний механізм за участю біоценозів відрізняється від неорганічного механізму без участі мікроорганізмів проміжним утворенням ШПГ заліза типу GR (Green Rust).

Дослідження біолоїдних, мікробіологічних і біохімічних процесів, основаних на використанні явища вибіркової гетерокоагуляції мінеральних речовин з мікроорганізмами показали, що утворені, згідно з уявленнями біогеохімії біогеоценози, або біокосні агрегати, трансформуються в осадові родовища і пелоїди (Табл. 1).

Таблиця 1

Фізико-хімічні показники морських пелагічних осадів за вологості 46%

Показник	Витримка, діб				
	0	10	30	60	100
pH рідкої фази	7,0	7,1	7,3	7,4	7,4
Напруга зсуву, Па	1060	1070	1080	1290	1340
В'язкість, Па·с	15	16	23	33	33
Концентрація частинок розмірами <250 мкм, %	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5
Концентрація наночастинок, %	0,1	0,1	0,3	0,4	0,4
IgKYO	4,6	4,6	4,7	5,1	5,7

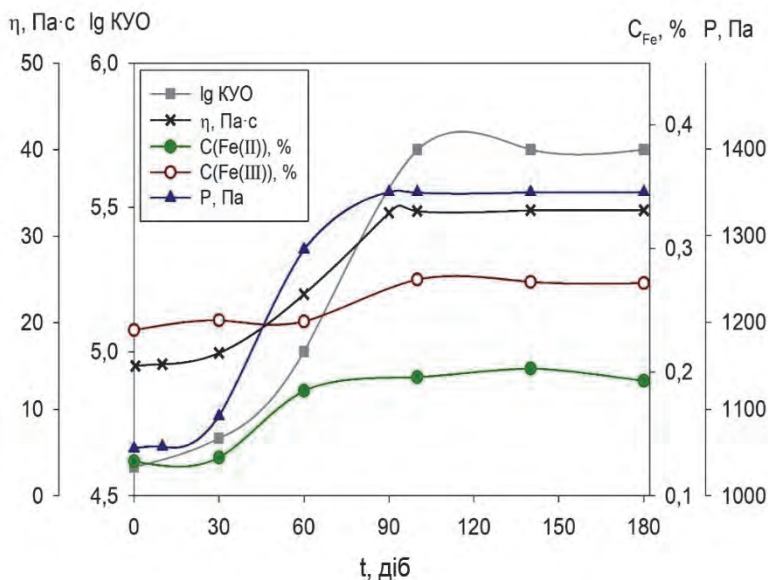
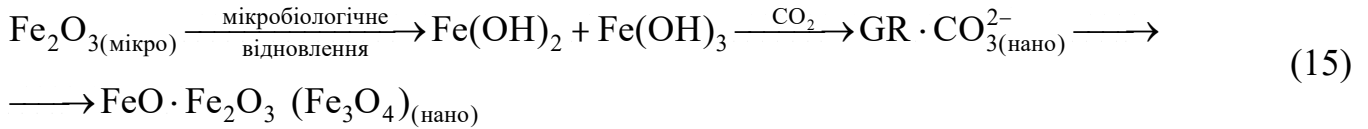
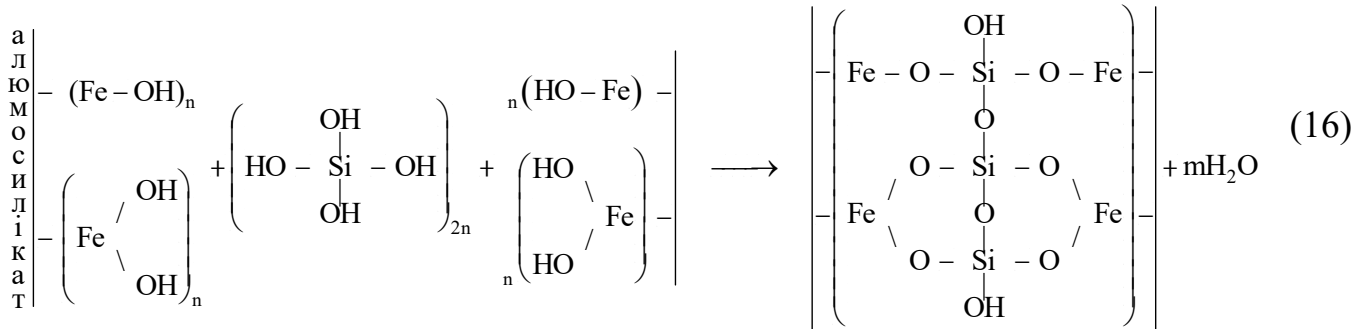


Рис. 3. Залежності в'язкості (η), напруги зсуву (P), концентрації (C , %) Fe^{2+} і Fe^{3+} та кількості колонієутворюючих організмів (IgKYO) у чорноморських наноструктурованих залізоалюмосилікатних пелагічних осадах, відібраних з глибини 1800 м, від часу їх витримки за вологості 46%

Отримані (рис.3, табл.1) дані свідчать про те, що життєдіяльність мікроорганізмів у складі біокосних агрегатів приводить до активізації синергетичного диспергування мінеральної частини пелоїдів згідно з механізмами (1), (7)–(10), а по завершенні процесу активації пелоїдів після 90–100 діб – до вторинного ущільнення пелагічних осадів за рахунок повторного зростання кількості Fe^{3+} у складі швидкорозкладаємих Green Rust згідно з моделями (11)–(14), причому оптимальне співвідношення $FeO:Fe_2O_3$ наближається до 1:1. Це співвідношення відповідає утворенню магнетиту, механічні характеристики якого найвищі серед оксидів заліза різної структури. Звідси виходить, що завдяки біолоїдним процесам контактні наноплівки в дисперсній структурі найбільш міцні при витримці осадів у вивченому інтервалі 60-180 діб (утворення наноструктур магнетитового типу). Це дозволяє схему (11) представити для біолоїдного процесу у наступному вигляді:



Реакції (12) – (14) трансформуються при цьому наступним чином:



Загальну модельну схему трансформації гірських порід надано на рис.4.



Рис. 4. Загальна схема трансформації гірських порід. Мікрофотографії нанозернистої гірської породи (а); донних осадів подрібнених гірських порід (б); пелітових залізоалюмосилікатних осадів і пелоїдів (в); пелітових осадів з карбонатним залишком *Foraminifera* (з)

Згідно отриманих в роботі даних, найбільший вплив на реологічні властивості наноструктурованих ЗАССМ і НЗАССМ мають глинисті мінерали, особливо монтморилоніт, який входить до складу бентоніту. Тому процеси

наноструктурування глинистих суспензій, нанохімічні процеси утворення в них наночастинок, серед них і біоколоїдні процеси, а також хімічна будова наночастинок мають суттєвий вплив на реологічну поведінку суспензій ЗАССМ і НЗАССМ, яку відображено на рис.5 для умов прояву ефектів гіпер- та ультрааномалії в'язкості.

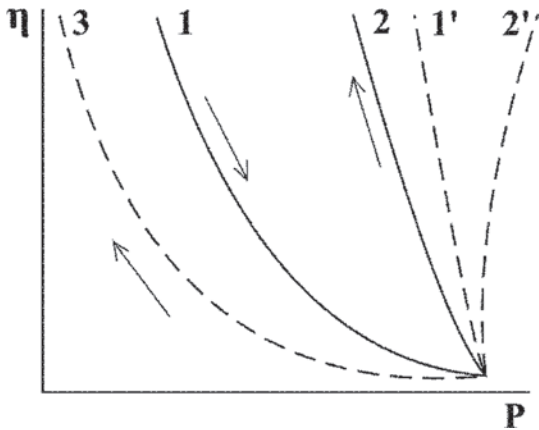


Рис. 5. Криві навантаження і розвантаження (1, 1' і 2, 2' – відповідно) в умовах пластичної течії пружно-пластичного матеріалу; 3 – крива розвантаження в умовах початку дії ефекту гіпераномалії в'язкості

Як виходить з наведених кривих, гіпераномалія в'язкості частіше характеризується кривими 1 і 3, а невідомий раніше ефект ультрааномалії в'язкості – частіше кривою 2, а іноді кривою 1. Обидва ефекти експериментально підтверджено для численних реограм суспензій різних типів глин, пелітових осадів і пелоїдів. Тому з цих даних слід зробити попередній висновок про те, що ефект гіпераномалії в'язкості частіше є характерним для менш концентрованих суспензій, або при меншому вмісті в них заліза, а ефект ультрааномалії в'язкості – для більш концентрованих суспензій або при більш низьких швидкостях зсуву, якщо зберігаються стабільними інші раніше вказані чинники. При цьому вологість дисперсій (W) змінюється наступним чином: $W_{1-3} > W_{1-2} > W_{1'-2'}$. При зміні чинників, наприклад при доданні лужних добавок в'язкість залізоалюмосилікатної глинистої пелітової осадової породи (рис.3 і б) різко зменшується.

Встановлені закономірності дозволяють обґрунтувати методи керування фізико-механічними властивостями бар'єрних структур, ґрунтів і гірських порід за допомогою різних активних середовищ природного і техногенного походження.

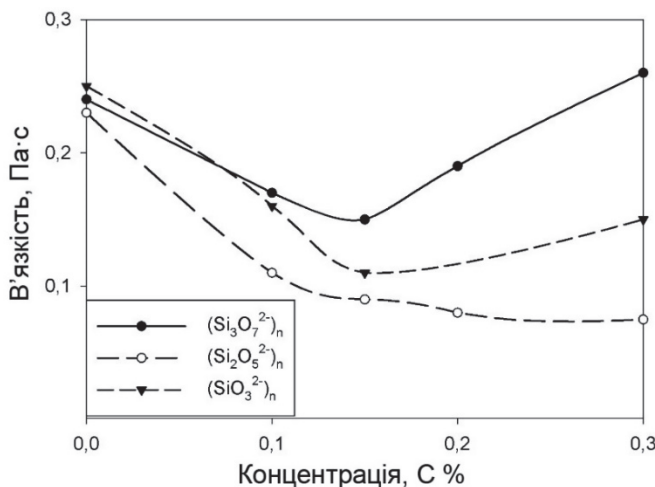


Рис. 6. Вплив хімічної будови контактних силікатних нанокластерів на в'язкість 50%-ї водної суспензії залізоалюмосилікатної глинистої пелітової осадової породи залежно від концентрації (C) аніонних неорганічних нанокластерів різного хімічного складу

Таким чином, проведені теоретичні дослідження та отримані експериментальні дані дозволили розглянути термодинамічні основи, кінетику і механізми трансформації гірських порід унаслідок їх самовільного диспергування за участю

нанохімічних і мікробіологічних процесів з утворенням нової дисперсної структури з термодинамічно стійкими мінеральними фазами; розвинути уявлення про механізми повзучості гірських порід унаслідок перекристалізації механічно напружених ділянок і нанохімічного перенесення по міжзеренних межах речовин рідкої фази на інші напружені ділянки поверхні; розкрити основні глобальні принципи фізико-механічного і нанохімічного регулювання структурних властивостей дисперсно-пористих осадових порід в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ; накреслити подальші шляхи розвитку зазначених фундаментальних проблем.

Аналіз напрямку фізико-хімічних перетворень різних представників ЗАССМ і НЗАССМ та моделювання критичних процесів на морських схилах і ложі океану, показали, що НЗАССМ – це головним чином колоїднодисперсні мули і донні осади, складені з мінеральних та органічних речовин, що пройшли суттєве перетворення внаслідок геологічних, геомеханічних, хімічних, нанохімічних біологічних, біоколоїдних та інших процесів. Вони являють собою однорідну тонкодисперсну пластичну масу. Тому до них можна віднести природні колоїдні та біоколоїдні утворення різного генезу, наприклад залізородні з великою кількістю (40 – 70%) оксидів заліза і домішками алюмосилікатів та глинисті мінерали з домішками оксидів заліза, а також прісноводноглинисті ґрунти, піски та солоноводні залізовмісні дисперсні відкладення. Як головні представники НЗАССМ активно досліджувались морські мули (рис. 7 і 8), або пелітові відкладення прибережного та глибинного походження, доля яких серед відомих НЗАССМ досягає 70-80%. З'ясування наноструктурних, біоколоїдних, фізико-хімічних та геомеханічних механізмів їх виникнення повинне дати відповіді на системні питання участі НЗАССМ в критичних явищах як на підводних схилах морів і океанів так і в концентрованих дисперсіях ґрунтів в природних геомеханічних і в техногенних процесах.

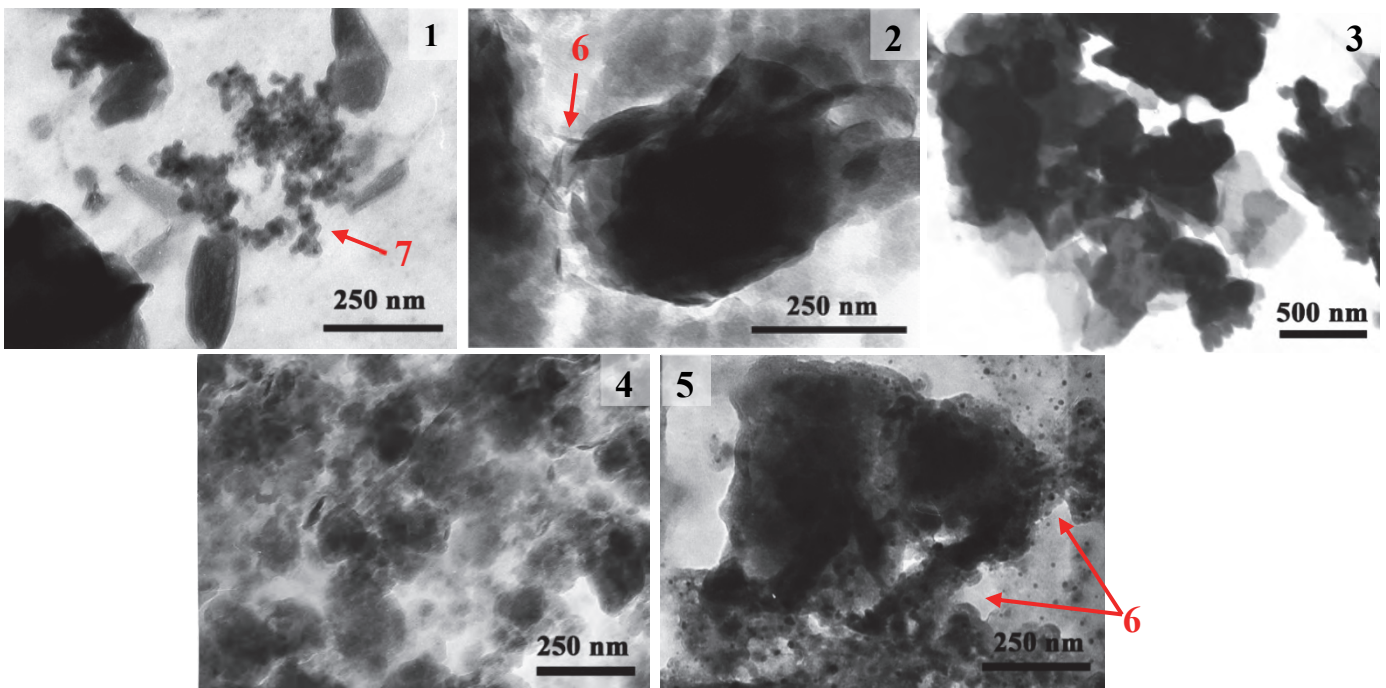


Рис.7. Електронномікроскопічні знімки монтморилоніту (1), гідрослюди (2), каолініту (3), глауконіту (4), які входять у склад типового пелітового осаду (5); 6 – зони фазових контактів; 7 – зона формування фазового контакту

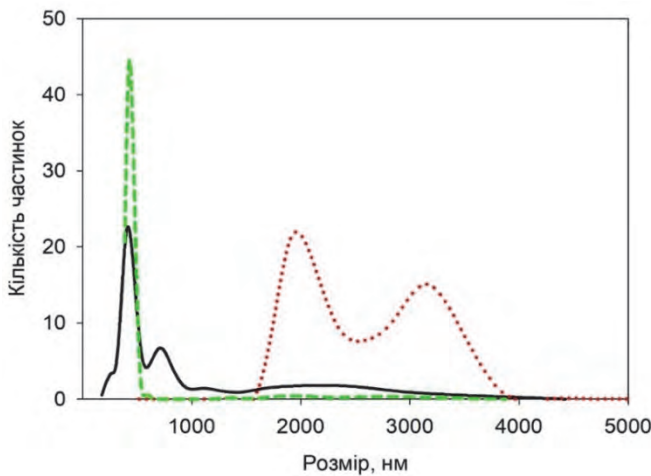


Рис.8. Розподіл частинок тонкодисперсної фракції мулів за розміром:

- азовоморський мул;
- чорноморський мул, зразок 1;
- чорноморський мул, зразок 2

Серед НЗАССМ найбільш важливими з практичної точки зору є глини – зв’язані незцементовані осадові породи біоколоїдного походження з переважним вмістом глинистих мінералів з домішками оксидів заліза, осадові залізні руди та пелітові відкладення (пелоїди) – осади озер, морів і ложа океанів, складені з залишків планктонних організмів, високодисперсних мінеральних частинок, космічного пилу та продуктів хімічних перетворень у прісній і солоній воді. Їх повзучість або критична поведінка з точки зору геомеханічних і нанохімічних процесів найбільш вірогідно пов’язана з руйнівною роботою водних коливань та зсуву осадів в водоймищах. Розроблена модель вказаних процесів в морських осадах надана на рис.9.

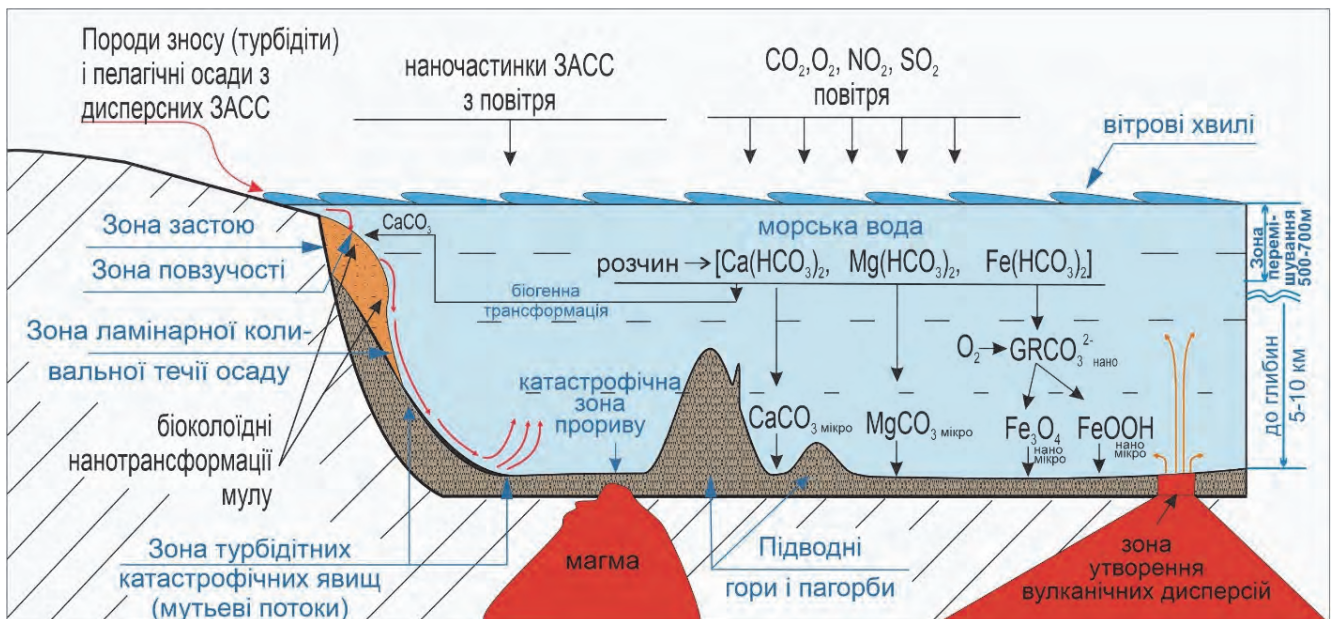
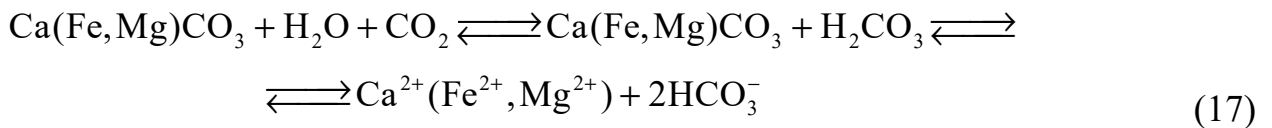


Рис.9. Модель трансформаційних процесів у водоймах (морях і океанах): зносу, денудації, застою, повзучості, біоколоїдних взаємодій, ламінарної коливальної течії, турбідітних потоків, критичних вулканічних явищ і землетрусів, хімічних мікро- і нановзаємодій; GR – Green Rust

Хвилі, що проникають під час штормів на глибину до 600-700 м, а іноді до кількох кілометрів (при тайфунах або цунамі), створюють ефект гідравлічного удару, що вмить розріджує тиксотропні мули, перетворюючи їх у в'язку рідину, здатну до активних нанохімічних та геомеханічних перетворень. Виникаюча при цьому суспензія стікає по схилу, не змішуючись з водою завдяки більшій питомій вазі. Цим, зокрема, можна пояснити появу хімічно перетворених під впливом зміни рН

глинистих теригенних осаdів на великих глибинах. Крім того, рис.9 на схилах сейсмічних зон океанів, які можуть досягати довжин до 2000 і більше метрів, швидкість мут'євих потоків з масою до сотень мільйонів тон породи значно збільшується, що може призводити при ударі цієї маси по дну океану до критичних явищ.

В ході вищезазначених процесів, як виходить з даних, наведених на рис.7 і 8, проходить наноструктурна перебудова полімінеральних дисперсій, головним чином за рахунок гідроксидів заліза, залізоалюмосилікатів і карбонатів. При цьому спочатку на невеликих глибинах наноструктурування приводить до ущільнення глинисто-карбонатних молодих фазеолінових пелітових осаdів з активним мікробіологічним руйнуванням найбільш розчинних структур і створенням більш дисперсного матеріалу. Процеси диспергування мінералів активно протікають при практичній перевазі у воді іонів HCO_3^- . Карбонати кальцію, заліза і магнію взаємодіють з вуглекислим газом за наступним рівнянням:

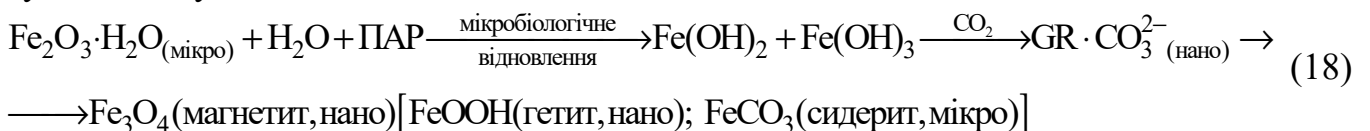


При цьому забезпечується співвідношення $\text{HCO}_3^- : \text{H}_2\text{CO}_3$, близьке до 2:1.

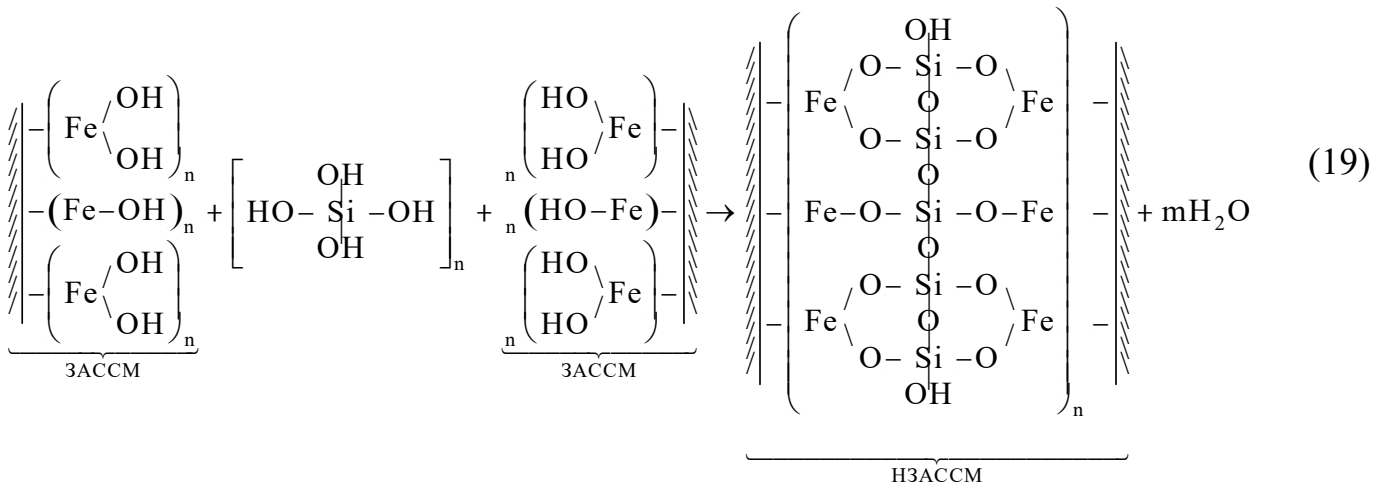
Наслідком біоколоїдного хімічного процесу (7) є утворення нанокластерних поверхневих залізоалюмосилікатних структур. Лужне середовище також виникає внаслідок поверхневих мікробіологічних і хімічних процесів (8). Продукти реакцій (7) і (8) – нанокластери і наночастинки, розташовуються в контактних зонах поверхні (рис. 7).

З моделей процесів рис.1 і 9 та схем (7) – (18) виходить в кінцевому варіанті, що міжфазні біоколоїдні взаємодії супроводжуються, за участю поверхнево-активних продуктів метаболізму мікроорганізмів, утворенням нанокластерних коагуляційно-конденсаційних фазових зв'язків між поверхнями однакових або різних дисперсних фаз, що приводить до вторинного ущільнення раніше диспергованих залізоалюмосилікатних матеріалів. Такі механізми контактних взаємодій свідчать про те, що за участю Fe^{3+} міжфазні взаємодії міцніші, ніж за участю Fe^{2+} , оскільки в останньому випадку, характерному для моделей поверхневих нанохімічних реакцій, можливе додаткове мікробіологічне окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} і розрив міжфазних зв'язків $-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-$ з утворенням спочатку гетиту, а далі магнетиту, що співпадає з висновками геологічної науки. Таким чином, біоколоїдний механізм відрізняється від раніше розглянутого неорганічного механізму без впливу біоценозу проміжним мікробіологічним утворенням GR (Green Rust), які перетворюються в гетит, магнетит і сидерит. Треба підкреслити, що утворення магнетиту йде в анаеробних умовах, а в умовах аеробного процесу утворюється гетит.

Також можна надати для біоколоїдного процесу схему його протікання в уточненому вигляді:



А реакції (24) – (26) трансформувати наступним чином:



Таким чином, процеси наноструктурування глинистих суспензій, нанохімічні процеси утворення в них наночастинок, серед них і біоколоїдні процеси, а також хімічна будова наночастинок мають важливий вплив на реологічну поведінку дисперсій ЗАССМ, особливо в умовах прояву ефекту ультрааномалії в'язкості (рис. 10 і 11).

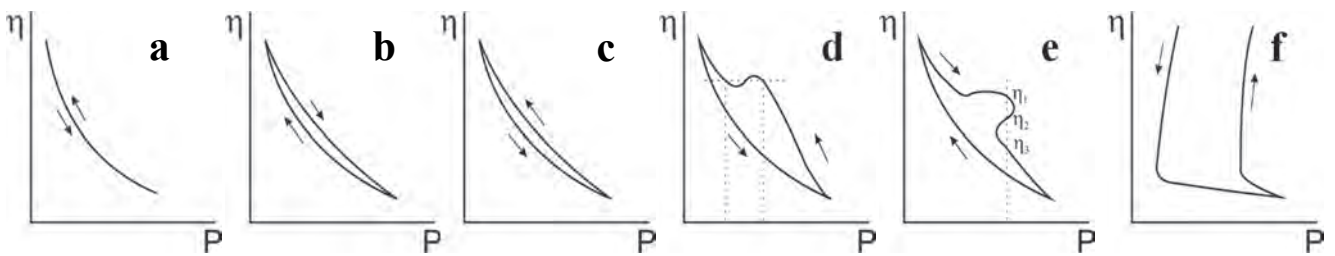


Рис. 10. Реологічні криві (узагальнені уявлення):

a – неньютонівська рідина; b – тиксотропія; c – реопексія; d – дилатансія; e – гіпераномалія в'язкості; f – ультрааномалія в'язкості в перехідній області до межі в'язкості за Аттербергом. $W_a > W_b > W_c > W_d > W_e > W_f$, де W – водовміст дисперсій

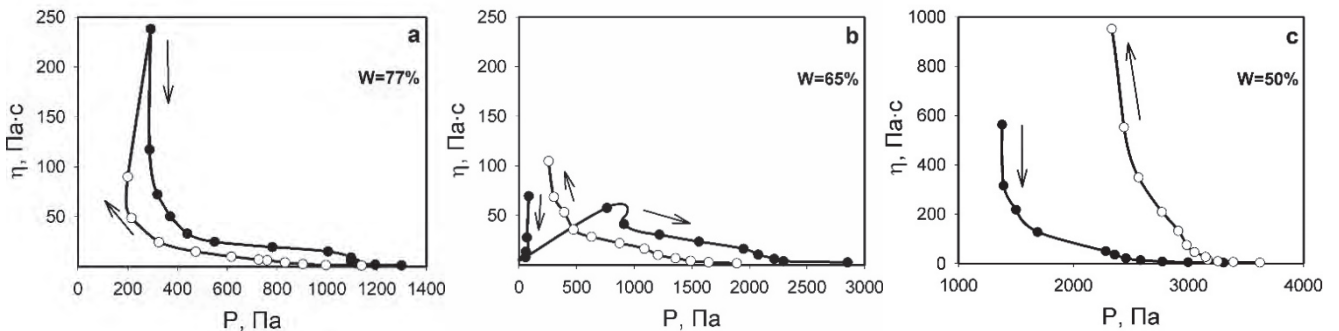


Рис. 11. Експериментальні реологічні криві за різної вологості (W) для Чорноморського пелітового осаду: a – тиксотропія; b – ультра- і гіпераномалія в'язкості; c – ультрааномалія в'язкості

Ультрааномалія в'язкості, яку практично вперше експериментально зафіксовано в 2003 році, вперше пояснено в даному дослідженні. Загалом із зростанням концентрації дисперсної фази характер течії дисперсій змінюється в напрямку тиксотропний – дилатантно-реопексний – гіпераномальний – ультрааномальний (рис. 10).

Таким чином, на основі виконаних комплексних фізико-хімічних,

мікробіологічних і геомеханічних досліджень і з використанням літературних джерел в Розділі 3 розвинуто теоретично-експериментальні уявлення про механізми трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів, в тому числі в умовах критичних процесів. Відмічено провідне значення нано-і мікроструктур в протіканні повзучості і критичних явищ, головними чинниками яких є нанохімічне геомеханічне і біоколоїдне синергетичне диспергування та наступні коагуляційно-конденсаційні трансформації при пружно-пластичній течії дисперсій. Показано, що із зростанням концентрації дисперсної фази і її течії, зміна в'язкості дисперсій в залежності від напруги зсуву змінюється в напрямку тиксотропний → дилатантно-реопексний → гіпераномальний → ультрааномальний характер течії. Встановлено, що прояв ультрааномалії в'язкості в залізоалюмосилікатних дисперсіях може призвести до появи критичних явищ – селевих зсувів підводних та надводних осадів і ґрунтів. На основі виявлених закономірностей надано попередні рекомендації щодо управління критичними явищами за допомогою високодисперсних техногенних шламів і відвалів заліzosилікатних рудних матеріалів.

Системний аналіз результатів досліджень наноструктурних явищ в залізоалюмосилікатних матеріалах земної кори, в тому числі критичних, і експериментальних даних щодо впливу на ці явища синергетичних нанохімічних і мікробіологічних процесів, вказують на науково обґрунтовану можливість досягти найближчим часом досить точного опису нанохімічних і реологічних механізмів багатьох звичайних і критичних процесів переміщення осадів, що відбуваються в земній корі і на її поверхні, в водоймищах, морях і океанах та в техногенних умовах. Проведені дослідження дозволили більш детально розглянути уявлення про механізми повзучості ґрунтів і осадів НЗАССМ та трансформації механічно напружених ділянок дисперсної структури. Встановлено основні глобальні принципи фізико-механічного, нанохімічного і біоколоїдного регулювання структурних властивостей ЗАССМ, НЗАССМ, ПО та дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ.

Відмічено вплив ефекту ультрааномалії в'язкості на природні критичні процеси за участі ЗАССМ й НЗАССМ і накреслено подальші шляхи розвитку вказаних фундаментальних проблем, а також надано узагальнені рекомендації щодо їх практичного використання.

В **Розділі 4** представлено результати досліджень механізмів колоїдно-хімічних, наноструктурно-нанохімічних та біоколоїдних процесів в пелітових осадах з властивостями пелоїдів (лікувальних грязей), показано їх взаємозв'язок з властивостями введених в них активуючих добавок в залежності від їх хімічного й мінералогічного складу, умов попередньої обробки. Окреслені умови (попереднє прожарювання добавок глини, перемішування пелоїдних композицій в ламінарному або турбулентному режимі та використання інших гідромеханічних впливів) суттєво змінює біологічну активність лікувальних грязей. Уточнено і систематизовано уявлення про синергетичний взаємозв'язок нанохімічних і геомеханічних перетворень, колоїдно-хімічних властивостей і біологічної активності пелоїдних композицій, до складу яких входить кальцит, залежно від того, перебувають такі

композиції в стані спокою, наприклад після аплікації на шкіру тварин (термодинамічно ізольована система), або інтенсивного турбулентного перемішування (відкрита дисипативна система).

При дослідженні приділено додаткову увагу недостатньо вивченим глибоководним (2 км) чорноморським осадам гігантського родовища пелоїдів, а також пелоїдам Куяльницького лиману, бентонітовій глині, глауконіту і гідролюді. Згідно з даними рис. 12, в процесі біоколоїдного відновлення чорноморських пелоїдних осадів симбатно змінюються показники процесу: $\lg K_{YU}$, в'язкість пелоїдної суспензії і концентрація відновленого заліза. Дані рис. 3 також підтверджують цей висновок. Відмічений зв'язок показників біоколоїдного відновлення вказує на те, що процес проходить під впливом метаболізму мікроорганізмів, продукти якого впливають на структурні і нанохімічні трансформації неорганічних мінеральних компонентів.

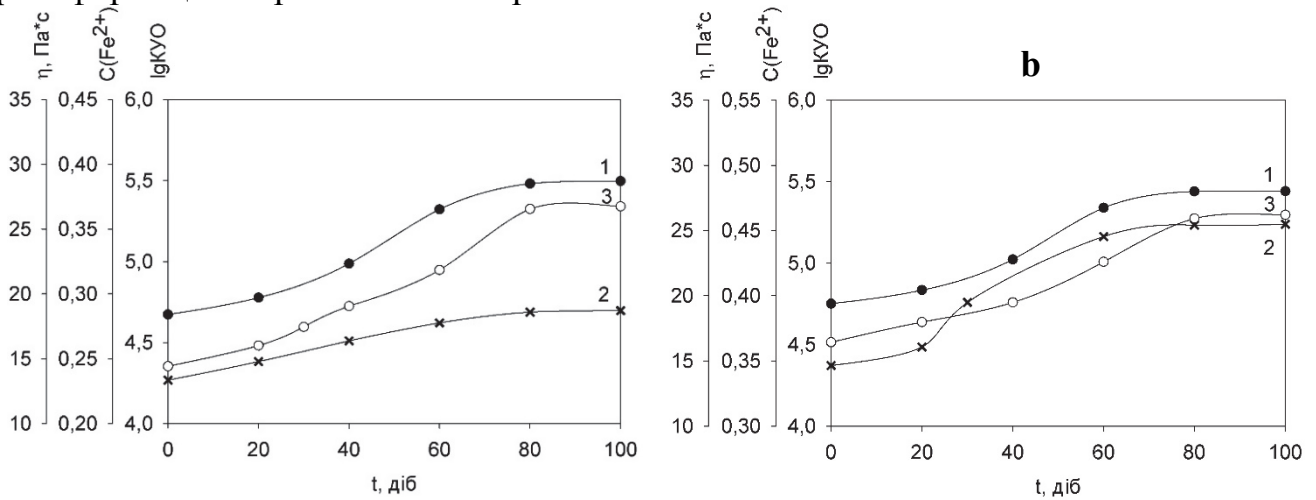
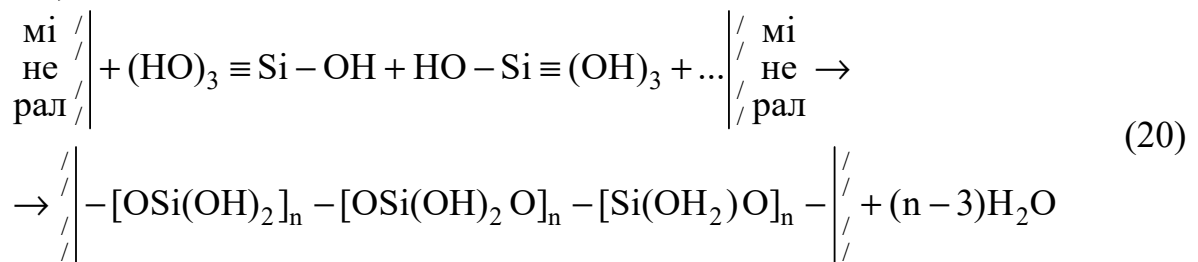
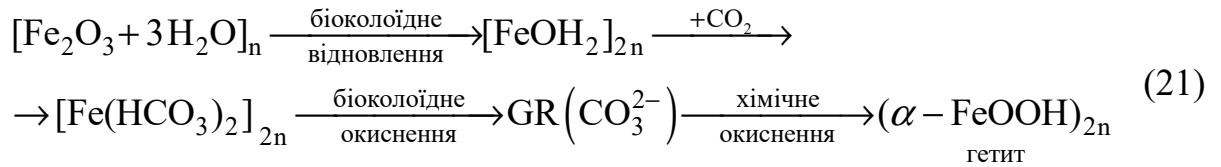


Рис. 12. Залежність властивостей чорноморського (а) і куяльницького (б) пелагічних осадів від терміну їх біоколоїдної обробки: 1 – кількість колонієутворюючих мікроорганізмів ($\lg K_{YU}$); 2 – концентрація відновленого заліза $C(Fe^{2+})$; 3 – в'язкість (η , Па·с)

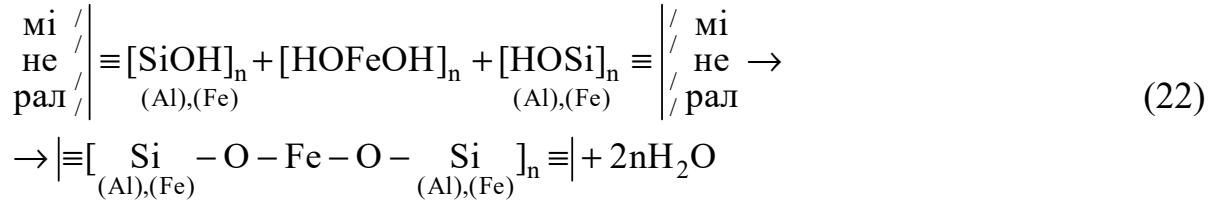
Орієнтуючись на проведені сорбційні, рентгенодифрактометричні, реологічні і мікроскопічні дослідження, можна зробити деякі висновки, які доповнюють і уточнюють відомі, або обґрунтовують нові уявлення про біоколоїдні процеси в пелагічних осадах. Найбільш вірогідно, що вони супроводжуються синергетичними й симбатними нанохімічними, наноструктурними і фізико-механічними контактними міжфазними взаємодіями, обумовленими хімічними і бактеріальними процесами і реакціями, згідно наданих схем:



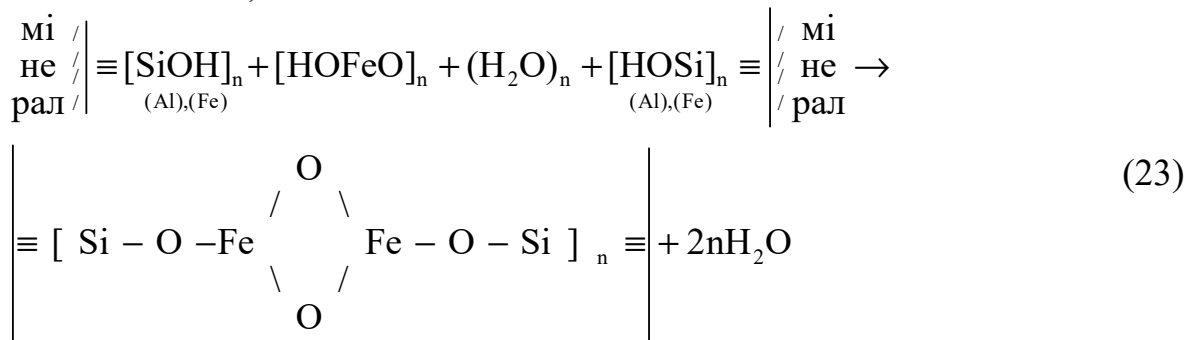
(міжфазна нанохімічна структурна поліконденсація силікатних нанокластерів і наночастинок);



(біоколоїдне відновлення-окиснення заліза за участі біогеоценозів);



(міжфазна нанохімічна контактна взаємодія і структурування в НЗАССМ за участі нанокластерів і наночастинок гідроксидів кремнію, двовалентного заліза, алюмосилікатів або GR);



(міжфазна нанохімічна контактна взаємодія в ЗАССМ за участі нанокластерів і наночастинок гетиту, утвореного в процесі часткового мікробіологічного окиснення попередньо відновленого гідроксиду двовалентного заліза до GR і наступного його хімічного окиснення).

Більш детальні дослідження показали, що паралельно з відновними процесами виникнення нестійких наноутворень типу $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і GR, йдуть одночасні процеси їх мікробіологічного і хімічного окиснення до наногетиту за рахунок кисню повітря з наступними контактними взаємодіями по схемі (23). Згідно цієї схеми кількість зв'язків залізо–кисень зростає в 1,5 рази у порівнянні зі схемою (22), що вказує на вплив синергетичних явищ на міцність, стійкість і швидкість утворення контактних міжфазних наноструктурних зв'язків в системах типу НЗАССМ, що включають сполуки Fe^{3+} . Крім впливу біогеоценозів на складні біоколоїдні процеси в ЗАССМ, НЗАССМ і пелоїдних осадах, важливу роль в них відіграють і фізико-механічні процеси наноструктурування за участі глин. Мікрофотографії пелоїдів показано на рис.13.

Отримані експериментальні результати показали, що наноструктурні і нанохімічні процеси в ЗАССМ, НЗАССМ і осадах на їх основі контролюються відповідними процесами метаболізму мікроорганізмів, які входять до складу вивчених систем і осадів. Встановлено, що до таких мікроорганізмів відносяться головним чином залізоредакуючі і автотрофні бактерії, які виробляють сотні і тисячі амфіфільних поверхнево-активних речовин (ПАР) – амінокислоти та інші органічні

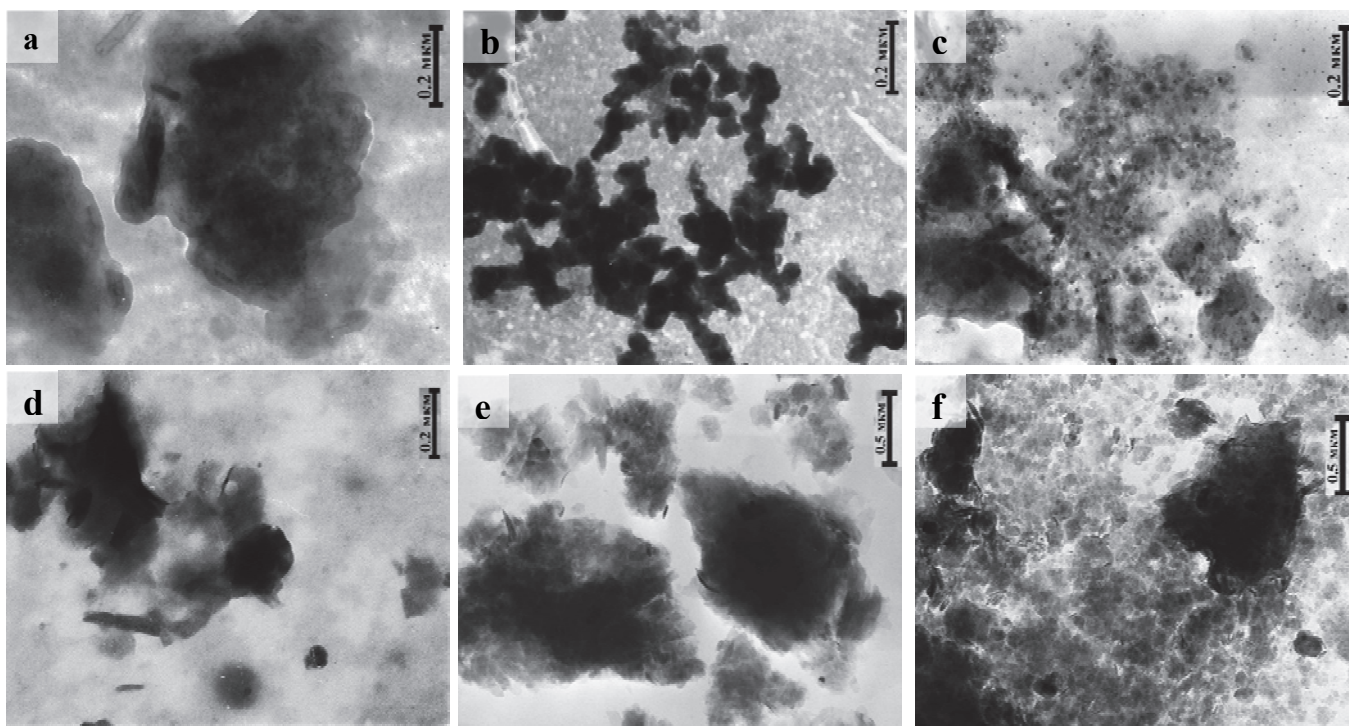


Рис.13. Мікрофотографії пелоїдних осадів і глин:
 а – чорноморський осад, б – кюяльницький осад, с – азово-чорноморський осад,
 д - бентонітова глина, е – глауконіт, ф – гідрослюда

сполуки. Такі ПАР приймають участь у фізико-механічних процесах гідратаційного самодиспергування мікро- і макрочастинок ЗАССМ і ПО до колоїдних і наночастинок. Показано, що одночасно, завдяки бактеріальним реакціям, Fe^{3+} мікро- і макрочастинок переходить у Fe^{2+} у складі виникаючих нанокластерів і наночастинок залізовміщуючих мінералів (гідроксидів і силікатів). Останні під дією CO_2 і O_2 повітря трансформуються хімічним або мікробіологічним шляхом в нестійкі шаруваті подвійні гідроксиди ШПГ $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}$ Green Rust, головним чином типу $GR(CO_3^{2-})$. Відповідно хімічні процеси між O_2 повітря і Green Rust призводять до їх послідовного і досить швидкого перетворення завдяки синергетичним процесам в такі наноструктури: $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}FeOOH$ (лепідокрокіт) $\rightarrow \alpha\text{-}FeOOH$ (тетит), а далі знов в $Fe^{3+}\text{-}Fe^{2+}$ – сполуки у складі мікрочастинок. Останні в контактних зонах колоїдних, мікро- і макрочастинок приймають участь у нанохімічних процесах створення коагуляційно-конденсаційних структурних зв'язків в НЗАССМ, що впливають на їх реологічні і інші фізико-механічні характеристики. Підтверджено, що із збільшенням концентрації твердої фази в НЗАССМ типу пелоїдів контактні зв'язки змінюються наступним чином: коагуляційні \rightarrow міжфазні \rightarrow твердоподібні \rightarrow кристалізаційні. Відповідно течія дисперсій НЗАССМ із зростанням концентрації твердої фази та вмісту наночастинок змінюється в напрямку: тиксотропія \rightarrow дилатансія \rightarrow реопексія \rightarrow гіпераномалія в'язкості \rightarrow ультрааномальна пластична течія твердоподібних структур. За допомогою теоретичних уявлень фізико-хімічної і класичної механіки і геомеханіки встановлено механізм аномальної пластичної течії. Надано приклади використання пелоїдів і окремих глин (бентонітів і глауконітів) в курортній і медичній практиці.

Досліджено також біологічно-хімічні і нанохімічні процеси в пелоїдах на основі карбонат- та залізовміщуючих глинистих мінералів. Подібні донні відкладання Чорного моря, тип яких безсумнівно існує й в інших морях і океанах відповідно до широко відомих геологічних механізмів утворення пелагічних осадів, мають унікальні лікувальні властивості. Однак вплив на протікаючі в них колоїдно-хімічні і нанохімічні процеси при введенні в них додатково нанорозмірних карбонатних та інших добавок практично не вивчався. Це послужило підставою для проведення наступного дослідження.

Результати, отримані для модельних пелоїдних композицій, у які вводилися прожарений бентоніт або суспензія нанокорбонату кальцію, що містять наночастинки вказують на покращення адаптогенної дії таких композицій (рис. 14). Їх роль поступово нівелюється, тому що глинисто-карбонатні композиції в стані спокою зазнають старіння у зв'язку з процесом ізотермічної перегонки, що протікає в них. У той же час у відкритих дисипативних системах (в умовах турбулентного перемішування) спостерігається, як було встановлено в дослідгах, у присутності NaCl і діоксиду вуглецю повітряного середовища, явище нанохімічної перекоонденсації мікрочастинок карбонатів (рис. 15).

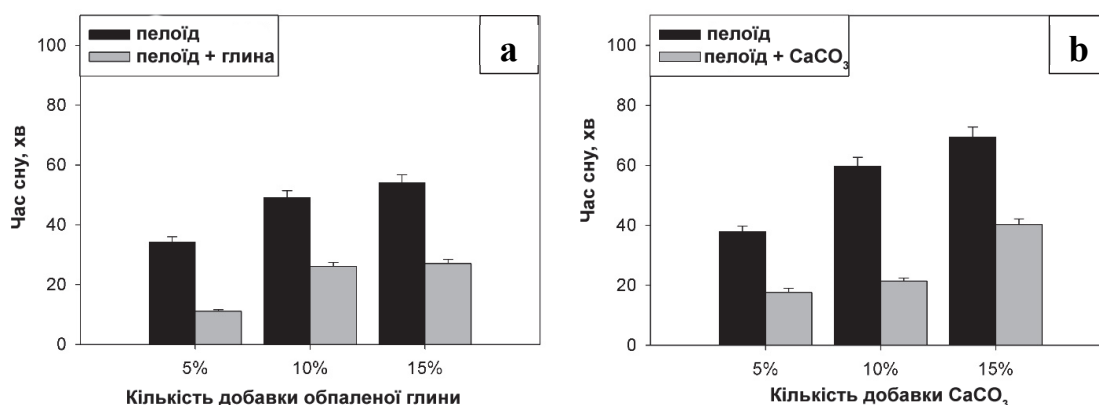


Рис. 14. Вплив прожареного при 600°C бентоніту (а) та наночастинок карбонату кальцію (б) на тривалість медикаментозного сну піддослідних тварин (адаптогенна дія на печінку)

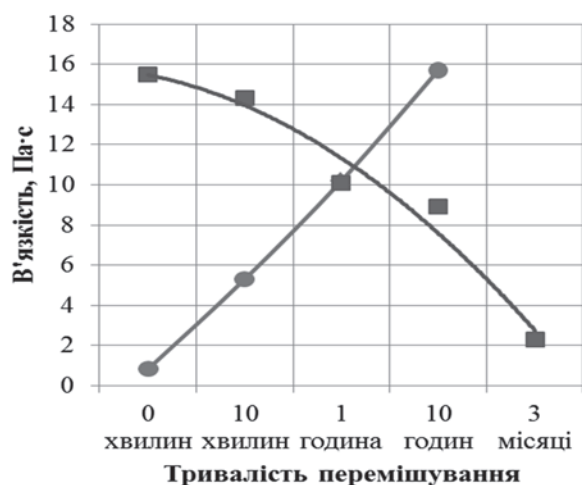


Рис. 15. Залежність ефективної в'язкості 50%-ої глинисто-карбонатної пелоїдної суспензії в морській воді від тривалості перемішування:

- – у стані перемішування (нанохімічна перекоонденсація),
- – у стані періодичного спокою (ізотермічна перегонка)

Ці результати свідчать на користь того, що при перемішуванні реалізується механізм нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів з їх частковою нанохімічною перекоонденсацією до наночастинок під впливом механохімічних

процесів, що сприяють його здійсненню. Це позитивно впливає на колоїдно-хімічні властивості й медико-терапевтичну активність пелоїдів.

Додаткове дослідження біологічної активності й протизапальної дії пелоїдів з нанодобавками на інтактних тваринах і в умовах моделювання овальбумінового артрити, а також у лікувально-курортній санаторній практиці показало, що профілактичний курс аплікацій лікувальними грязьовими композиціями супроводжується значним ефектом, обумовленим поліпшенням метаболічних і імунологічних показників запалення, а також підвищенням глюкокортикоїдного фону в організмі. Дослідження фізико-хімічних і мікробіологічних властивостей і аналіз отриманих лабораторних і практичних даних свідчать про те, що пелоїдний мікробіоценоз глибоководних донних відкладень Чорного моря є утворенням, здатним до самоочищення та відновлення свого складу. Переважаючий вміст у досліджуваних пелоїдах нітрифікуючих і залізоокиснювальних аеробних бактерій свідчить про протікання досить активних окисних процесів, які збагачують середовище протеазами, каталазами та іншими ферментами і біологічно-активними речовинами.

Таким чином, з використанням фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біологічних методів і теоретичних уявлень фізико-хімічної і класичної геомеханіки досліджені процеси нанохімічного структуроутворення із участю біогеоценозів в залізоокисно-гідроксидно-силікатних системах, на основі пелоїдних осадів і вміщуваних в них глинах – бентонітових, глауконітових та інших.

У результаті проведеного дослідження встановлено, що добавки природних гідрофільних бентонітів до пелоїдів практично не змінюють біологічну активність лікувальних грязей і, отже, не погіршують медико-терапевтичні характеристики пелоїдних композицій. Прожарені гідрофільні бентоніти при концентрації до 15%, а також нанокальцит суттєво поліпшують біологічну активність пелоїдів. Ці результати свідчать про те, що збільшення кількості агрегатів наночастинок у пелоїдах за рахунок введення в них прожарених нанопористих бентонітів або наноструктурованого карбонату кальцію підсилює біологічну активність пелоїдів за рахунок підвищеної сорбційної і іонообмінної здатності наночастинок кальциту й прожарених, дегідратованих глинистих мінералів у складі бентоніту.

У результаті виконаного дослідження й аналізу накопичених відомостей про колоїдно-хімічні й нанохімічні перетворення в глинисто-карбонатних структурах показано, що наявність наночастинок у складі глинисто-карбонатних пелоїдів, що містять солоне водне середовище (ропу) і контактуючих з CO₂ атмосферного повітря, може суттєво впливати на колоїдно-хімічні властивості пелоїдних композицій і їх біологічну активність. Встановлено синергетичний взаємозв'язок нанохімічних і геомеханічних перетворень, колоїдно-хімічних властивостей і біологічної активності пелоїдних композицій, що містять кальцит, залежно від того, перебувають такі композиції в стані спокою, наприклад після аплікації на шкіру тварин (термодинамічно ізольована система), або інтенсивного турбулентного перемішування (відкрита дисипативна система).

В Розділі 5 розглянуто нано- і мікроструктурні трансформації дисперсних гірських порід, ґрунтів і мулів, до складу яких входять домішки карбонатів Ca (Mg, Fe), виникаючі як наслідок мікробіологічних процесів диспергаційних перетворень в

ЗАСМ, які використовуються при створенні захисних бар'єрів, в медицині, курортології та в багатьох інших сферах практичної діяльності. У якості основних зразків для досліджень використовували пелоїди гігантського родовища пелітових осадів Чорного моря (рис.16 і 17) й гетито-сапонітові залізоалюмосилікатно-карбонатні дисперсні осадові відкладання, розташовані на півдні Азовського моря, а також зразки щільних гірських залізооксидноалюмосилікатних порід і ґрунтів для моделювання окремих процесів.

Відповідно до теоретичних уявлень сучасної колоїдної хімії, формуванню осадкових матеріалів передують геомеханічні трансформації гірських порід, що супроводжуються механохімічними і нанохімічними процесами утворення нано- і мікрочастинок, а також наступними нано- і мікроструктурними контактними взаємодіями. Як правило, гірські породи диспергуються по нанотріщинах за механізмом гідролітичного руйнування силікатних структур:

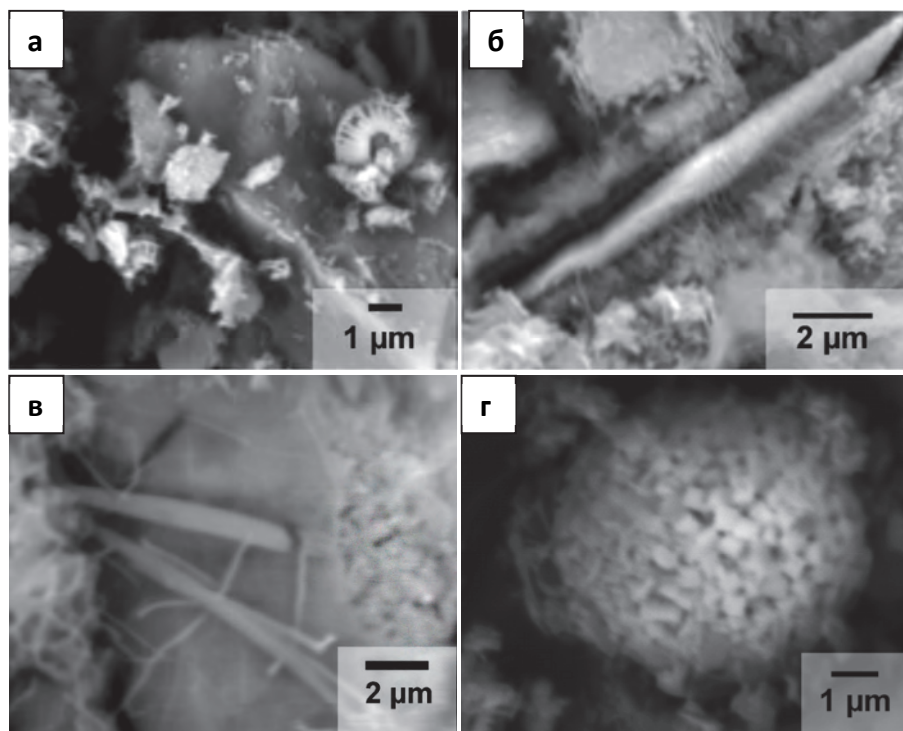
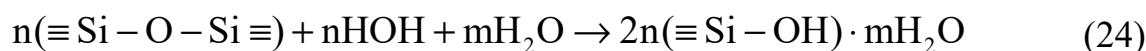


Рис. 16. Мікрофотографії залізооксидноалюмосилікатно-карбонатних пелітових осадів з мікроорганізмами і деякими продуктами їх метаболізму:

- (а) – Foraminifera;
- (б і в) – ціанобактеріями;
- (г) – гідротроїліт - продукт життєдіяльності сульфатредукуючих бактерій

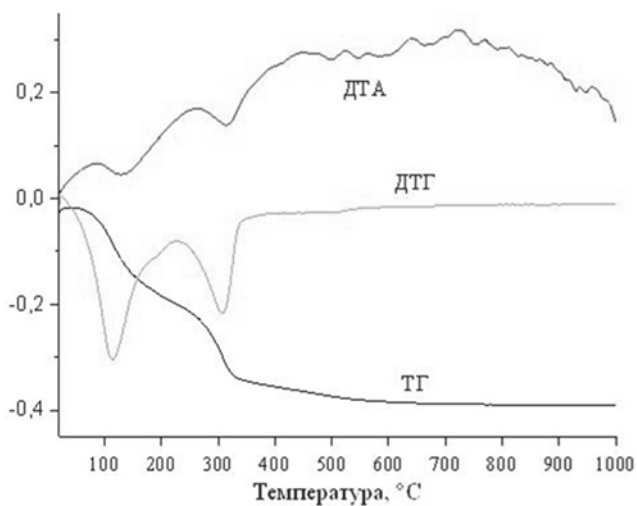


Рис. 17. Термограма гетито-сапонітового залізооксидноалюмосилікатно-карбонатного дисперсного осадового матеріалу

Такі процеси гідролітичного розщеплення щільних гірських порід, але маючих нано- і мікрокристалічну структуру, протікають відносно швидко (десятки тисяч років). Експериментально також було показано, що в пористих або попередньо диспергованих за вищевказаним механізмом мікрокристалічних матеріалах, для здійснення подібних процесів досить в деяких випадках й декількох днів або годин (рис. 18). Ці дані додатково вказують на зростання синергетичного впливу на складні трансформації ЗАСМ встановлені в Розділах 3 і 4. Так, при комплексному впливі механічних сил, хімічних і надохімічних реакцій, а також поверхнево-активних речовин органічної та неорганічної природи досягається синергетичне скорочення процесу диспергування щільних мікрокристалічних гірських порід від декількох днів до декількох годин. На рис.18 представлено експериментальні результати, що показують, як залежить в'язкість суспензії залізооксидної алюмосилікатної гірської породи подрібненої протягом 1-6 годин до розміру частинок менше 63 мкм від хімічної будови різних поверхнево-активних силікатних нанокластерів.

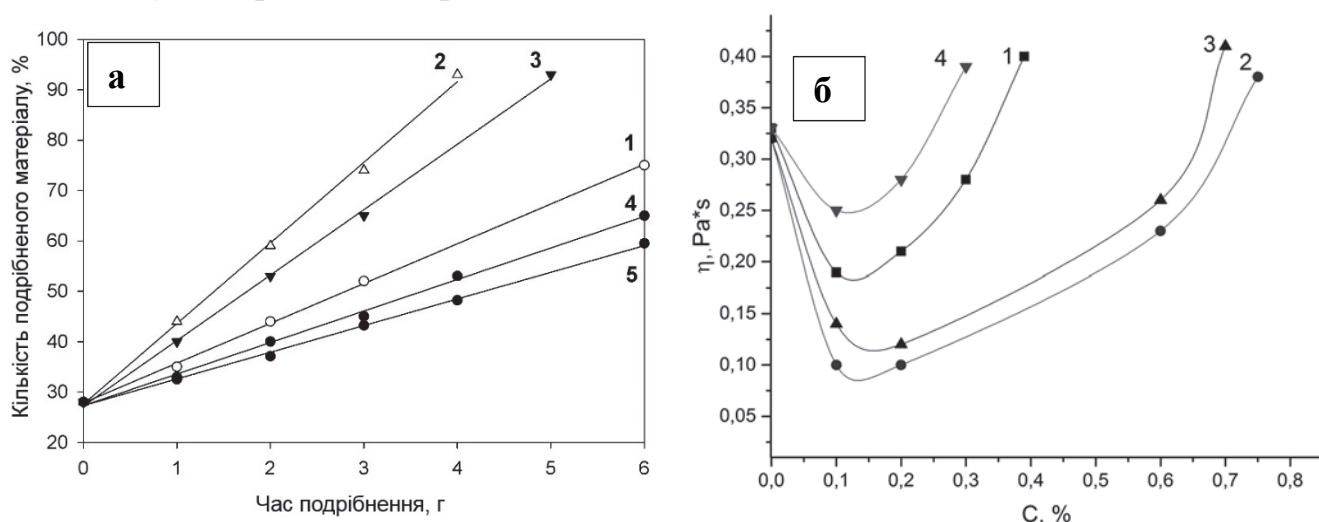


Рис. 18. Кінетика диспергування у воді ЗАСММ (Криворізької руди) з розміром частинок < 1 мм, до розміру частинок менше < 63 мкм при вмісті у воді силікатних нанокластерів різної будови в кількості 0,2 % (а). Вплив хімічної будови силікатних нанокластерів на в'язкість (η) 50%-х суспензій (б). 1 – $(\text{Si}_2\text{O}_7^{2-})_n$; 2 – $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$; 3 – $(\text{SiO}_3^{2-})_n$; 4 – $(\text{SiO}_4^{4-})_n$; 5 – без добавки

Аналіз кінетичних залежностей (рис.18) дозволяє зробити деякі додаткові висновки щодо характеру процесів, що підпорядковуються рівнянню:

$$(S - S_0)^2 = kt \quad (25)$$

де S і S_0 – поточна і вихідна зовнішня питома поверхня диспергуємого матеріалу; k – умовна константа швидкості гетерофазного процесу; t – тривалість процесу. Питома поверхня (S) пропорційна середньому діаметру ($d_{\text{сер}}$) частинок матеріалу, що подрібнюється, тому рівняння (25) може бути представлено у вигляді:

$$(d_{0\text{сер}} - d_{\text{сер}})^2 = k't \quad (26)$$

де $d_{0\text{сер}}$ і $d_{\text{сер}}$ – середній діаметр частинок матеріалу до та після подрібнення; k' – умовна константа швидкості гетерофазного процесу.

Очевидно, що рівняння (26) придатне для аналізу фізичних процесів диспергування не тільки щільних, але й пористих і пористо-мікрокристалічних частинок матеріалу, що подрібнюється, тому що внутрішня питома поверхня, яка

залежить від пористості, у цьому випадку практично не впливає на швидкість диспергування. У випадку ж диспергування пористих частинок під впливом механо- і на노хімічних процесів, що протікають у щілинах і порах подрібнюємого матеріалу, сумарна швидкість диспергування буде більше швидкості диспергування аналогічного щільного матеріалу на величину, пропорційну швидкості механохімічного диспергування у внутрішніх порах. Звідси виходить, що, маючи пористий і близький до нього по складу непористий матеріал, можна за допомогою рівнянь (25) і (26) оцінити внесок нанохімічних реакцій, які супроводжують механохімічне диспергування, у загальний ступінь диспергування.

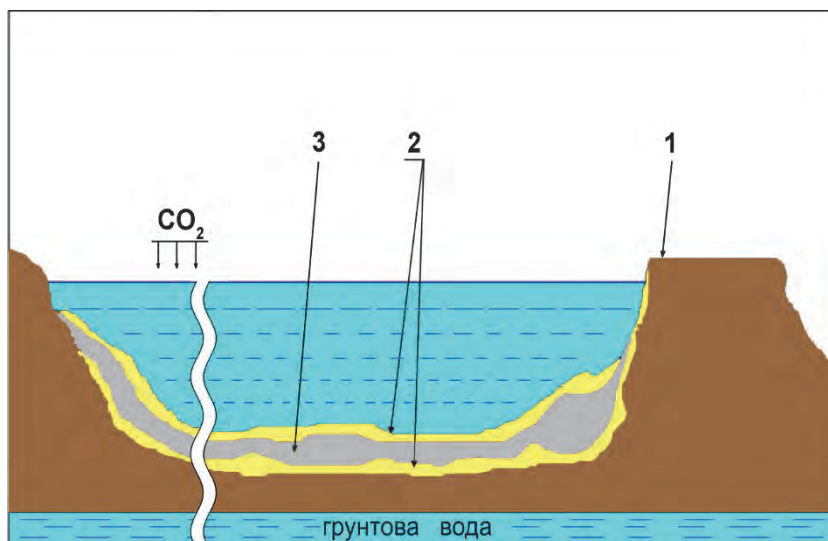


Рис. 19. Схема бар'єрного захисту водойми з мінералізованою водою з використанням біогео- і нанотехнологій. 1 – гребля, 2 – бар'єрний щит (екран), 3 – наноструктурований залізооксидно-алюмосилікатно-карбонатний мікробіологічно активний матеріал

Отримані в Розділі 5 експериментальні дані та зроблені узагальнення дозволяють оптимізувати багато технологічних процесів за допомогою науково обґрунтованих рекомендацій і практичних розробок, наприклад для керування біотехнологією бар'єрного захисту водойм (рис. 19). Шар 3, контактуючи із шаром 2, утворює характерні для кожного шару біоценози (біогеоценози) мікроорганізмів (табл. 2), які беруть участь у мікробіологічних, нанохімічних і фізико-механічних процесах. В результаті таких комплексних впливів, опір щита механічним критичним зсувам зростає в 2-3 рази і знижується швидкість фільтрації шахтної води в ґрунтові води додатково на 50-60 %. Додатково відбувається й мікробіологічне очищення шахтної води. Така науково обґрунтована регульована біогеотехнологія бар'єрного захисту водойм гарантує найбільш високі протикритичні характеристики бар'єру та ефективну охорону навколишнього середовища з виконанням умов «зеленої хімії». При цьому з'являється можливість збільшити в 6-7 разів об'єм води, що зберігається у водоймі та збільшити гарантовану стійкість бар'єра з 3-5 до 10-15 років. Розроблена біогеотехнологія в рамках «зеленої хімії» дозволила збільшити об'єм шахтних залізородних вод, що зберігаються в промисловій водоймі м. Кривий Ріг (Україна), з 2 до 12 мільйонів кубометрів з гарантією їх екобезпеки протягом 10-15 років.

Таким чином, на підставі результатів електронно-мікроскопічних, термогравіметричних, рентгенофазових, реологічних, механохімічних і медико-біологічних методів дослідження запропоновано моделі фізико-механічних, механохімічних, нанохімічних, колоїдних і біоколоїдних процесів трансформації

Таблиця 2

Вміст деяких мікроорганізмів у морських пелоїдах при їх мікробіологічній активації (КУО/см³)

Тип мікроорганізмів	КУО/див ³ у пелоїдах		
	вихідних	відпрацьованих	після їхнього дозрівання
1. Маслянокислі	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
2. Сульфатредуючі	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
3. Нітрифікуючі	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$
4. Метаноутворюючі	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$
5. Залізоокислюючі	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
6. Амоніфікуючі (аеробні)	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^6$

залізооксидно-алюмосилікатних гірських порід, що супроводжуються утворенням нано- і мікродисперсних пелітових осадів, пелоїдів (лікувальних грязей), глин, ґрунтів, осадових залізосилікатно-карбонатних рудних матеріалів. Показано роль у цих процесах мікроорганізмів і виділяємим ними поверхнево-активних продуктів життєдіяльності. Відзначено, що стабільне існування екосистем, що містять залізооксидно-гідроксидно-алюмосилікатні полімінеральні дисперсні композиції, у значній мірі визначаються як попередніми процесами геомеханічного диспергування гірських порід, так і наступними більш глибокими диспергаційними процесами в результаті життєдіяльності біогеоценозів з різних мікроорганізмів. Поверхнево-активні амфіфільні продукти метаболізму останніх, кількість яких може досягати декількох тисяч, активують біоколоїдні взаємодії, обумовлені спільними колоїдними, біологічними, біохімічними і нанохімічними трансформаціями біогеоценозів живої і неживої речовини. Розвинено уявлення про роль і значення хімічних процесів різних типів і біоколоїдних процесів міжфазного утворення нанокластерів заліза та кремнію в зміні міцності контактних зон мікрочастинок полімінеральних дисперсних систем. Такі зміни відповідно впливають на їх реологічні властивості та на вибір наступних раціональних технологій створення стійких до критичних явищ композицій ЗАССМ і НЗАССМ. Показано, що в присутності хлориду натрію (морська вода, ропа озер) навіть для малозалізистих глинисто-піщаних систем спостерігається дилатантно-тиксотропний характер течії, а при високому вмісті заліза, переважно у формі наноструктурованого гетиту, спостерігається гіпераномальний ріст в'язкості і напруги зсуву концентрованих залізоалюмосилікатних суспензій і посилення в них контактних взаємодій в результаті життєдіяльності мікроорганізмів. Розглянуто застосування ЗАССМ у спорудженні стійких до критичних явищ захисних бар'єрів, медицині та курортології тощо.

В **Розділі 6** розглянуто і систематизовано роль нано- і мікродисперсних структур в практично важливих різновидах ЗАСМ і НЗАСМ – біоколоїдних залізооксидно-алюмосилікатних рудних матеріалах (ЗСРМ) в процесах їх трансформації, диспергування, розділення компонентів на немагнітну і магнітну складові та відновлення останньої за підвищених температур до магнетиту або мікрочастинок металічного заліза. Вибір матеріалів типу ЗСРМ було обумовлено тим, що їх вміст в земній корі вже перевищив 25%, в той час як можливості їх високоякісної екобезпечної переробки весь час скорочуються.

З викладених міркувань є актуальним дослідження синергетичного взаємозв'язку трансформації ЗСРМ з їх хімічними, фізико-геомеханічними, мікробіологічними і нанохімічними перетвореннями, а також з процесами їх відновлення за високих температур і очищення від домішок нано- і мікрочастинок кремнезему, миш'яку і фосфору.

Реологічне дослідження типового ЗСРМ (рис. 20а) показало, що течія його концентрованих суспензій характеризується нестандартною аномалією (ультрааномалією) в'язкості. Дифрактограма зразка (рис. 20б) вказує на аморфну високодисперсну будову ЗСРМ. До його складу входили гетит, сапоніт, кварц, сульфід, нанодисперсні домішки фосфатів і арсенатів алюмінію та заліза, що мають мікробіологічне походження.

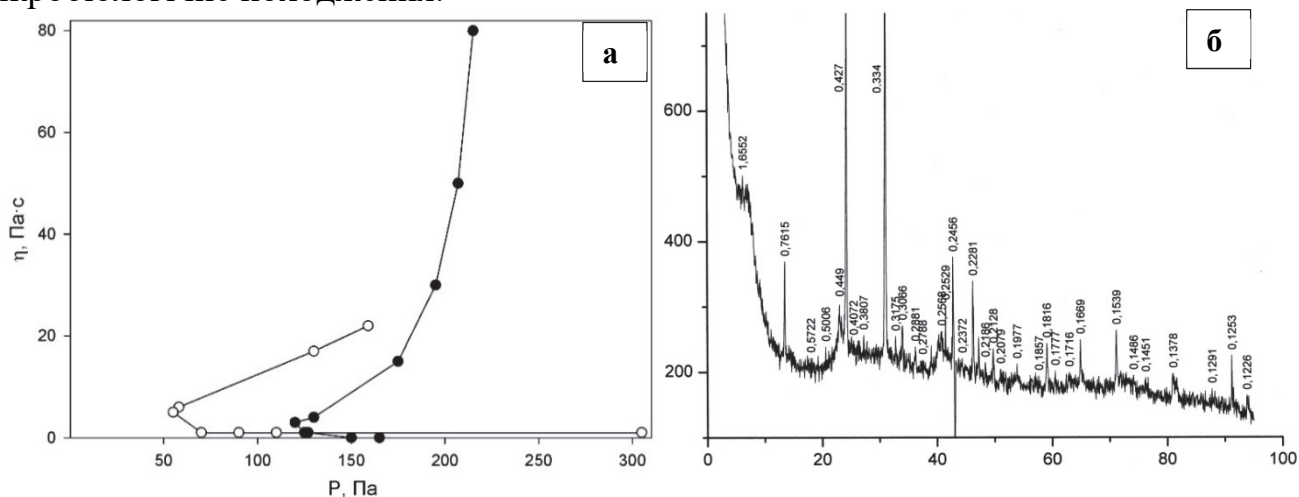


Рис. 20. Характеристики осадового ЗСРМ біоколоїдного походження: (а) залежність в'язкості (η) від напруги зсуву (P) при вологості суспензії 46%. (●) – «прямий» і (○) – «зворотний» хід кривих; (б) Рентгенодифрактограма

Згідно отриманим термограмам, процеси відновлення ЗСРМ починаються вище 450°C і протікають по сумарній реакції $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{нано, мікро}) + \text{CO}$ до $990-1000^{\circ}\text{C}$. Вище цієї температури магнетит відновлюється до вюститу (FeO), а потім в інтервалі $1050-1150^{\circ}\text{C}$ протікає активний процес металізації за реакцією $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$, а залізо бере участь в утворенні наноаморфного вуглецевого відновника ($\text{C}_{\text{нано}} + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{нано}}$) з летучих вуглеводнів, що утворюються в присутності H_2O при термічному розкладанні вугілля.

Дослідження ролі мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп, насамперед залізовідновних бактерій, свідчать про їх здатність покращувати фізико-хімічні і медико-біологічні властивості суспензій ЗСРМ після їх реактивації та про реалізацію гідролітичного механізму подальшого диспергування частинок дисперсних фаз під впливом продуктів типу амфіфільних ПАР, виділяємих мікроорганізмами в ході відновних процесів переходу Fe^{3+} в Fe^{2+} . Ці процеси практично не відрізняються від аналогічних процесів, наданих в розділах 3, 4 і 5, в тому числі і процесів синергетичного впливу лужних добавок на в'язкість суспензій та їх стрибкоподібну зміну при низьких швидкостях зсуву під впливом нанохімічних явищ. Результати, отримані в експериментальній частині роботи, дозволили запропонувати узагальнену схему фізико- геомеханічних, механохімічних і біоколоїдних процесів метаморфізму в геологічні епохи і трансформації в технологічних умовах матеріалів типу ЗСРМ за

участі nano- і мікродисперсних структур (рис.21). На рис. 22 надано мікрофотографії, які пояснюють процеси, надані на рис.21.

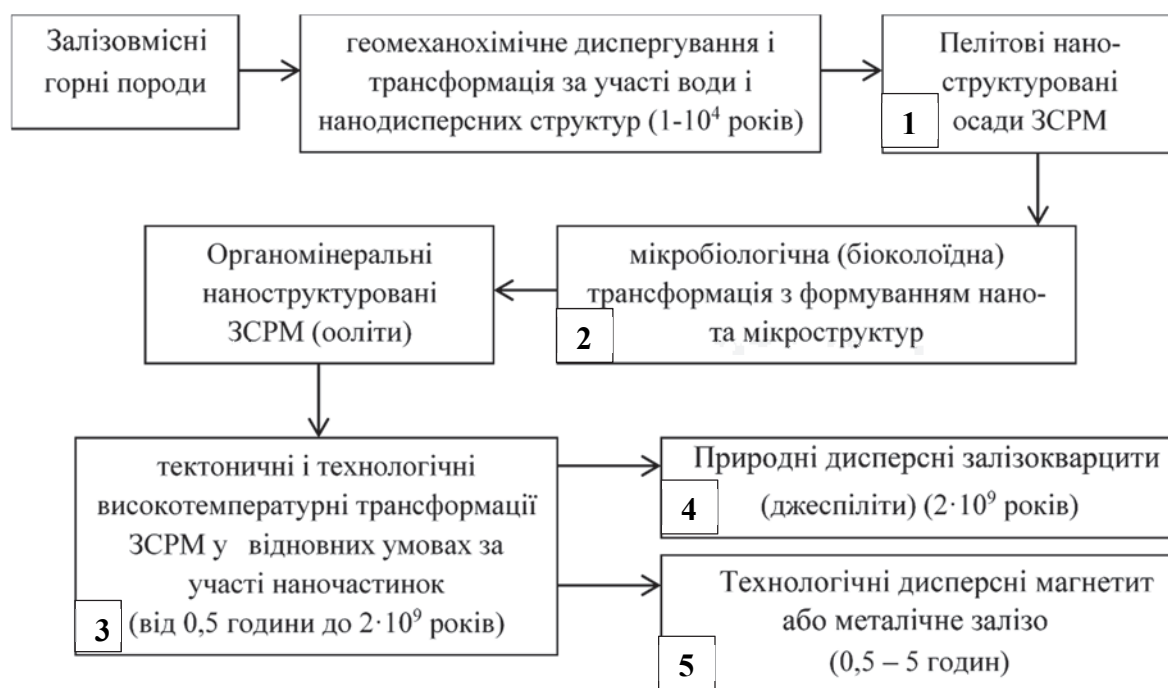


Рис. 21. Схема трансформування ЗСРМ у пелітові осади, джеспіліти та металізовані матеріали під впливом nano- і мікродисперсних структур та біоколоїдних процесів в геологічних та технологічних умовах

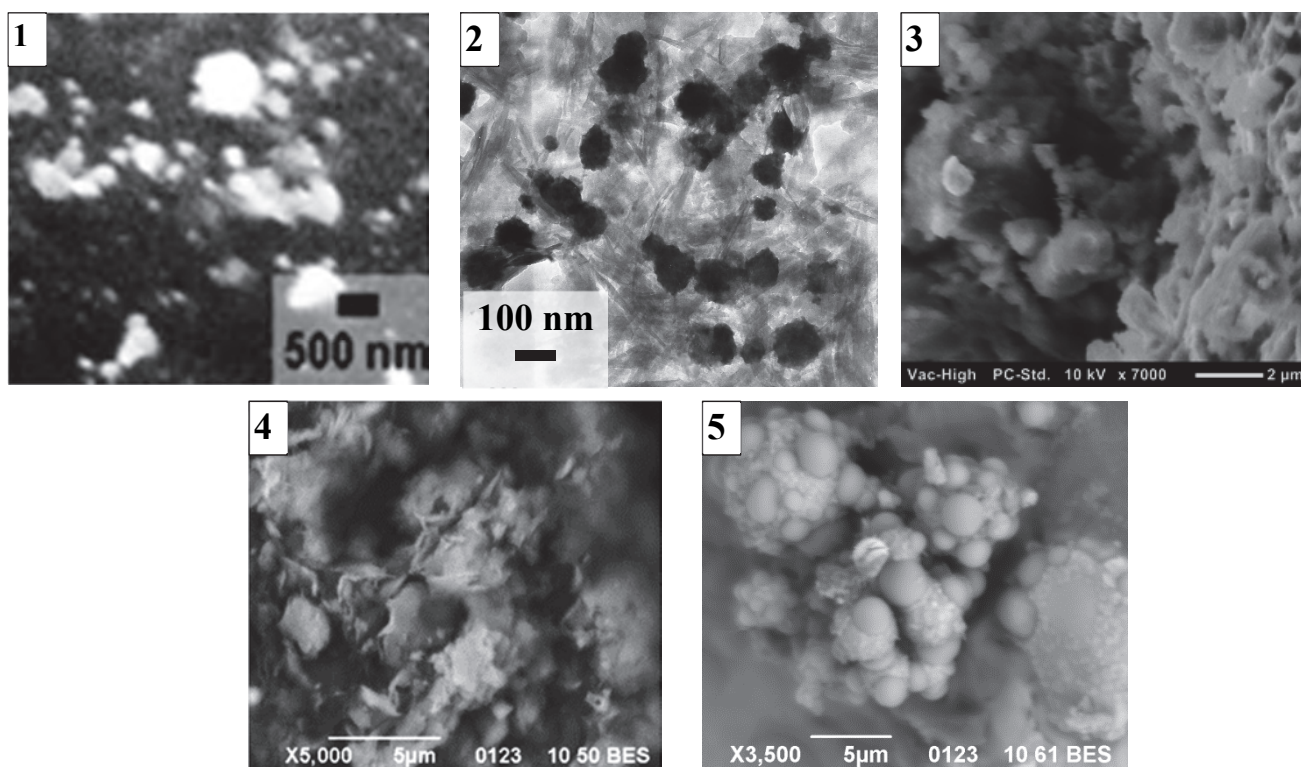


Рис. 22. Мікрофотографії структур, що утворюються на різних стадіях (1, 2, 3, 4, 5) процесів за схемою рис.21

Систематична технологічна перевірка отриманих фундаментальних результатів показала наступне:

У порівнянні з відомими сучасними технологіями одержання металізованих продуктів прямим відновленням сировини, отриманих при температурі до 1300°C, які мають більше на 2-3% забруднюючих домішок, ніж у сировині, в яку вводять високозбагачений концентрат (67-69% заліза), розроблені способи не потребують збагачення тому, що введені лужні добавки сприяють розвитку термомеханохімічного ефекту пошарового розділення металічних складових і неметалічних домішок. Це спрощує і робить екологічно безпечнішими процеси їх наступного розділення у водних розчинах. В табл.3 надано порівняльні характеристики вказаних способів.

Таблиця 3

Переваги розробленого способу збагачення

Показники	Вміст Fe у сировині, %	Температура відновлення, °C	Вміст Fe у продукті, %
Відомий спосіб	67-69	до 1300	87-88
Розроблений спосіб	35-40	1200-1250	95-97

Практична реалізація проведених систематичних наукових досліджень для одного з типових ЗСРМ дозволила також розробити прогностичні наукові засади для вдосконалення процесів переробки сировини із використанням нанотехнологій, які наводяться далі. Їх особливістю, крім використання елементів нанотехнологій і відновлення при 1200°C, є те, що очищення зазнає не вихідна сировина, а металізований напівпродукт, маса якого в 1,3-1,5 рази менша маси вихідного продукту, що дозволяє скоротити витрати на розділення, а відходи використати в інших галузях виробництва. Мікрофотографії магнітних і немагнітних продуктів термічної обробки реакційних сумішей представлено на рис.23, а електронномікроскопічний знімок суміші нановуглецевих частинок і карбїду заліза на рис.24.

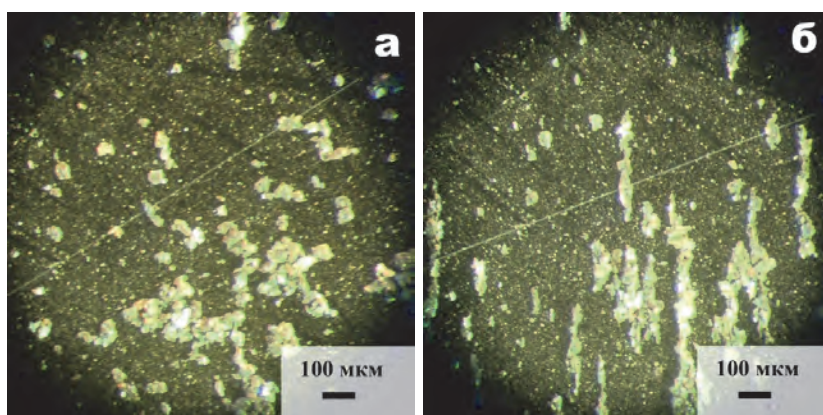


Рис. 23. Мікрофотографії, отримані на світловому мікроскопі (збільшення 56х) для металевих частинок фракції 0-63 мкм із хемосорбованими домішками (а – без магнітного поля, б – у магнітному полі)

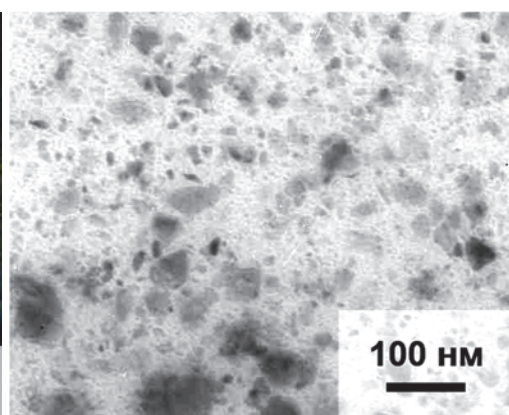


Рис. 24. Електронномікроскопічний знімок нановуглецевих частинок і карбїду заліза, виділених зі структури губчастого заліза, отриманого при 1200 °C

Процес проходить за схемами (27) і (28). А ефективність розділення його продуктів після подрібнення, окрім самого термомеханохімічного ефекту,

пояснюється впливом наноструктуруючих добавок на процес диспергування (рис.25), відповідно до уявлень, розглянутих у попередніх розділах.

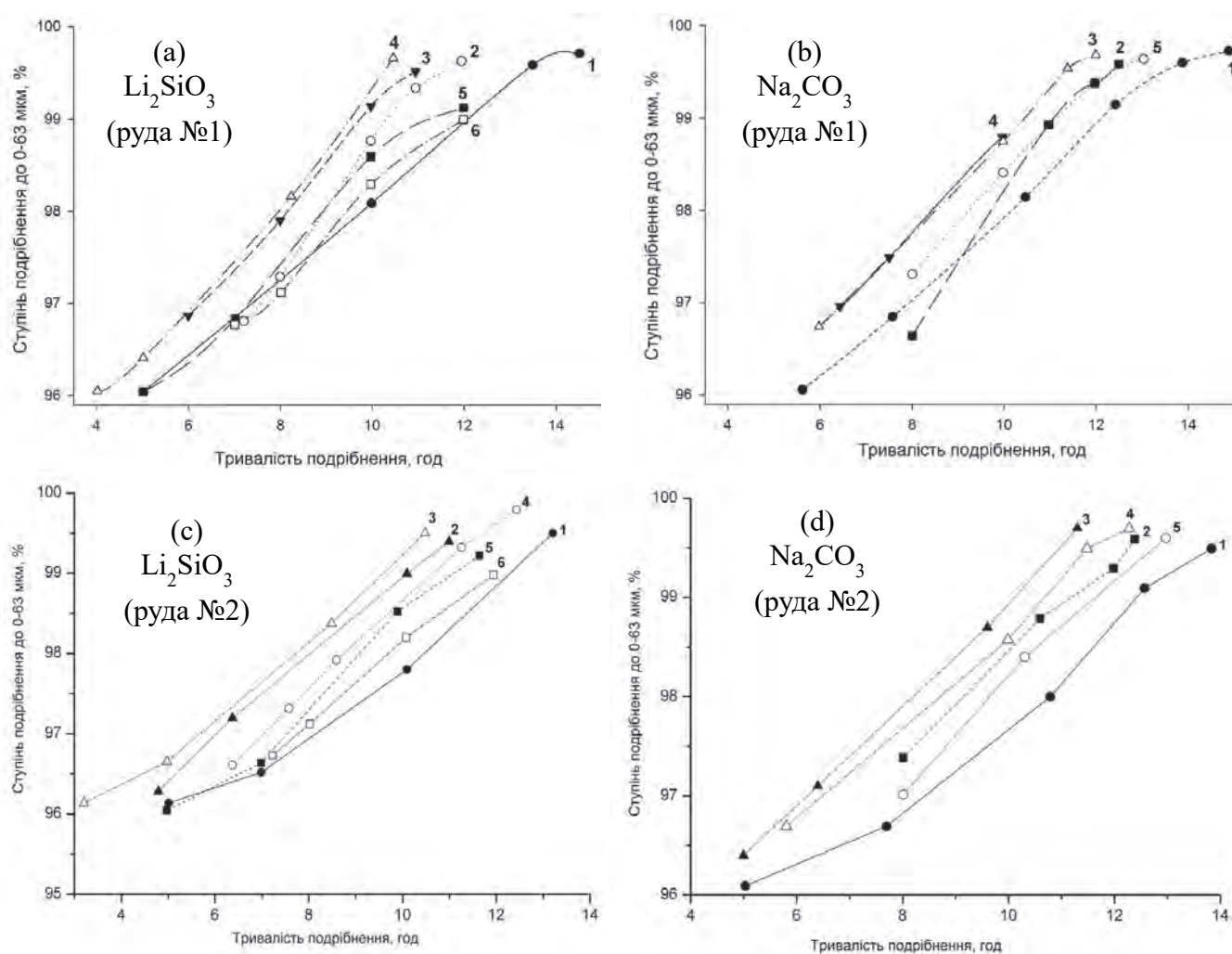
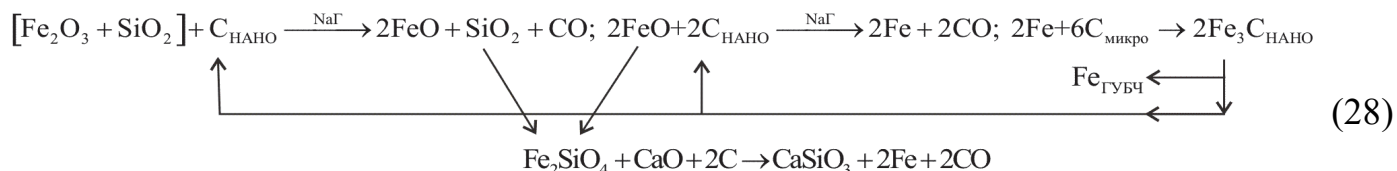
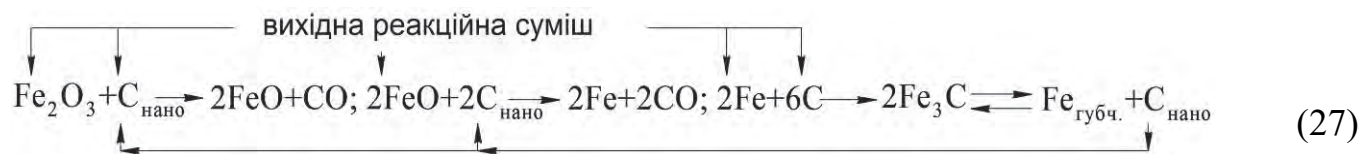


Рис. 25. Залежність ефективності процесу диспергування осадової біоколоїдної руди Азовоморського родовища від вмісту лужної наноструктурної добавки:

- (a) 1 – 0,00%; 2 – 0,18%; 3 – 0,25%; 4 – 0,30%; 5 – 0,40%; 6 – 0,70%;
- (b) 1 – 0,00%; 2 – 0,05%; 3 – 0,075%; 4 – 0,1%; 5 – 0,15%;
- (c) 1 – 0,00%; 2 – 0,10%; 3 – 0,15 %; 4 – 0,25%; 5 – 0,30%; 6 – 0,50 %;
- (d) 1 – 0,00%; 2 – 0,05%; 3 – 0,10%; 4 – 0,15%; 5 – 0,50%

Таким чином, за результатами виконаних досліджень запропоновано узагальнюючу модель механохімічного та гідрохімічного диспергування і трансформаційних явищ в полімінеральних залізоалюмосилікатних рудних матеріалах (ЗСРМ) і показано, що на노хімічні перетворення в процесах механічного впливу на залізоалюмосилікатні структури проходять за участю полісилікатних нанокластерів лужних металів. Показано, що хімічний та мінералогічний склад ЗСРМ, склад лужних домішок, рН середовища, умови їх термічної обробки суттєво впливають на процеси диспергування та розділення мікро- і наночастинок, виникаючих під одночасною дією хімічних та механічних сил. Встановлено, що термічна обробка ЗСРМ при температурах, близьких до 1200°C, у відновних умовах призводить до виникнення металічних мікрошарів, на поверхні яких дислокуються наночастилки силікатних, фосфатних, арсенатних, сірчаних та інших домішок, що дозволяє ефективно відокремлювати їх при механічній обробці. Вдосконалено процеси механохімічного розділення спеків в рідкому середовищі за рахунок попереднього термомеханохімічного диспергування ЗСРМ. Розроблено наукові засади нанотехнологій вилучення з полімінеральних термовідновлених структур ЗСРМ композиту на основі чавуну або сталі з одночасною їх очисткою від домішок силікатів, фосфатів, арсенатів, сірчаних сполук та надлишку вуглецю у вигляді нанопористих вуглесилікатних сорбентів та активуючих добавок до в'язучих матеріалів. З використанням елементів нанотехнологій розроблено захищені патентами України, РФ, Австралії та Китаю способи отримання магнетитових концентратів та залізних порошоків підвищеної чистоти. На підставі результатів відновлення залізних руд нановуглецем з одержанням губчатого заліза і наступної лужної очистки заліза зроблено висновок про те, що така очистка є найбільш ефективним способом відділення від металу неметалічних домішок. Показано значення нанохімічних реакцій, що супроводжують процес очистки, при обґрунтуванні оптимального методу подрібнення металу, що містить домішки наночастинок вюститу (FeO), вуглецю, цементиту (Fe₃C), а також мікрочастинок силікатів, фосфатів, арсенатів, сульфідів та ін.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

В роботі вперше з єдиних позицій систематично розглянуто взаємопов'язані складні процеси у дисперсіях різних залізоалюмосилікатних мінералів шляхом встановлення сумарного синергетичного впливу фізичних, колоїдно-хімічних, нанохімічних, нано- і мікроструктурних, фізико-хімічних і біоколоїдних взаємодій на властивості дисперсій та на вторинні індуковані в них процеси, включаючи структурну трансформацію і мінералогічну перебудову. Розглянуто і розширено сучасні уявлення колоїдної нанонауки і біоколоїдної хімії про складні трансформаційні процеси в індивідуальних і змішаних природних і техногенних дисперсних залізоалюмосилікатних мінералах, наприклад на основі залізних руд біоколоїдного походження, глин, глинистих мінералів, пелюїдів і турбідітно-пелітових морських донних осадів. Вперше зроблено суттєвий крок у розкритті механізмів взаємодій в недостатньо досліджених складних взаємопов'язаних синергетичними процесами морських залізоалюмосилікатних осадах, а також в дисперсних природних та техногенних дисперсних залізоалюмосилікатах на поверхні

Землі. На експериментальному та теоретично-модельному рівні вперше систематично досліджено сумарний синергетичний вплив колоїдно-хімічних, нанохімічних, геомеханічних і мікробіологічно-колоїдних чинників на нано-, мікро- і макроструктурне контактне формування частинок з розміром 10 нм - 5 мкм та реологічну поведінку реальних і модельних залізоалюмосилікатних мінеральних матеріалів (ЗАСМ). Показано, що в залежності від зовнішніх умов такого впливу утворюються наномікроструктуровані системи (НЗАСС), або йде їх відновне перетворення в металічне залізо при підвищених температурах в зонах підводної вулканічної діяльності. Вперше показано, що такі процеси можуть викликати масові звичайні та більш рідкісні критичні явища за участю мільйонів й мільярдів тон матеріалу і зсувами морських турбідітно-пелітових осадів і ґрунтів поверхневих гребель. У роботі також вперше розглянуто взаємопов'язані колоїдно-хімічні, нанохімічні, біоколоїдні і геомеханічні причини і механізми подібних як звичайних явищ повзучості осадів, так і їх перехід в критичні процеси та обґрунтовано рекомендації щодо їх попередження. Надано результати систематичних досліджень нано- і мікроструктурних контактних трансформацій дисперсних мінеральних частинок залізоалюмосилікатних композицій у вигляді об'єднаних схем. Обговорено можливості використання композицій при створенні екобіогеотехнологічних захисних споруд, в курортології і медицині, а також для отримання високочистих залізо-рудних та металічних концентратів в металургії.

1. Розглянуто термодинамічні основи, кінетику і механізми трансформації гірських порід унаслідок їх самовільного диспергування за участю нанохімічних і мікробіологічних процесів з утворенням нової дисперсної структури з термодинамічно стійкими мінеральними фазами і вперше розвинуто уявлення про механізми повзучості дисперсних гірських порід унаслідок трансформаційної контактної перебудови механічно напружених ділянок і нанохімічного перенесення по міжзеренним межах речовин дисперсних залізоалюмосилікатних фаз на інші напружені ділянки поверхні.
2. Встановлено, що формування різних НЗАСС із ЗАСС та ЗАСМ має подібний характер для всіх ЗАСС і призводить до кінцевого отримання, поряд з іншими мінералами, структур типу наногетиту (α -FeOOH) або наномагнетиту (Fe_3O_4), що співпадає з висновками геолого-мінералогічних досліджень; вперше показано, що мікробіологічні процеси в залізооксидносилікатних структурах призводять до утворення гетиту або магнетиту в залежності від рН, а біоколоїдні перетворення проходять в умовах гетерокоагуляції за участі неорганічних хімічних реакцій з одночасним впливом поверхнево-активних продуктів метаболізму мікроорганізмів.
3. Вперше встановлено, що нанохімічне структурування ЗАСС і ЗАСМ лімітується процесами метаболізму мікроорганізмів, в першу чергу залізоредакуючих і автотрофних бактерій, які продукують поверхнево-активні речовини. При цьому бактеріальні реакції призводять до часткового переходу Fe^{3+} мікро- і макрочастинок залізовміщуючих мінералів в наночастинки і нанокластери гідроксидів Fe^{2+} . Останні під дією CO_2 і O_2 повітря хімічним або мікробіологічним шляхом перетворюються в нестійкі наноструктуровані шаруваті подвійні

гідроксиди $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$ (Green Rust) типу $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$. Подальша їх швидка хімічна трансформація при взаємодії з O_2 призводить до утворення наногетиту (α - FeOOH), або наномагнетиту;

4. Вперше розвинуто уявлення про механізми синергетичної трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів в умовах широко розповсюджених як звичайних процесів повзучості осадів, так і в умовах швидкої критичної течії природних і техногенних осадів. Відмічено провідне значення нано-і мікроструктур в протіканні подібних явищ, головними чинниками яких є геомеханічне і біоколоїдне первинне диспергування та наступні вторинні коагуляційно-конденсаційні трансформації в умовах зміни пружно-пластичної течії дисперсій; показано, для ЗАСС з перемінним вмістом поверхнево-активних сполук та гідратованих оксидів заліза і кремнію, що із зростанням концентрації дисперсної фази характер течії дисперсій при зростанні напруги зсуву змінюється в напрямку тиксотропний \rightarrow дилатантно-реопексний \rightarrow гіпераномальний \rightarrow ультрааномальний; поряд з головними процесами в структурних перетвореннях ЗАСС приймають участь і глинисті мінерали, які входять до складу залізооксидноалюмосилікатних систем, пелоїдних осадів і пелоїдів; на прикладі бентоніту і глауконіту змодельовано процеси їх структуроутворення у складі пелоїдних осадів згідно з законами фізико-хімічної і класичної механіки та геомеханіки; розкрито основні глобальні механізми фізико-механічного і нанохімічного регулювання структурних властивостей дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ;
5. Запропоновано моделі фізико-механічних, механохімічних, нанохімічних, колоїдних і біоколоїдних процесів трансформації ЗАСС, що супроводжуються утворенням нано- і мікродисперсних пелітових осадів, пелоїдів, глин, ґрунтів, осадових залізосилікатно-карбонатних рудних матеріалів. Показано роль у цих процесах мікроорганізмів і виділяємих ними поверхнево-активних продуктів життєдіяльності, які активують такі взаємодії; встановлено, що добавки природних бентонітів і сапонітів до пелоїдів практично не змінюють біологічну активність лікувальних грязей. При використанні прожарених бентонітів і кальциту при концентрації до 15% збільшується біологічна активність пелоїдів за рахунок збільшення в них кількості наночастинок. Встановлено, що взаємозв'язок нанохімічних перетворень, колоїдно-хімічних властивостей і біологічної активності пелоїдних композицій залежить від того, перебувають такі композиції в стані спокою з наступною ізотермічною перегонкою карбонатів в ламінарних умовах або інтенсивного турбулентного перемішування з протіканням процесу нанохімічної наноструктурної переконденсації із суттєвими змінами реологічних параметрів дисперсій.
6. Розроблено колоїдно-хімічну теорію критичних явищ на підводних схилах берегової шельфової і зашельфової лінії морів і океанів (в умовах гравітаційного ламінарно-турбулентного переміщення турбідітно-пелітових осадів згідно законів фізико-хімічної геомеханіки і закономірностей пружно-пластичної зміни в'язкості), призначена для розвитку уявлень про синергетичні колоїдно-хімічні, нанохімічні, біоколоїдні і геомеханічні процеси та механізми критичних явищ;

7. Розвинено уявлення про роль і значення хімічних неорганічних процесів різних типів і біологічних процесів міжфазного утворення нанокластерів заліза та кремнію в зміні міцності контактних зон мікрочастинок полімінеральних дисперсних систем. Такі зміни відповідно позитивно впливають на їх реологічні властивості та на вибір наступних раціональних технологій створення стійких до критичних явищ композицій ЗАССМ і НЗАССМ. Показано, що природні і техногенні процеси в ЗАСС протікають практично однаково відповідно до встановлених закономірностей, що дозволило дати наукове обґрунтування методів переробки і очищення ЗАСС від домішок, що містять кремній, миш'як, фосфор та сірку. Практична реалізація розроблених на основі виконаних досліджень технологічних методів дозволила одержати з залізосилікатних рудних матеріалів з низьким (30-40%) вмістом заліза високозбагачені магнетитові і залізовмісні (металізовані) концентрати, очищені на 90-95 % від кремнію, миш'яку та фосфору, а також розробити прогностичні рекомендації для вдосконалення процесів переробки ЗАСМ із використанням нанотехнологій з елементами «зеленої хімії».
8. Експериментально встановлено, що процес відновлення осадових рудних ЗАСМ біологічного походження вуглецевміщуючою речовиною супроводжується ефектом термомеханохімічного самодиспергування структур з утворенням ультрадисперсних цементитових (Fe_3C) і вуглецевих частинок, які відновлюють оксиди заліза з одночасним термомеханохімічним розділенням металічної і силікатної фаз. Показано, що ефект термомеханохімічного самодиспергування в сумішах залізооксидних і вуглецевих матеріалів обумовлений термохімічними процесами із структурними перетвореннями рудних ЗАСМ по механізму залізокарбідного циклу, який реалізується при температурах 500-1000°C, а також механізму вуглецево-залізокарбідного циклу, який реалізується вже при температурах 1000-1200°C. Реологічним методом вивчено динаміку процесів структуроутворення водних рудних ЗАСМ під впливом наночастинок і хімічних реакцій та показано, що контактні взаємодії між частинками рудних ЗАСМ обумовлені утворенням наночастинок полікремнієвих кислот на поверхні силікатів по схемі $(SiO_2)_n + mH_2O = nSiO_2 \cdot mH_2O$, в той час як в'язкість суспензій рудних ЗАСМ зменшується в присутності наночастинок гідратованих оксидів заліза, що дає можливість модифікувати процеси управління механохімічним та гідрохімічним розділенням залізооксидносилікатних структур.
9. Накреслено подальші шляхи розвитку зазначених фундаментальних проблем із застосуванням отриманих закономірностей у геологічних науках, колоїдній і біологічній хімії та бальнеотерапії з метою створення сучасних технологічних процесів для використання в медицині, екобіотехнологіях захисту навколишнього середовища, рудовидобувній, металургійній, нафтогазовидобувній, керамічній, будівельній та інших галузях промисловості.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kovzun I. G., Ulberg Z. R., **Panko A. V.**, Prokopenko V. A., Oleinik V. A., Nikipelova O. M. Colloid-Chemical and Nano-chemical Processes in Peloids on Basis of Ferrous Clay Minerals. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies* / Ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Switzerland : Springer, 2015. P.233-243.

- https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9_15 (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз результатів, спільний переклад)
2. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Ulberg Z. R., Oleinik V. A., Nikipelova O. M., Babov K. D. Colloid-chemical modification of peloids with nano- and microparticles of natural minerals and their practical use. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies* / Ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Switzerland : Springer, 2016. P.163-177. https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_14 (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз результатів, спільний переклад)
 3. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Prokopenko V. A., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O., Nikipelova O. M. Nano- and microdisperse structures in processes of metamorphism, reduction sintering and component separation of iron-oxide-silicate materials. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies* / Ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Switzerland : Springer, 2017. – P.743-755. https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_57 (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз результатів, спільний переклад)
 4. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Nikipelova O. M., Prokopenko V. A., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O. Nanostructural and Nanochemical Processes in Peloid Sediments Aided with Biogeocenosis. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications Studies* / Ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Switzerland : Springer, 2018. P. 215-230. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_13 (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз результатів, спільний переклад)
 5. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Nikipelova O. M., Prokopenko V. A., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O. Nanostructural Effects in Iron Oxide Silicate Materials of the Earth's Crust. *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications* / Ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Cham : Springer, 2019. P. 367-386. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1_25 (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз результатів та результатів, спільний переклад)
 6. Nanochemical, nanostructural and biocolloidal aspects of transformations in dispersions of iron-aluminosilicate minerals / Kovzun I. G., Prokopenko V. A., **Panko A. V.**, Tsyganovich, O. A., Oliinyk, V. O., Nikipelova, O. M., & Ulberg, Z. R. Kyiv : PH “Akademperiodyka”, 2020. 188 p. <https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.416.188> (Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, спільний пошук та аналіз літературних даних, спільний аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад)
 7. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Nikipelova O.M., Tsyganovich O.A., Oliinyk V.O. Catastrophic Phenomena on Marine Slopes and in Artificial Dams in a Presence of Nanostructured Iron-Aluminosilicates. *Nanomaterials and Nanocomposites, Nanostructure Surfaces, and Their Applications* / Ed. Fesenko O., Yatsenko L. Cham : Springer, 2021. P. 381-395. <https://doi.org/10.1007/978-3-030->

- [51905-6_28](#) (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
8. Олейник В.А., **Панько А.В.**, Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т. Обогащение железных руд с использованием наноматериалов на основе щелочных силикатов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, Спец.выпуск. С. 587-594. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
 9. Ильяшов М.А., Олейник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Проценко И.Т. Коллоидные нанотехнологии в процессах прямого восстановления и обогащения железорудных материалов. *Науковедение*. 2013. №1. Р. 29ТВН113. (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
 10. **Панько А.В.**, Олейник В.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Никипелова Е.М. Влияние ультрадисперсного монтмориллонита на бальнеологические свойства пелоидов. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2013. т. 11, вып. 4. С. 805-813. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/2013/4/nano_vol11_iss4_p0805p0813_2013_abstract.html (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
 11. **Panko A.V.**, Ablets E.V., Kovzun I.G., Ilyashov M.A. Wasteless Solid-Phase Method for Conversion of Iron Ores Contaminated with Silicon and Phosphorus Compounds. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical, Materials Science and Engineering*. 2014. V.8, No.1. P. 35-37. (перевидано у *International Journal of Chemical, Materials and Biomolecular Sciences*. V.7.0, No.1) <https://doi.org/10.5281/zenodo.1336422> (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
 12. Олейник В.А., Аблец Е.В., **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Проценко И.Т. Влияние наноструктур на процессы твердофазного восстановления и очистки железооксидносиликатных материалов. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2014. т. 36, № 6. С. 779-792. <http://mfint.imp.kiev.ua/ru/abstract/v36/i06/0779.html> (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
 13. Олейник В.А., Ковзун И.Г., **Панько А.В.**, Никипелова Е.М. Вплив колоїдно-хімічних процесів на біологічну активність дисперсних глинисто-карбонатних морських осадів (пелоїдів). *Наукові Вісті НТУУ «КПІ»*. 2015. № 1. С. 111-116. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/14682> (**кат.Б**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів*)

14. Керносенко Л.А., Никовская Г.Н., Годинчук Н.В., **Панько А.В.** Адсорбционные и реологические свойства акриламидного гидрогеля. *Доповіди НАНУ*. 2015. №2. С. 110-116. (**кат.Б**; *Особистий внесок: проведення реологічних дослідів, спільний аналіз та інтерпретація результатів*)
15. Олейник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Циганович Е.А., Прокопенко В.А., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Влияние нанодисперсных и микродисперсных структур на процессы метаморфизма железоксидносиликатных рудных материалов. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2016. Т. 14, № 2. С. 245–258. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/2016/2/nano_vol14_iss2_p0245p0258_2016_abstract.html. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів*)
16. **Панько А.В.**, Цыганович Е.А., Ковзун И.Г., Прокопенко В.А., Олейник В.А., Никипелова Е.М. Моделирование наноструктурных процессов в рудных материалах и пелоидах. *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2016, Т. 14, № 4. С. 609–626. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano_vol14_iss4_p0609p0626_2016.pdf. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів*)
17. **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Прокопенко В.А., Цыганович Е.А., Олейник В.А., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Наноструктуры в процессах нанохимических и микробиологических трансформаций и разделения железоксидносиликатных рудных материалов (ЖСРМ). *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2016. Т. 14, № 4. С. 627–641. https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano_vol14_iss4_p0627p0641_2016.pdf. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів*)
18. Прокопенко В.А., Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Циганович О.А., **Панько А.В.** Фізико-хімічна геомеханіка і нанохімічні процеси в природних і техногенних мінералах. *Вісн. НАН України*. 2018. № 2. С. 83-96. <https://doi.org/10.15407/visn2018.02.083> (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, проведено пошук та аналіз літературних даних, спільний аналіз та інтерпретація результатів*)
19. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Prokopenko V. A., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O., Nikipelova O. M. Nano- and microstructural disperse rocks in protective barriers, medicine and balneology. *Applied Nanoscience*. V. 9, No. 5. 2019. P. 665-675. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0740-x> (**Q2**; Online version – 2018, Printed version – 2019) (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
20. **Панько А. В.**, Ковзун И. Г., Прокопенко В. А., Нікіпелова О. М. Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах та штучних дамбах. *Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии*. 2020. Т. 18, № 3. С. 599–618. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків,*

проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів)

21. Олійник В. О., **Панько А. В.**, Ковзун І. Г., Прокопенко В. А., Циганович О. А., Нікіпелова О. М., Агеєнко І. О.. Структурні, наноструктурні та біоколоїдні перетворення в морських залізоалюмосилікатних осадах та їхні катастрофічні прояви. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. 2020. Т. 18, № 3. С. 577–597. (**Q3, кат.А**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів*)
22. Kovzun I. G., **Panko A. V.**, Nikipelova O. M., Tsyganovich O. A., Prokopenko V. A., Oliinyk V. O. Nanostructural, biocolloid and physicochemical stress phenomena factors in iron aluminosilicate aqueous dispersions. *Applied Nanoscience*. 2020. No. 10. P. 2855–2866. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01295-0> (**Q2**; *Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, сформульовано мету дослідження, проведено пошук та аналіз літературних даних, аналіз та інтерпретація результатів, спільний переклад*)
23. Спосіб очистки залізооксидного матеріалу від фосфору, миш'яку, сірки та інших домішок : Патент України на винахід № 91957 : МПК С22В 3/06, С22В 1/06, С22В 1/11 / Вітер В. Г., Ковзун І. Г., **Панько А.В.**, Ільяшов М. О., Проценко І. Т. № а201003264 ; заявл. 22.03.2010 ; опубл. 10.09.2010, Бюл.№ 17. (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, проведено пошук та аналіз літературних даних, участь у аналізі та інтерпретації результатів*)
24. Спосіб отримання залізного концентрату з його одночасною очисткою від домішок сполук кремнію, алюмінію, фосфору, миш'яку : Патент України на винахід №97758 : МПК С22В 1/06, С22В 1/11, С22В 3/08 / Ковзун І. Г., Ільяшов М. О., Проценко І. Т., **Панько А.В.**, Ульберг З. Р., Вітер В. Г., Гуков Ю. О. № а 2011 01028 ; заявл. 31.01.2011 ; опубл. 12.03.2012, Бюл. №5. (*Особистий внесок: підготовка зразків, проведення реологічних дослідів, проведено пошук та аналіз літературних даних, участь у аналізі та інтерпретації результатів*)
25. Олійник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун І. Г., Проценко І. Т. Обогащение железных руд с использованием наноматериалов на основе щелочных силикатов. *Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології (СММТ-2011)* : зб. мат. II Всеукр. конф. молодих вчених. 16-18 листопада 2011 р. Київ : С. 286
26. Олійник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун І.Г., Проценко І.Т. Роль нанокластерів и наночастиц в технологиях обогащения и переработки железных руд. *Актуальні проблеми хімії та фізики поверхні* : зб. автореф. доп. Всеукр. конф. з міжнар. уч., присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. 11-13 трав. 2011 р. Київ : ІХП, 2011. С. 435.
27. Olejnik V.A., **Panko A.V.**, Nikipelova E.M., Alekseenko N.A., Kovzun I.G. Influence of nanomaterials on biological activity of marine pelagic sediments (peloids). *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2012. Vol.1, No.2. P. 02NNBM16 (3pp).
28. **Панько А.В.**, Олійник В.А., Ковзун І. Г., Нікіпелова Е. М., Алексеєнко Н.А. Коллоидно-хімічні властивості силікатних пелагічних осадків и пелоїдів;

процессы их переработки и использование. *IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології.* : зб. тез доп. Міжнар.конф. 4-6 квітня 2012 р. Київ : КПІ, 2012. С. 200.

29. **Панько А.В.**, Нікіпелова О. М., Алексеєнко Н. О., Ковзун І. Г., Олійник В.А. Вплив поверхневих перетворень карбонату кальцію на лікувальні властивості пелоїдів. *Хімія, фізика та технологія поверхні* : зб. автореф. доп. Всеукр. з міжнар. уч. конф. молодих вчених. 15-16 травня 2012 р. Київ : ІХП, 2012. С. 226-227
30. Олійник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун І. Г., Проценко І. Т. Закономірності механохімічного диспергування залізооксидносилікатних матеріалів в водних розчинах лужних силікатів. *Сучасні проблеми хімії* : зб. тез доп. Тринадцятої всеукр. конф. з міжнар. участю студентів та аспірантів. 25-27 квітня 2012 р. Київ : КНУ ім.Т.Шевченка, 2012. С. 116.
31. **Панько А.В.**, Ковзун І.Г., Проценко І.Т., Ільяшов М.О. Колоїдно-хімічні перетворення в процесах прямого відновлення заліза кам'яним вугіллям. *Хімічні проблеми сьогодення* : зб. тез доп. Шостої Всеукр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених. 12-15 березня 2012 р. Донецьк : ДНУ, 2012. С.132.
32. **Панько А.В.**, Ковзун І.Г. Коллоидно-химические свойства пелоидов Украины и влияние добавок глины на их лечебные свойства. *Інноваційні технології реабілітації в санаторно-курортній справі* : : зб. тез доп. Наук.практич. міжнар. конф. молодих вчених. 26-27 травня 2012 р. Одеса : С. 27-28.
33. Ковзун І. Г., Проценко І. Т., Олійник В.А., **Панько А.В.** Коллоидные и нанодисперсные структуры в железо-марганцевых рудах биокolloидного осадочного происхождения. *Современная нейтронография* : сб.тез.докл. Междунар. науч. школы. 24-28 сентября 2012 г. Дубна : С. 22.
34. Ilyashov M.A., Kovzun I.G., Protsenko I.T., **Panko A.V.** Production of high-quality sponge iron from low-quality iron oxide materials and ore contained phosphorus. *Strategy of Quality in Industry and Education* : proc. of VIII int. conf. June 8-15 2012. Varna : Int.Sci.Journ. Acte Universitatis Pontica Euxinus, special number, V.3, 2012. P. 81-83.
35. Olejnik V.A., **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Ilyashov M.A., Protsenko I.T. Nanochemical Processes In Solid-Phase Reduction Of Ferrioxide-Silicate Materials. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties.* 2012. Vol.2, No.3. P. 03AET10 (3pp).
36. **Панько А.В.**, Олейник В.А. Влияние нанохимических процессов на коллоидно-химические и бальнеологические свойства глинисто-карбонатных композиций в составе пелоидов. *Новітні технології медичної реабілітації в санаторно-курортних умовах* : зб. тез доп. IV міжнар. наук. конф. молодих учених. 19-20 вересня 2013 р. Одеса : ЗДНТ, 2013. С. 53-55.
37. **Панько А.В.**, Олейник В.А., Ковзун І.Г., Проценко І.Т., Нікіпелова Е.М. Влияние ультрадисперсного монтмориллонита на бальнеологические свойства пелоидов. НАНСИС–2013 : зб. тез доп. IV Міжнар. наук. конф. 19-22 вересня 2013 р. Київ : С. 467.
38. Олейник В.А., Ільяшов М.А., Ковзун І.Г., Проценко І.Т., **Панько А.В.**, Аблец Е.В. Фазовые превращения нанокристаллических структур в процессах твердо-фазного восстановления железооксидносиликатных материалов. НАНСИС–2013 : зб. тез доп. IV Міжнар. наук. конф. 19-22 вересня 2013 р. Київ : С. 565.

39. **Panko A. V.**, Ablets E. V., Kovzun I. G., Ilyashov M. A. Wasteless Solid-Phase Method for Conversion of Iron Ores Contaminated with Silicon and Phosphorus Compounds. *ICESE 2014* : Proc. of 18th International Conference on Environmental Sciences and Engineering. January 14-15, 2014. Zurich, Switzerland : WASET, 2014. waset.org/abstracts/3194
40. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Nikipelova E.M., Protsenko I.T. Biocolloid-chemical influence of calcium carbonate nanoparticles on medical-endoecological properties of peloids. *CERECO-2014* : Proc. of The 5th International Conference on Carpathian Euroregion. 26-28 March 2014. Berehove, Ukraine : Лира, 2014. P.69-70.
41. Nikovskaya G.N., Godinchuk N.V., **Panko A.V.**, Kernosenko L.A., Ulberg Z.R. Acrylic hydrogel sorbents of heavy metals for water treatment and artificial soil formation. *CERECO-2014* : Proc. of The 5th International Conference on Carpathian Euroregion. 26-28 March 2014. Berehove, Ukraine : Лира, 2014. P.66-68.
42. **Panko A.V.**, Ablets E.V., Kovzun I.G., Protsenko I.T., Ulberg Z.R., Nikipelova E.M. Biocolloid nanoparticle influence of CaCO₃ on medicoendoecological peloid properties. *CERECO-2014* : Proc. of The 5th International Conference on Carpathian Euroregion. 26-28 March 2014. Berehove, Ukraine : Лира, 2014. P.152-158.
43. **Panko A.V.**, Ablets E.V., Kovzun I.G., Oleinik V.O., Ulberg Z.R., Nikipelova E.M. Nanochemical processes in polymineral ferrioxide-silica pelagic systems. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014)* : Proc. of 2nd International research and practice conference. 23-30 August 2014. Yaremche-Lviv, Ukraine : P.57.
44. **Panko A.V.**, Ablets E.V., Kovzun I.G. Chemical transformations of nanoparticles during mechano-chemical alkaline dispersion of sponge iron. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014)* : Proc. of 2nd International research and practice conference. 23-30 August 2014. Yaremche-Lviv, Ukraine : P.58.
45. Kernosenko L.A., Godinchuk N.V., **Panko A.V.**, Nikovskaya G.N. The hydrogel nanocomposite for artificial soil. Efficiency and rheological properties. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2014)* : Proc. of 2nd International research and practice conference. 23-30 August 2014. Yaremche-Lviv, Ukraine : P.546.
46. Kovzun I.G., Oliynyk V.O., **Panko A.V.**, Nikipelova O.M. Nano- and microparticle modification of structured peloid suspensions. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2015)* : Proc. of 3rd International research and practice conference. 24-27 August 2015. Lviv, Ukraine : P. 418.
47. Oliynyk V.O., **Panko A.V.**, Nikipelova O.M. Modification of colloid-chemical and balneological properties of therapeutical muds with nano- and microparticles. *ESC-2015* : Proc. of 15th European Student Colloid Conference. June 8-11, 2015. Krakow, Poland : P. 29.
48. **Панько А.В.**, Олейник В.А. Коллоидно-химические и бальнеологические зависимости в лечебных композициях. *Сучасні аспекти санаторно-курортної справи* : зб. тез доп. Міжнар. наук. конф. мол. вчених. 14-15 травня 2015 р. Одеса : ОНУ ім. Мечникова, 2015. С.22.
49. Олейник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Биогео- и нанотехнологии барьерной защиты минерализованных вод и донных осадков водоёмов. *Современные ресурсосберегающие технологии. проблемы и перспективы* : Сб. докл. III-й Междунар. науч.-практ. конф. 09–13 ноября 2015 г. Одесса : ОНУ ім. Мечникова, 2015. С.203-211.

50. Olejnik V.A., **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Ablets E.V., Tsyganovich E.A., Nikipelova E.M. Processes of metamorphism in iron-oxide-silicate rocks, their microbiological, nanochemical and nanostructural transformations. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2016. Vol.5, No.2. P. 02NABM01 (4pp). <https://doi.org/10.1109/NAP.2016.7757285>
51. Олейник В.А., **Панько А.В.**, Ковзун И.Г., Прокопенко В.А., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Влияние нанодисперсных и микродисперсных структур на процессы метаморфизма, восстановительного обжига и очистки карбонатных железоксидносиликатных материалов. *Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем* : зб. тез Міжнар. конф. 25-27 травня 2016. Київ : ІМФ, 2016. С.114.
52. Олейник В.А., **Панько А.В.**, Цыганович Е.А., Прокопенко В.А., Ковзун И.Г., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Наноструктури в процесах нанохімічних і мікробіологічних трансформацій та поділу залізноксидносілікатних рудних матеріалів (ЗСРМ). Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2016): зб. тез доп. V Наук. конф. 1-2 грудня 2016. Київ : ТОВ «Тім-сервіс», С. 46.
53. Oliinyk V.A., **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Ablets E.V., Nikipelova E.M. Nano- and microsized structures in metamorphic processes, reducing firing and component separation of iron oxide silicate materials. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)* : Proc. of 4th Intern. research and practice conf. August 24-27 2016. Lviv, Ukraine : P. 640
54. **Panko A.V.**, Oliinyk V.A., Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Ablets E.V., Nikipelova E.M. Mechanic- and nanostructured rocks in protective screens, medicine and balneology. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)* : Proc. of 4th Intern. research and practice conf. August 24-27 2016. Lviv, Ukraine : P. 641
55. Никипелова Е.М., Ковзун И.Г., **Панько А.В.**, Цыганович Е.А., Прокопенко В.А. Регулирование свойств биогеоценозов донных осадков минерализованных водоемов и лиманов. *Містобудівне планування і управління прибережними територіями* : Матер. Міжнар. наук.-практ. конф. 12-13 жовтня 2017. смт. Сегріївка Одеської обл. : С. 50-52
56. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Nikipelova E.M., Tsyganovich E.A., Prokopenko V.A., Oliinyk V.A. Nanostructure-nanochemical processes in peloid sediments with biogeocoenosis participation. *Nanotechnology: from fundamental research to innovations* : Proc. of 4-th International Summer School. 19-26 August 2017. Migove-Chernivtsi region, Ukraine : P. 641
57. Kovzun I.G., **Panko A.V.**, Nikipelova O.M., Oliinik V.O., Tsyganovich O.A. Nanostructural, biocolloid and physicochemical factors of stress phenomena in iron-aluminum silicate aqueous dispersions. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018)*. Proc. of 6th Intern. research and practice conf. August 27-30, 2018. Kyiv, Ukraine : P. 471
58. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Nikipelova E.M., Prokopenko V.A. Nanostuctural factors of micro-seismic phenomenon for iron-aluminum silicate rocks of Earth crust // *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2018)*. Proc. of 6th Intern. research and practice conf. August 27-30, 2018. Kyiv, Ukraine : P. 470

59. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Nikipelova O.M., Tsyganovich O.A., Oliinyk V.O. Catastrophic phenomena on marine slopes and artificial dams in presence of nanostructured iron aluminosilicates. *"Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* : Proc. of 7th Intern. research and practice conf. 27–30 August 2019. Lviv, Ukraine : SME Burlaka, 2019. P.394
60. **Panko A.V.**, Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Nikipelova O.M., Tsyganovich O.A., Oliinyk V.O. Influence of nanostructured biocolloid processes on rheological properties of various iron aluminosilicates. *"Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2019)* : Proc. of 7th Intern. research and practice conf. 27–30 August 2019. Lviv, Ukraine : SME Burlaka, 2019. P.395
61. **Панько А.В.**, Ковзун І.Г., Прокопенко В.А., Нікіпелова О.М., Циганович О.А., Олійник В.О. Колоїдні, нанохімічні і наноструктурні трансформації пелоїдних (пелітових) осаdів в геомеханохімічних процесах. *Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019)*. зб. тез доп. VI Наук. Конф. 4-6 грудня 2019. Київ : С. 24.
62. **Панько А.В.**, Ковзун І.Г., Прокопенко В.А., Нікіпелова О.М., Циганович О.А., Олійник В.О. Біоколоїдні трансформації пелоїдних (пелітових) залізоалюмосилікатних морських осаdів і катастрофічні явища. *Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019)*. зб. тез доп. VI Наук. Конф. 4-6 грудня 2019. Київ : С. 211.
63. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Nikipelova O. M., Prokopenko V. A., Tsyganovich O. A., Oliinyk, V. O., & Kosorukov, P. O. (2020). Chemical and geochemical transformations of pelitic (therapeutic) materials under the influence of biocolloid processes. *Chemistry, Physics and Technology of Surface* : Proc. of Ukr. Conf. with Intern. Participation. 21–22 October 2020. Kyiv : ISC : P. 136.
64. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Prokopenko V. A., Oliinyk V. O., Tsyganovich O. A., Nikipelova O. M. (2020). Anomalous nanostructural phenomena in marine sediments and development of nanotechnologies for their regulation as aspects of marine biocolloid geocology. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)* : Proc. of 8th Intern. Conf. August 26-29 2020. Lviv, Ukraine : P. 312.
65. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Prokopenko V. A., Nikipelova O. M., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O. (2020). Nano-, micro- and macro-transformations of marine sediments under the influence of biocolloid processes and nanotechnology of their enrichment and application. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)* : Proc. of 8th Intern. Conf. August 26-29 2020. Lviv, Ukraine : P. 327.
66. **Panko A. V.**, Kovzun I. G., Prokopenko V. A., Nikipelova O. M., Tsyganovich O. A., Oliinyk V. O. (2020). Mechanisms of geomechanical transformations of marine sediments under the influence of biocolloidal processes. *Clusters and Nanomaterials (CNM-6)* : Proc. of Intern. Meeting. 5–9 October 2020. Uzhorod (online) : P. 124–125.

АНОТАЦІЯ

Панько А.В. Біолоїдні і фізико-механічні закономірності трансформацій залізоалюмосилікатів та їх композицій в колоїдних процесах. – рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.11 «Колоїдна хімія» (102 – Хімія). – Інститут біолоїдної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України, Київ, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню процесів у дисперсіях залізоалюмосилікатних мінералів, а саме встановленню сумарного синергетичного впливу нанохімічних, наноструктурних, фізико-хімічних і біолоїдних процесів на властивості таких дисперсій та на вторинні індуковані процеси, включаючи структурну трансформацію. В роботі розглянуто сучасні уявлення колоїдної нанонауки і біолоїдної хімії про складні трансформаційні процеси в розповсюджених на поверхні Землі і в глибинах океанів природних дисперсіях залізоалюмосилікатних мінералів, а також і в технологічних залізоалюмосилікатних дисперсіях, наприклад, на основі залізних руд біолоїдного походження або глин. Робота є черговим кроком у розкритті таких, на сьогодні недостатньо досліджених складних синергетичних процесах в природних та техногенних залізоалюмосилікатах. На експериментальному та теоретично-модельному рівні досліджено сумарний вплив фізичних, колоїдно-хімічних, нанохімічних, геомеханічних і мікробіологічно-колоїдних чинників на наноструктурне контактне формування та реологічну поведінку реальних і модельних залізоалюмосилікатних мінеральних матеріалів (ЗАСМ) з утворенням наномікроструктурованих систем (НЗАСС), а також їх відновного перетворення в металічне залізо. Вперше показано, що такі процеси можуть викликати масові звичайні та критичні явища, пов'язані із зсувами морських турбідітно-пелітових осадів і ґрунтів гребель. У роботі також розглянуто колоїдно-хімічні, біолоїдні і геомеханічні причини і механізми подібних звичайних і їх перехід в критичні явища та обґрунтовано рекомендації щодо їх попередження. Надано результати досліджень нано- і мікроструктурних контактних трансформацій дисперсних мінеральних частинок залізоалюмосилікатних композицій. Обговорено можливості використання композицій при створенні екобіогеотехнологічних захисних споруд, в курортології і медицині, а також для отримання високочистих залізо-рудних та металічних концентратів в металургії.

Ключові слова: залізоалюмосилікати, нанохімічні процеси, біолоїдні трансформації, наноструктурні перетворення, морські турбідітно-пелітові осади, залізовміщуючі глини, біолоїдні залізорудні поклади, бальнеологічна активність пелоїдів, біогеотехнології, фізико-хімічна геомеханіка

АНОТАЦИЯ

Панько А.В. Биокolloидные и физико-механические закономерности трансформаций железоалюмосиликатов и их композиций в коллоидных процессах. - рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.11 «Коллоидная химия» (102 – Химия). – Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренко НАН Украины, Киев, 2020.

Диссертация посвящена исследованию процессов в дисперсиях железоалюмосиликатных минералов, а именно установлению суммарного синергетического влияния нанохимических, наноструктурных, физико-химических и биокolloидных процессов на свойства таких дисперсий и на вторичные процессы, включая структурную трансформацию. В работе рассмотрены современные представления коллоидной наноауки и биокolloидной химии о сложных трансформационных процессах в распространенных на поверхности Земли и в глубинах океанов природных дисперсиях железоалюмосиликатных минералов, а также в технологических железоалюмосиликатных дисперсиях, например, на основе железных руд биокolloидного происхождения или глин. Работа является очередным шагом в раскрытии таких, на сегодня недостаточно исследованных сложных синергетических процессов в природных и техногенных железоалюмосиликатах. На экспериментальном и теоретико-модельном уровне исследовано суммарное влияние физических, коллоидно-химических, нанохимических, геомеханических и микробиологических коллоидных факторов на наноструктурное контактное формирование и реологическое поведение реальных и модельных железоалюмосиликатных минеральных материалов с образованием наномикроструктурированных систем, а также их восстановительного преобразования в металлическое железо. Впервые показано, что такие процессы могут вызвать массовые обычные и критические явления, связанные с оползнями морских турбидито-пелитовых осадков и почв плотин. В работе также рассмотрены коллоидно-химические, биокolloидные и геомеханические причины и механизмы подобных обычных явлений и их переход в критические, а также обоснованы рекомендации по их предупреждению. Представлены результаты исследований нано- и микроструктурных контактных трансформаций дисперсных минеральных частиц железоалюмосиликатных композиций. Обсуждены возможности использования композиций при создании экобиогeотехнологических защитных сооружений, в курортологии и медицине, а также для получения высокочистых железорудных и металлических концентратов в металлургии.

Ключевые слова: железоалюмосиликаты, нанохимические процессы, биокolloидные трансформации, наноструктурные преобразования, морские турбидито-пелитовые осадки, железосодержащие глины, биокolloидные железорудные залежи, бальнеологическая активность пелоидов, биогeотехнологии, физико-химическая геомеханика

SUMMARY

A. V. Panko. Biocolloidal and physicommechanical laws of transformations of ironaluminosilicates and their compositions in colloid processes. – Manuscript.

Thesis for a Doctor of Sciences degree in specialty 02.00.11 – Colloid Chemistry (102 – Chemistry) – F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the study of processes in dispersions of ironaluminosilicate minerals, namely the establishment of the total synergistic effect of nanochemical, nanostructural, physicochemical, and biocolloidal processes on the properties of such dispersions and secondary induced processes, including structural transformation. The paper considers modern ideas of colloidal nanoscience, and biocolloidal chemistry about the complex transformation processes in natural dispersions of ironaluminosilicate minerals distributed on the Earth's surface and in the depths of the oceans, as well as in technological ironaluminosilicate dispersions, for example, based on iron ores of biocolloidal origin or clays. The work is another step in the disclosure of such insufficiently studied yet complex synergistic processes in natural and technogenic ironaluminosilicates. At the experimental and theoretical-model level, the total influence of physical, colloid-chemical, nanochemical, geomechanical, and microbiological-colloidal factors on nanostructural contact formation, and rheological behavior of real, and model ironaluminosilicate mineral materials (IASMs) with the formation of nano- and microstructured systems (NIASMs) and their reductive transformation into metallic iron is investigated. It has been shown for the first time that such processes can cause massive common, and critical phenomena associated with landslides of marine turbidite-pelitic sediments, and dam soils. The paper also considers colloid-chemical, biocolloidal, and geomechanical causes and mechanisms of such ordinary, and their transition to critical phenomena and it substantiates the recommendations for their prevention. The results of studies of nano- and microstructural contact transformations of disperse mineral particles of ironaluminosilicate compositions are given. Possibilities of using the compositions for the creation of ecobiogeotechnological protective structures, in balneology and medicine, as well as for obtaining high-purity iron ore, and metal concentrates in metallurgy are discussed.

In more detail - as a result of the work it was done:

Thermodynamic basis, kinetics, and mechanisms of rock metamorphism due to their spontaneous dispersion with the participation of nanochemical and microbiological processes and the formation of a new disperse structure are considered;

The idea of creep mechanisms of disperse rocks as a result of transformational contact rearrangement of mechanically stressed areas and nanochemical transfer of substances to other stressed areas of the surface by the intergranular boundaries is developed. The main global mechanisms of physicommechanical, and nanochemical regulation of structural properties of disperse-porous sediments in natural and technogenic conditions to prevent critical phenomena in them are revealed;

It was found that the formation of different ironaluminosilicate materials has a similar character for all IASSs. It is shown that microbiological processes in iron oxide silicate

structures lead to the formation of goethite or magnetite depending on pH, and biocolloidal transformations take place due to inorganic chemical reactions with the simultaneous influence of surface-active metabolic products of microorganisms. It is established that the metabolic processes of microorganisms limit the nanochemical structuration of IASSs. Bacterial reactions lead to the transition of Fe^{3+} from micro- and macroparticles of iron-containing minerals into nanoparticles and nanoclusters of Fe^{2+} hydroxides;

The ideas of the transformation mechanisms of concentrated dispersion of ironaluminosilicate components, sediments, and soils in the conditions of usual and critical processes are developed. The important role of nano- and microstructures in the processing of such phenomena is noted. The main factors of such phenomena are geomechanical, and biocolloidal primary dispersion and subsequent secondary coagulation-condensation transformations in the conditions of dispersion elastic-plastic flow change. It is shown for IASSs with a variable content of surfactants, and hydrated iron and silicon oxides, that with increasing concentration of disperse phase, the change in the dispersion flow character with increasing shear stress changes in the direction of thixotropic \rightarrow dilatant-rheopexic \rightarrow hyperanomalous \rightarrow ultraanomalous. It is shown that, along with the main processes, the clay minerals, which are part of ironaluminosilicate systems also take part in structural transformations of IASSs. The processes of their structure formation in peloid sediments according to the laws of physicochemical, classical mechanics, and geomechanics are modeled on the example of bentonite and glauconite.

It is established that the addition of calcined bentonites and calcite at up to 15% concentration increases the biological activity of peloids by increasing the number of nanoparticles. The relationship between nanochemical transformations, colloid-chemical properties, and biological activity of peloid compositions depends on whether such compositions are at rest or mixing state.

Models of physicochemical, mechanochemical, nanochemical, colloidal, and biocolloidal processes of IASSs' transformation, accompanied by the formation of nano- and microdisperse pelitic sediments, peloids, clays, soils, sedimentary iron-silicate-carbonate ores are proposed. The role of microorganisms in these processes and their surface-active metabolic products activating the studied biocolloidal interactions is shown.

The ideas of the role and importance of chemical inorganic processes, and biocolloidal processes of interphase iron and silicon nanocluster formation in strength change of contact zones between microparticles of polymineral disperse systems are developed. It is shown that natural and technogenic processes in IASSs proceed almost in the same way following the established laws, and that allowed to give a scientific substantiation of methods for processing and purification of IASSs from different impurities. Further ways of the specified fundamental problems development with application of the received laws in geological sciences, colloidal and biocolloidal chemistry, and balneotherapy for creation of modern technological processes for use in medicine, ecobiotechnologies of environmental protection, ore mining, metallurgical, oil, gas, and other industries are outlined.

Keywords: ironaluminosilicates, nanochemical processes, biocolloidal transformations, nanostructural transformations, marine turbidite-pelitic sediments, iron-containing clays, biocolloidal iron ore deposits, balneological activity of peloids, biogeotechnologies, physicochemical geomechanics