

**Національна академія наук України**  
**Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д.Овчаренка НАН України**

*Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису*

**Панько Андрій Валентинович**

УДК 544.77+544.72

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**«БІОКОЛОЇДНІ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ**  
**ТРАНСФОРМАЦІЙ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛІКАТІВ ТА ЇХ КОМПОЗИЦІЙ В**  
**КОЛОЇДНИХ ПРОЦЕСАХ»**

02.00.11 – колоїдна хімія  
(102 – Хімія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ А.В. Панько

**Науковий консультант:** доктор технічних наук Прокопенко Віталій Анатолійович

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

**Панько А.В. Біолоїдні і фізико-механічні закономірності трансформацій залізоалюмосилікатів та їх композицій в колоїдних процесах. -**  
Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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, 2021.

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 процесів 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.

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;

Розвинуто уявлення про механізми повзучості дисперсних гірських порід унаслідок трансформаційної контактної перебудови механічно напружених мікроділянок їх поверхні і нанохімічного перенесення по міжзеренним межах речовин дисперсних фаз на інші напружені ділянки;

Розкрито основні глобальні механізми фізико-механічного біоколоїдного і нанохімічного регулювання структурних властивостей дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ;

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 гетиту ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) або магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), що співпадає з висновками геолого-мінералогічних досліджень. Показано, що мікробіологічні процеси в залізооксидносилікатних структурах призводять до утворення гетиту або магнетиту в залежності від рН, а біоколоїдні перетворення проходять за рахунок неорганічних хімічних реакцій з одночасним впливом поверхнево-активних продуктів метаболізму мікроорганізмів. Встановлено, що нанохімічне структурування ЗАСС і осадів, в тому числі глин, лімітується процесами метаболізму мікроорганізмів, в першу чергу залізоредакуючих і автотрофних бактерій, які продукують велику кількість поверхнево-активних речовин. При цьому бактеріальні реакції призводять до переходу  $\text{Fe}^{3+}$  мікро- і макрочастинок залізовміщуючих мінералів в наночастинки і нанокластери гідроксидів  $\text{Fe}^{2+}$ . Останні під дією  $\text{CO}_2$  і  $\text{O}_2$  повітря хімічним або мікробіологічним шляхом

перетворюються в нестійкі проміжні наноструктуровані шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ)  $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}$  (Green Rust) типу  $GR(CO_3^{2-})$ . Подальша їх хімічна трансформація при взаємодії з  $O_2$  призводить до утворення наногетиту ( $\alpha$ - $FeOOH$ ), або магнетиту;

Розвинуто уявлення про механізми трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів в умовах звичайних та критичних процесів (в т.ч. природних і техногенних катастроф). 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 зміна характеру течії дисперсій при зростанні напруги зсуву змінюється в напрямку  $\rightarrow$  гіпераномальний  $\rightarrow$  ультрааномальний. Встановлено, що 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;

Встановлено, що добавки природних бентонітів, сапонітів і макрокальциту до пелоїдів практично не змінюють біологічну активність лікувальних грязей. При використанні прожарених бентонітів при концентрації до 15% і нанокальциту в інтервалі частки відсотків 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 або перемішування;

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 досліджені біоколоїдні взаємодії.

Розвинено уявлення про роль і значення хімічних неорганічних процесів різних типів і біоколоїдних 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. Накреслено подальші шляхи розвитку зазначених фундаментальних проблем із застосуванням отриманих закономірностей у геологічних науках, колоїдній і біоколоїдній 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. Практична реалізація розроблених на основі виконаних досліджень технологічних методів дозволила одержати з бідних залізосилікатних рудних матеріалів високозбагачені магнетитові і залізовмісні (металізовані) концентрати, очищені на 90-95 % від миш'яку та фосфору, а також розробити прогностичні рекомендації для вдосконалення процесів переробки ЗАСМ із використанням нанотехнологій.

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

## ANNOTATION

*A. V. Panko.* Biocolloidal and physicochemical laws of transformations of ironaluminosilicates and their compositions in colloid processes. – Qualification scientific paper, 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.

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

The idea of creep mechanisms of dispersed rocks as a result of transformational contact rearrangement of mechanically stressed areas and nanochemical transfer of substances of disperse phases to other stressed areas of the surface along 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 NIASSs with IASSs and IASMs has a similar character for all IASS and it leads to the final production, along with other minerals, of structures such as goethite ( $\alpha$ -FeOOH) or magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), which coincides with the findings of geological and mineralogical studies;

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 products of microorganism metabolism;

It is established that the nanochemical structuring of IASSs and sediments, including clay, is limited by the processes of metabolism of microorganisms, primarily iron-reducing and autotrophic bacteria, which produce surfactants. Bacterial reactions lead to the transition of  $\text{Fe}^{3+}$  of micro- and macroparticles of iron-containing minerals into nanoparticles and nanoclusters of  $\text{Fe}^{2+}$  hydroxides. The latter under the action of  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  from the air are chemically or microbiologically converted into unstable nanostructured layered double hydroxides  $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Fe}^{3+}$  (Green Rust) type GR ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Their

further chemical transformation due to interaction with O<sub>2</sub> leads to the formation of nanogoethite ( $\alpha$ -FeOOH) or magnetite;

The ideas of the transformation mechanisms of concentrated dispersion ironaluminosilicate components, sediments, and soils in the conditions of usual and critical processes (including natural and technogenic catastrophes) 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 variable content of surfactants, and hydrated iron and silicon oxides, that with increasing concentration of the 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, peloid sediments, and peloids, 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 natural bentonites and saponites to peloids practically does not change the biological activity of therapeutic muds. But using 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 products of vital activity, which activate the studied biocolloidal interactions, is shown.

The ideas of the role and importance of chemical inorganic processes of different types, and biocolloidal processes of interphase iron and silicon nanocluster formation in the strength change of contact zones between microparticles of polymineral disperse systems are developed. Such changes, respectively, have a positive effect on their rheological properties and the choice of subsequent rational technologies for creating resistant to critical phenomena compositions of IASSMs and NIASSMs. 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 impurities containing silicon, arsenic, phosphorus, and sulfur. 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 and gas, and other industries are outlined. The practical implementation of technological methods developed based on the research allowed to obtain from poor iron-silicate ore materials the highly enriched magnetite, and iron-containing (metalized) concentrates, purified by 90-95% from arsenic and phosphorus and to develop predictive recommendations for improving processes of IASMs' processing with the help of nanotechnologies.

**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

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

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](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](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](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](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](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 : РН “Академперіодика”, 2020. 188 р. <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](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](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 осадов (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. *Доповіді 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 железооксидносиликатных 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](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. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016, Т. 14, № 4. С. 609–626. [https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano\\_vol14\\_iss4\\_p0609p0626\\_2016.pdf](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 железооксидносиликатных рудных материалов (ЖСРМ). *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 4. С. 627–641. [https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano\\_vol14\\_iss4\\_p0627p0641\\_2016.pdf](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., Цыганович 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/vism2018.02.083> (*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 І. Г., Прокопенко В. А., Нікіпелова О. М. Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах та штучних дамбах. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. 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 нанокластеров 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., Никіпелова Е. М., Алексеєнко Н.А. Коллоидно-химические свойства силикатных пелагических осадков и пелоидов; 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 залізооксидно-силікатних 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. Коллоїдно-хімічні властивості пелоїдів України і вплив добавок глини на їх лікувальні властивості. *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.** Коллоїдні та нанодисперсні структури в залізо-марганцевих рудах біокоолоїдного осадочного походження. *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 И.Г., Проценко И.Т., Никипелова 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., Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., **Панько А.В.**, Аблец Е.В. Фазовые превращения наноуглеродных структур в процессах твердофазного 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](http://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 CaCO<sub>3</sub> 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 железооксидносиликатных 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 залізооксидносиликатних 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 micro-sized structures in metamorphic processes, reducing firing and component separation of iron oxide silicate materials. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)* : Proc. of 4<sup>th</sup> 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 4<sup>th</sup> 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. Біолоїдні трансформації пелоїдних (пелітових) залізоалюмосилікатних морських осадов 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*. Uzhhorod (online) : P. 124–125.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	30
<b>РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ, НАНОХІМІЧНИХ І БІОКОЛОЇДНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛКАТНИХ СИСТЕМ ТА ЗАЛІЗОВМІСНИХ ПЕЛІТОВИХ (ПЕЛАГІЧНИХ) МАТЕРІАЛІВ, ОСАДІВ І ПЕЛОЇДІВ (ЗАССМ І НЗАССМ)</b> .....	38
1.1. Загальна характеристика ЗАССМ і НЗАССМ (дисперсність, мінералогічний і хімічний склад, поверхневі і структурні властивості) ....	38
1.2. Утворення ЗАССМ і НЗАССМ, їх види та трансформація, як наслідок їх нано- і мікроструктурування .....	42
1.3. Нанохімічні і колоїдно-хімічні механізми трансформації оксидів-гідроксидів заліза в ЗАССМ і НЗАССМ в присутності мікроорганізмів ...	45
1.4. Окисно-відновні процеси при формуванні сполук заліза в ЗАССМ та НЗАССМ .....	47
1.5. Хімічні процеси трансформації сполук кальцію, кремнезему і алюмосилкатів при утворенні ЗАССМ і НЗАССМ з відповідних залізovмісних рудних мінералів .....	50
1.6. Вплив колоїдів, адсорбції і іонного обміну на процеси утворення та наноструктурування ЗАССМ і НЗАССМ.....	52
1.7. Роль мікроорганізмів і наноструктур в утворенні оксидів-гідроксидів заліза і біогенних мінералів при біоколоїдній трансформації ЗАССМ і НЗАССМ .....	56
1.8. Мікроорганізми в пелітових осадах і пелоїдах та біоколоїдні процеси.....	60
1.8.1. Особливості пелітових осадів і пелоїдів та їх фізико-хімічні та інші властивості .....	60
1.8.2. Класифікація і характеристика основних видів пелітових осадів і пелоїдів.....	62

1.8.3. Мікрофлора пелітових осадів і пелоїдів .....	64
1.9. Механічні деформації щільних гірських порід, які передують утворенню ЗАССМ, НЗАССМ, пелітових осадів і пелоїдів (класична механіка, фізико-хімічна механіка і геомеханіка) .....	66
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 .....	78
<b>РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	81
2.1. Матеріали дослідження .....	81
2.2. Методи дослідження .....	85
2.2.1. Розрахунки структурних формул зразків глин і глинистих мінералів .....	86
2.2.2. Метод магнітної сепарації .....	91
2.2.3. Головні переваги і особливості реологічного методу .....	93
2.2.4. Реологічні криві течії твердоподібних структур типу пелагічних осадів (пелоїдів) .....	98
2.2.5. Розрахунки енергії міжчастинкової взаємодії по реологічним кривим течії .....	102
2.2.6. Визначення реологічних параметрів пелоїдів і їх компонентів .....	103
<b>РОЗДІЛ 3. НАНОСТРУКТУРНІ ЯВИЩА В ЗАССМ ЗЕМНОЇ КОРИ</b> .....	105
3.1. Наноструктурні явища в залізоалюмосилікатних матеріалах земної кори і її поверхні .....	105
3.1.1. Вступ .....	105
3.1.2. Аналіз наноструктурних явищ в ЗАССМ земної поверхні, які супроводжуються геомеханічними, нанохімічними і біоколоїдними процесами .....	106
3.2. Наноструктурні, біоколоїдні і фізико-хімічні чинники критичних явищ в залізоалюмосилікатних водних дисперсіях .....	127
3.2.1. Вступ .....	127

3.2.2. Аналіз головних фізико-хімічних властивостей різних представників ЗАССМ і НЗАССМ та попереднє моделювання критичних процесів на морських схилах і ложі океану .....	129
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3 .....	147
<b>РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЗМИ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ, НАНОСТРУКТУРНО- НАНОХІМІЧНИХ ТА БІОКОЛОЇДНИХ ПРОЦЕСІВ В ПЕЛІТОВИХ ОСАДАХ З ВЛАСТИВОСТЯМИ ПЕЛОЇДІВ (ЛІКУВАЛЬНИХ ГРЯЗЕЙ) .....</b>	<b>148</b>
4.1. Наноструктурно-нанохімічні процеси в пелагічних осадах з участю біогеоценозів.....	148
4.1.1. Вступ.....	148
4.1.2. Експериментальні результати та їх обговорення.....	150
4.2. Біоколоїдно-хімічні і нанохімічні процеси в пелоїдах на основі карбонат- та залізовміщуючих глинистих мінералів .....	167
4.2.1. Вступ.....	167
4.2.2. Колоїдно-хімічні характеристики пелоїдів та пелоїдних композицій ....	169
4.2.3. Дослідження медико-біологічної активності НЗАССМ і ПО на основі карбонатвміщуючих пелоїдів .....	173
4.3. Біоколоїдно-хімічне модифікування дисперсних морських пелітових осадів і пелоїдів мінеральними нано- і мікрочастинками .....	179
4.3.1. Вступ.....	179
4.3.2. Вплив закономірностей фізико-хімічної геомеханіки на механізми утворення нано- і мікрочастинок у залізооксидноалюмосилікатних глинисто-карбонатних гірських породах і пелоїдах .....	181
4.3.3. Спеціальні методи підготовки зразків обраних для досліджень .....	184
4.3.4. Фізико-хімічні показники, хімічний і мінералогічний склад чорноморських пелоїдів .....	185

4.3.5. Попередні мікробіологічні дослідження морських пелітових осадів і пелоїдів.....	187
4.3.6. Вплив нанодисперсних неорганічних добавок на бальнеологічну активність пелоїдів.....	190
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4 .....	197
<b>РОЗДІЛ 5. НАНО- І МІКРОСТРУКТУРНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ ДИСПЕРСНИХ ГІРСЬКИХ ПОРІД, ҐРУНТІВ І МУЛІВ У ЗАХИСНИХ БАРЕРАХ, МЕДИЦИНІ ТА КУРОРТОЛОГІЇ .....</b>	
5.1. Вступ.....	198
5.2. Аналіз експериментально-теоретичних результатів .....	199
5.3. Наукові основи екологічно прийнятних біогеотехнологій бар'єрного антикритичного захисту водойм за допомогою композицій, складених із ЗАССМ і НЗАССМ.....	213
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5 .....	220
<b>РОЗДІЛ 6. НАНО- І МІКРОДИСПЕРСНІ СТРУКТУРИ В ПРОЦЕСАХ ТРАНСФОРМАЦІЇ, РОЗДІЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ І ЇХ ВІДНОВНОГО ВИПАЛУ .....</b>	
6.1. Термомеханохімічні, нанохімічні та наноструктурні процеси в залізоалюмосилікатних рудних матеріалах.....	222
6.1.1. Вступ.....	222
6.1.2. Експериментально-аналітичне обговорення результатів .....	223
6.2. Наукові засади нанотехнологій підготовки, термовідновлення та розділення ЗСРМ за допомогою лужних нанодомішок.....	250
6.2.1. Вступ.....	250
6.2.2. Механізми твердофазного відновлення ЗСРМ і їх лужного очищення ..	251

6.2.3. Вплив нанодобавок на колоїдно-хімічні і нанохімічні властивості, а також на процеси механохімічного диспергування ЗСРМ на основі природних рудних матеріалів .....	260
6.2.4. Управління процесами розділення ЗСРМ регулюванням в'язкопластичних характеристик суспензій з великою кількістю кварцових і польовошпатових пісків .....	268
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6 .....</b>	<b>279</b>
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ .....</b>	<b>280</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>285</b>
<b>ДОДАТОК 1. Список публікацій здобувача .....</b>	<b>325</b>
<b>ДОДАТОК 2. Рентгенофлюорисцентний аналіз металізованого продукту з руди Приазовського родовища на ефективність видалення миш'яку (залишковий миш'як).....</b>	<b>338</b>
<b>ДОДАТОК 3. Практичне підтвердження проходження наноструктурних та біоколоїдних процесів.....</b>	<b>338</b>

## ПЕРЕЛІК СПЕЦІАЛЬНИХ СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

**БІОГЕОЦЕНОЗ** – умовно ізольована геологічна частина біосфери, яка підпорядковується умовам існування біоценозу

**БІОЦЕНОЗ** – сукупність рослин, тварин і мікроорганізмів, що населяють певну ділянку суші або водоймища і характеризуються певними відносинами як між собою, так і з абіотичними факторами середовища

**БІОКОЛОЇДНІ ВЗАЄМОДІЇ** – міжфазні колоїдно-хімічні і нанохімічні трансформації ЗАССМ і НЗАССМ під впливом продуктів метаболізму мікроорганізмів

**БЕНТОНІТИ** – колоїдні глини, складені головним чином з мінералів групи монтморилоніту

**БЕНТОС** – сукупність мікроорганізмів, які поселені в ґрунті дна водойм

**В'ЯЗКІСТЬ ДИСПЕРСІЙ** – характеризується пропорційністю напруг і швидкостей зсуву і описується законом Ньютона

**ЗАССМ** – мікроструктуровані залізоалюмосилікатні чи залізо-алюміній-силікатні системи і матеріали, що включають фері- та фероалюмосилікати, а також залізовміщуючі та залізоносний системи і матеріали. Загальна формула  $(\text{FeO})_x(\text{Fe}_2\text{O}_3)_y(\text{Al}_2\text{O}_3)_z(\text{SiO}_2)_n \cdot m\text{H}_2\text{O}$

**ЗЕЛЕНА ХІМІЯ** (англ. Green Chemistry) – науковий напрям в хімії, до якого можна віднести будь-яке вдосконалення хімічних процесів, яке позитивно впливає на довкілля. Як науковий напрям виникло у 90-ті роки ХХ сторіччя

**ТУРБІДІТИ** – відкладення мулистих потоків з великою часткою грубодисперсних утворень на схилах і дні морів та океанів, часто у суміші з тонкодисперсними пелагічними осадами

**КОАГУЛЯЦІЙНІ КОНТАКТИ** – контакти між частинками, або наноагрегатами частинок в дисперсних системах, обумовлені фізичними взаємодіями через рівноважні прошарки дисперсійного середовища

**КРИТИЧНІ ЯВИЩА** – екстремальні природні переміщення великих мас матеріалів земної кори, наприклад катастрофічні турбідітні потоки, які супроводжуються масштабною перебудовою поверхні земної кори, або абісальних підводних рівнин



НЗАССМ – наноструктуровані ЗАССМ

ПЕЛОЇДИ (лікувальні грязі) – різновид пелагічних осадів – сучасні або геологічно молоді природні тонкодисперсні утворення, які складаються з води, мінеральних і органічних речовин, які мають однорідність і мазеподібну консистенцію

ПЕЛОЇДОТЕРАПІЯ – лікування мулом, який має властивості пелоїдів

ПЛАСТИЧНІСТЬ – на відміну від пружності і в'язкості являє собою нелінійну поведінку дисперсного або суцільно твердого тіла, при якій відсутня пропорційність між механічним впливом і деформацією

ПО – пелагічні (пелітові) осади – полімінеральні і полідисперсні залізоалюмосилікатні донні відкладення морів і океанів

ПРУЖНІСТЬ – обумовлена зворотними малими деформаціями міжатомних (міжмолекулярних) зв'язків і їх зміна описується законом Гука

СИНЕРГІЗМ – явище, коли сумарний ефект впливу двох чи більше факторів перевищує суму впливу окремих факторів

УЛЬТРААНОМАЛІЯ В'ЯЗКОСТІ (УВ) СУСПЕНЗІЙ І ДИСПЕРСІЙ – ефект аномальної в'язкості, який проявляється в концентрованих дисперсіях на відміну від ефекту гіпераномалії в'язкості (ГВ) Ур'єва, який проявляється в концентрованих дисперсіях, тобто при більшій вологості дисперсії. УВ на відміну від ГВ, характеризується відсутністю збіжності прямої і зворотної реологічних кривих при низьких швидкостях зсуву. УВ обумовлена аномальною пластичною течією пружно-пластичних структур, які при низьких швидкостях зсуву переходять від пластичного стану до пружного

ФАЗОВІ КОНТАКТИ – контакти, в яких зціплення частинок в дисперсіях обумовлене близькодійчими силами когезії, які реалізуються на площі значно перевищуючою по своїм розмірам елементарну ґратку, тобто зціплення реалізується найменше ніж  $10^3$ - $10^4$  міжатомних зв'язків

ФХГМ – фізико-хімічна геомеханіка і наногіомеханіка

ФХМ – фізико-хімічна механіка

## ВСТУП

### Обґрунтування вибору теми дослідження

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, залізисті 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, грантами:**

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 наноконпозицій 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); Господоговірна тема «Хіміко-технологічна оцінка безвідходної технології переробки руди Приазовського залізородного родовища Керченського басейну» (№ договорів №16021 ДС, 16022ДС, 2008-2013, виконавець); Господоговірна 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 (НЗАСМ) 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; 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 симпозиумах: 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 “Nanotechnology 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 додатка. 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

## РОЗДІЛ 1.

# СУЧАСНИЙ СТАН КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ, НАНОХІМІЧНИХ І БІОКОЛОЇДНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛІКАТНИХ СИСТЕМ ТА ЗАЛІЗОВМІСНИХ ПЕЛІТОВИХ (ПЕЛАГІЧНИХ) МАТЕРІАЛІВ, ОСАДІВ І ПЕЛОЇДІВ (ЗАССМ І НЗАССМ)

### 1.1. Загальна характеристика ЗАССМ і НЗАССМ (дисперсність, мінералогічний і хімічний склад, поверхневі і структурні властивості)

Вивчення закономірностей колоїдно-хімічних, нанохімічних, фізико-хімічних, механічних і біоколоїдних процесів в ЗАССМ і НЗАССМ є важливим для розкриття механізмів трансформацій таких систем і матеріалів в природних і техногенних умовах. Обґрунтовані уявлення про останні дозволяють надійно прогнозувати поведінку природних щільних, мікро- і наноструктурованих гірничих порід [1, 8-23] та композицій на основі відповідних систем і матеріалів в природних, технологічних, медико-біологічних та інших процесах. Саме тому дослідження ЗАССМ і НЗАССМ є актуальними для створення новітніх технологічних процесів і подальшого розвитку фундаментальних уявлень про їх природні геомеханохімічні трансформації під дією зовнішніх факторів, в тому числі критичних явищ.

Серед природних щільно-наноструктурованих гірничих порід, а також техногенних продуктів їх технологічної переробки, важливе місце займають широко розповсюджені в земній корі залізоалюмосилікатні матеріали та водні дисперсні і ультрадисперсні системи на їх основі. Їх фізико-хімічні, фізико-механічні і хімічні трансформації в земній корі і водоймах, головним чином в морях і океанах, приводять до виникнення дисперсних нано- і мікроструктурованих осадових матеріалів полімінерального складу (Табл. 1.1). Головними їх компонентами є оксиди заліза, кремнію і алюмінію, а також багато інших сполук (Табл. 1.2). Додатково до їх складу можуть входити наноаморфні і тонкокристалічні карбонати і кремнеземи, виникаючі як наслідок біоколоїдних і механічних трансформацій за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів та

згідно законів фізико-хімічної геомеханіки. До головних типів таких матеріалів відносяться морські глибоководні і мілководні (шельфові) поклади пелітових осадів, пелоїдів (лікувальних грязей), залізовміщуючих глин, осадових дисперсних залізо-силікатно-карбонатних руд, а також ґрунти. До рудних матеріалів на основі НЗАССМ слід віднести нано- та мікродисперсні кристалічні залізокварцити (джеспіліти) – продукти вторинної біоколоїдної трансформації осадів під дією процесів діагенезу в земній корі [22] та інші продукти [4-15, 20]. Мінералогічний склад подібних осадових матеріалів, частково наведений в Табл. 1.1, показує, що вони вміщують польові шпати (знайдені в 73-90 % досліджених зразків), магнетит (в 80-100 % зразків), ілліт-монтморилонітові глини (в 6-40 % зразків), кварц (в 30-80 % зразків), глауконіт (в 6-20 % зразків), марганцеві конкреції (в 31-70 % зразків), вулканічне скло (в 31-79 % зразків) та інші. Найбільш поширеними і присутніми практично в усіх важливих осадах є магнетит та інші оксидно-гідроксидні залізовміщуючі мінерали [9-15, 18, 19, 22, 23].

Таблиця 1.1

Знаходження мінералів у зразках деяких ЗАССМ та НЗАССМ [10, 12]

Головні неорганічні компоненти	Ймовірність наявності у зразку (%)			
	Червона глина	Радіоля-рієвий мул	Діатомовий мул	Глобігериновий мул
1. Польові шпати (сума)	76	90	60	73
2. Магнетит	89	-	100	80
3. Ілліт, монтморилоніт	27	10	100	26
4. Кварц	30	-	80	42
5. Глауконіт	9	-	20	11
6. Марганцеві конкреції	79	70	-	31
Кількість проаналізованих зразків, шт	70	9	5	118

Тому слід чекати, що такі мінерали осадів проявляють універсальний вплив на властивості ЗАССМ і НЗАССМ як у високодисперсному, так і в щільному дрібно- і нанокристалічному станах. Дані, наведені в Табл. 1.2, показують, що кількість  $\text{SiO}_2$  в зразках осадів найбільша і досягає в червоних глинах 53,93 %, у вапняковому і кремнеземистому мулах 24, 23 % і 67,36 % відповідно. Також значна

кількість  $Al_2O_3$  (17,46 %, 6,60 % і 11,33 % у відповідних мулах) вказує на те, що три вказані оксиди ( $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) відіграють головну роль у структурних трансформаціях осадів. Для вапнякового мулу, в якому вміщується до 57 %  $CaCO_3$ , ще додається також значний біолоїдний і колоїдно-хімічний вплив кальцієвих мінералів, вивчення якого тільки почалося [16, 17, 23].

Таблиця 1.2

Хімічний склад головних типів пелагічних осадів [10, 12]

	Червона глина, %	Вапняковий мул, %	Кремнеземистий мул, %
$SiO_2$	53,93	24,23	67,36
$TiO_2$	0,96	0,25	0,59
$Al_2O_3$	17,46	6,60	11,33
$Fe_2O_3$	8,53	2,43	3,40
$FeO$	0,45	0,64	1,42
$MnO$	0,78	0,31	0,19
$CaO$	1,34	0,20	0,89
$MgO$	4,35	1,07	1,71
$Na_2O$	1,27	0,75	1,64
$K_2O$	3,65	1,40	2,15
$P_2O_5$	0,09	0,10	0,10
$H_2O$	6,30	3,31	6,33
$CaCO_3$	0,39	56,73	1,52
$MgCO_3$	0,44	1,78	1,21
$C_{орг}$	0,13	0,30	0,26
$N_{орг}$	0,016	0,017	-
<b>Сума</b>	100,20	100,17	100,10
<b>Сума <math>Fe_2O_3</math></b>	9,02	3,14	4,98

Ареал розповсюдження різних осадів в океанах наведений в Табл. 1.3, а деякі властивості і структура морських осадів в Табл. 1.4. Як бачимо з даних, наведених у Табл. 1.4, морські осадки мають досить розвинену поверхню, а розмір деяких частинок у складі червоних глин складає 27-86,7 нм. Тобто червоні глини можна віднести до наноструктурованих матеріалів. Однак з часу встановлення цього факту (ще до 1970 років) і до теперішнього часу особлива роль наночастинок у складі глибоководних морських мулів практично не досліджувалась [16, 17]. Відповідно більш мілководні мули (діатомовий та шельфовий) мають високодисперсну мікроструктуру і розмір ультрадисперсних частинок 170-190 нм.

Цікаво, що червоні глини, в яких вміст оксидів заліза досягає 9% (Табл. 1.2), найбільш розповсюджені в океанах (Табл. 1.3). Їх ареал досягає  $340 \cdot 10^6$  км<sup>2</sup>.

Таблиця 1.3

Ареал (в  $10^6$  км<sup>2</sup>) розповсюдження пелітових осадів [10, 12]

	Атлантичний океан		Тихий океан		Індійський океан		Всього	
	площа	%	площа	%	площа	%	площа	%
Вапнякові мули:								
Глобігерінові	40,1	-	51,9	-	34,4	-	-	-
Птероподові	1,5	-	-	-	-	-	-	-
Всього	41,6	67,5	51,9	36,2	34,4	54,3	127,9	47,7
Кременисті мули:								
Діатомові	4,1	-	14,4	-	12,6	-	-	-
Радіолярієві	-	-	6,6	-	0,3	-	-	-
Всього	4,1	6,7	21,0	14,7	12,9	20,4	38,0	14,2
Червона глина	15,9	25,3	70,3	49,1	16,0	25,3	102,2	38,1
<b>Всього</b>	<b>61,6</b>	<b>100,0</b>	<b>143,2</b>	<b>100,0</b>	<b>63,3</b>	<b>100,0</b>	<b>268,1</b>	<b>100,0</b>

Таблиця 1.4

Поверхневі властивості і порова структура морських осадів [10, 12]

№ проб	Тип осаду	Вміст карбонатів	Загальна щільність	Дійсна питома поверхня	Середній діаметр частинок
		%	г/см <sup>3</sup>	м <sup>2</sup> /г	нм
1	Червона глина		0,92	28,2	83,0
2	Червона глина	27,2	0,66	86,7	27,0
3	Червона глина			54,7	86,7
4	Діатомовий мул		0,41	17,9	170,0
5	Шельфовий (терігенний) осад		0,91	12,4 (110 <sup>0</sup> , 150 <sup>0</sup> С)	190,0

Виходячи з цього, роль НЗАССМ в природних, техногенних і антропогенних процесах незаперечна, але досліджувалась неповно і нерівномірно. Так, в природничих і техногенних процесах роль НЗАССМ з'ясовувалась з давніх часів, але без врахування впливу їх наноструктурної будови і процесів наноструктурування на властивості виникаючих з них гірських порід, морських, шельфових, озерних та річкових осадів [9-15, 18, 19, 24-33]. Це частково

відноситься також і до антропогенних процесів. Так, в бальнеології і медицині використання глин і пелоїдів емпіричними методами відомо здавна [27, 34] і продовжується в наш час з використанням традиційних і нових глинистих мінералів [35-50], наприклад глауконіту [35-40] та іонообмінних матеріалів [51]. Останнім часом розширюються і дослідження впливу наночастинок на лікувальні процеси [37, 44, 52, 53], а також на критичні явища в земній корі. Однак вони ще не мають узагальнюючого характеру, що відмічено в [16, 17], і тому потребують нових систематичних досліджень з використанням перш за все методів нанохімії і фізико-хімічної механіки і геомеханіки, а також пов'язаних з ними біоколоїдних підходів.

## **1.2. Утворення ЗАССМ і НЗАССМ, їх види та трансформація, як наслідок їх нано- і мікроструктурування**

Серед ЗАССМ і НЗАССМ особливо цікавими, наприклад для практичного використання в металургії є осадові високодисперсні заліzosилікатні руди біоколоїдного походження, а в медицині і курортології – пелагічні поклади, до яких відносяться мілководні і глибоководні донні осади морів і океанів [10-12]. Вони утворюються шляхом поступового накопичення у водоймах за рахунок винесення річками дисперсного матеріалу в морські акваторії та процесів седиментації і біоколоїдної гетерокоагуляції з наступним хомогенним розділенням і біоколоїдним збагаченням розділених дисперсних і високодисперсних частинок, зважених у воді [8]. Серед матеріалів виносу слід назвати як важливі для формування НЗАССМ планктонні залишки мікроорганізмів, які призводять до біоколоїдного накопичення в осадах органічного вуглецю ( $C_{org}$ ) [18, 21, 42, 53], а також сполук заліза, зокрема  $FeO$  і  $Fe_2O_3$ , які утворюються в наслідок життєдіяльності залізобактерій [22]. Важливе місце також займають глинисті та інші силікатні мінерали, вулканічні попели і космічний пил. Звичайно до глибоководних осадів відносять осади, які виникають на глибинах за шельфовою зоною (більше 200 м). Найбільш часто зустрічаються серед осадів тонкозернисті продукти типу пелітових або алевролітових, теригенні поклади (глинисті або галькові), біогенні (карбонатні і кремнієві), вулканогенні мули, а також червоні глибоководні глинисті мули. Також

часто зустрічаються глибоководні піски (форамініферові піски підводних хребтів, теригенні піски, вулканотеригенні піски) [8-15]. Однак не всі вказані осади мають промислове значення, або лікувальні властивості, які визначаються тестуванням. До складу осадів з лікувальними властивостями (пелоїдів, лікувальних грязей) часто входять скелетні утворення мікроорганізмів, таких як радіолярії, діатомеї, форамініфери та інші, тонкозернисті теригенні і вулканогенні утворення, або аутигенні мінеральні новоутворення (заліzosилікатні, залізо-марганцеві конкреції, монтморилоніт (нонтроніт), глауконіт, каолініт). Такі осади складають більшу частину площі світового океану. До вказаних осадів також відносять діатомові мули і полігенні глибоководні мули, які входять до складу червоних глин. Для таких осадів характерні низька швидкість седиментаційного накопичення, окисненість, присутність тільки найбільш тонкодисперсного теригенного матеріалу, низький вміст органічних речовин та бідність донної фауни [10, 18].

Крім глибоководних морських осадів, в мілководній шельфовій зоні морів і океанів на глибинах менше 200 м залягають більш грубі по дисперсності теригенні поклади так званих фазеолінових мулів [18]. Існують також біогенні, хемогенні і вулканогенні відкладення [11-15].

Існують і інші морські осади і відкладення, які знаходять використання не тільки в медицині і бальнеології, але в сільському господарстві, будівництві захисних споруд, як сировина для видобутку корисних копалин. Найбільш детально походження морських відкладень і осадів розглянуто в роботах [12-15]. Згідно цим даним, морські відкладення і осади перевищують в три рази континентальні відкладення (75 % загального об'єму материкової частини земної кори). Їх формування почалось 3,5 – 4 млрд. років назад та йде і тепер, а поступові метаморфічні перетворення в ході процесів діагенезу привели до виникнення осадових зовнішньо щільних, але внутрішньо наноструктурованих гірських порід. До останніх належать більшість доломітів, мергелів, кремнієвих порід, вапняків, глин, аргілітів, алевролітів, пісковиків; з корисних копалин – осадові залізні і марганцеві руди, фосфорити, горючі сланці, гнейси і мармури [1, 9, 11, 13-15, 19, 24-27, 30, 32, 33]. Усі ці копалини більшою мірою біоколоїдного походження.

Умови виникнення морських покладів в ході геологічної історії не залишались однаковими. Наприклад, в протерозої і палеозої накопичувались хемогенні поклади, а в мезозої і кайнозої – біогенні (біоколоїдні) поклади, участь у формуванні яких приймали мікроорганізми. У докембрії і ранньому палеозої формувались морські доломіти, а у наступні епохи – головним чином вапняки. У протерозої, приблизно 2 млрд років тому, виникли залізисті кварцити (джеспіліти). У їх формуванні, як встановлено в наш час [22], велику роль відігравали мікроорганізми, які приймали участь у біоколоїдних процесах. Останні, а також наступні метаморфічні перетворення в процесі діагенезу, привели до появи джеспілітів, як основи більшості сучасних нано- і мікрокристалічних рудних покладів залізних і залізомарганцевих руд і багатьох інших залізоалюмосилікатних макрощільних, але в той же час нано- і мікроструктурованих матеріалів [16, 17, 53]. Частина з них, яка виникла у більш пізні часи, залишилась у вигляді осадових оолітових залізних руд, або поліметалічних руд, доля яких складає біля 25 %.

Як вже відзначалось, в залежності від умов формування НЗАССМ і морських осадів (глибини залягання, відстані до берега, течій, рельєфу дна, умов існування і типу осадоутворюючих організмів та інших факторів) в одному і тому ж морському басейні йшли різні процеси осадоутворення, що приводило до утворення різних форм морських осадів. Так, в мілководній прибережній зоні накопичувались теригенні піски, галечники, ракушняки в умовах штормів, а в умовах затишшя, біля впадіння річок – глини і алевроліти. На підводних підняттях виникали біогенні вапнякові осади і піски; у проваллях – глини і алевроліти, часто багаті на органічні речовини; на мілководді – рифові утворення вапняків і доломітів [10]. До мілководних осадів відносяться також осадові залізні (оолітові) і марганцеві руди, а також залізисті боксити і фосфорити. Із зазначеного виходить, що осади, в залежності від умов їх утворення і метаморфізму можуть мати далеко не однакові властивості і різні сфери їх практичного застосування. Це питання теж ще чекає свого всебічного вирішення. Наприклад, було показано [10, 18], що викопні морські осади часто вміщують залишки морських організмів, біоколоїдна життєдіяльність яких як наслідок привела до осадоутворення з попереднім розділенням і



збагаченням по окремим мінералам ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інші). Вони характеризуються присутністю аутигенних мінералів типу глауконіту, а також текстурними особливостями порід, серед яких останнім часом відмічають як важливу – наноструктурність осадів і покладів [16, 17, 25, 53]. Їх утворення залежить і від кліматичних умов. В морях виникають в умовах виносу з рік теригенні піски, алевроліти, глини; в холодноводих басейнах – діатомові мули. Відомо також біоколоїдне карбонатонакопичення, виникнення форамініферових, коколітових і птероподових осадів. В теплих морях виникали коралові утворення, хемогенні оолітові вапнякові накопичення. В більшості цих процесів приймають участь і біоколоїдні перетворення і геомеханічні трансформації осадів, що впливало на структуру ЗАССМ і НЗАССМ, яка формувалась у наступних процесах метаморфізму. У більшості випадків в таких умовах йшло нано- і мікроструктурування різних рудогенних покладів в ході процесів осадоутворення, а також утворення нано- і колоїдних частинок [10, 12, 22] з подальшим їх повторним цементуванням во вторинні щільні гірські породи. Однак ці дані є попередніми. Тому механізми метаморфічного нано- і мікроструктурування твердої фази у складі ЗАССМ і НЗАССМ та пелітових осадів потребують подальшого теоретичного і експериментального обґрунтування, найбільш вірогідно із застосуванням методів фізико-хімічної механіки і геомеханіки [20, 54] і сучасних біоколоїдних, механічних та реологічних методів і методик [55-88].

### **1.3. Нанохімічні і колоїдно-хімічні механізми трансформації оксидів-гідроксидів заліза в ЗАССМ і НЗАССМ в присутності мікроорганізмів**

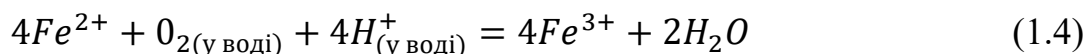
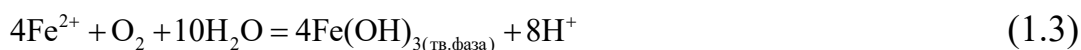
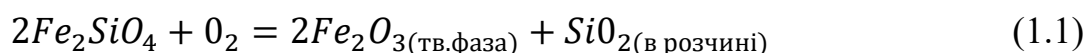
Процесам хімічної (та нанохімічної) трансформації мінеральних речовин, перш за все у солоних і морських водах морів та океанів [10, 11] передують процеси їх метаморфізму в земній корі у системі порода-вода-повітря-мікроорганізми [12]. На земній поверхні можна бачити й багато процесів хімічної трансформації і без участі мікроорганізмів [11, 12, 13]. Деякі з них – це процеси транспортування в океани дисперсних мінеральних речовин за допомогою сонячної (вивітрювання) і гравітаційної енергії. Однак в цих процесах на початковій стадії вивільнення

окремих зерен мінералів з породи крім процесів, які ще тільки починають досліджувати [20, 23, 52, 53] фізико-механічними методами [20, 54], загальнопризнаними все більше стають уявлення про хімічний і мікробіологічний вплив розчинів навколо окремих зерен. Тож, ці уявлення раніше не дуже досліджені [9-15, 24-30], в наш час стають досить вивчаємими [18, 22, 23, 40-43, 53]. Наприклад, встановлено, що реакційна хімічна здатність розчинів може бути посилена мікроорганізмами, які живуть на поверхні породи [8, 16, 17]. Такі уявлення, пов'язані до того ж з диспергуючим впливом, ґрунтуються на закономірностях фізико-хімічної геомеханіки, ще не досить розвинено, а фундаментальні залежності залишаються також ще не з'ясованими. Тому це не дозволяє на теперішній час сформулювати і узагальнити закономірності наноструктурних і біоколоїдних взаємодій в НЗАССМ. Однак відомо, що практично всі вулканічні і метаморфічні породи на поверхні Землі мають у своєму складі залізо у формі магнетиту і різних силікатів, головним чином двовалентного заліза [1, 9, 11, 12-17, 19, 25, 30, 33, 89]. Такі дані дозволяють прийти до найбільш вірогідної думки про те, що мінерали утворювались не тільки хімічним шляхом в умовах недостатньої кількості кисню в глибинах земної кори. Так, велика кількість мінералів на поверхні землі і на невеликих глибинах, формувалась у вигляді наноструктурних осадів полімінеральних руд, в їх формуванні приймали участь і мікроорганізми [42], за участю поверхнево- і хімічно активних продуктів їх метаболізму. Однак більшість таких мінералів нестійка у часі на поверхні Землі при досить високому парціальному тиску кисню. В таких умовах магнетит переходить в гематит [9, 26, 30, 36] – основний мінерал кристалічних залізних руд (джеспілітів) [22]. В осадових залізо-силікатних рудах, особливо в приморських регіонах, залізо залишається в двовалентному стані, головним чином у вигляді оксидо-гідроксидів заліза і нонтроніту-сапоніту, завдяки діяльності мікроорганізмів [16, 17, 89].

Крім оксидо-гідроксидів заліза, на формування НЗАССМ і їх рудних покладів значний вплив мають і сполуки кремнію. Однак морська вода не насичена кремнієм. Для того, щоб рівновага морської води із кремнеземом ( $\text{SiO}_2$ ) була досягнута, потрібно, щоб концентрація кремнію в воді була в п'ять разів більшою,

ніж є [10, 12]. Не дивлячись на це, морські мікроорганізми (радіолярії і діатомеї) мають змогу в певних умовах виділяти в осад з морської води аморфні форми сполук кремнезему. Останні легко розчиняються і тому приймають участь у наступному формуванні різних силікатів заліза за допомогою відповідних хімічних реакцій з аморфними оксидами-гідроксидами заліза, виникаючими також за рахунок мікробіологічних процесів.

Такі процеси супроводжуються хімічними реакціями води і частинок земної породи, наприклад наступними:



Ці реакції утворюють можливості для протікання подальших процесів наноструктурування.

З цих прикладів і огляду відомостей про роль мікроорганізмів в формуванні ЗАССМ і НЗАССМ зрозуміло, що вплив мікроорганізмів на такі реакції потребує більш широкої фундаментальної розшифровки. В той же час уявлення про хімічні окисно-відновні процеси, які мають відношення до формування залізоалюмосилікатів і оксидо-гідроксидів заліза розвинені на рівні мікро- і макрочастинок, але недостатньо на рівні нанотрансформацій [9-15], і тому потребують більш ґрунтовних досліджень.

#### **1.4. Окисно-відновні процеси при формуванні сполук заліза в ЗАССМ та НЗАССМ**

Не дивлячись на те, що всі питання, пов'язані з окисно-відновними реакціями в дисперсіях НЗАССМ можна вирішувати так, як показано в загальному вигляді в попередньому підрозділі, частіше використовують інший шлях таких рішень. Цей шлях ґрунтується на використанні стандартних методів електрохімічних вимірювань в іонних системах, виходячи з рівняння електродного потенціалу:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (1.5)$$

де  $F$  – константа Фарадея,  $n$  – число електронів, які приймають участь в реакції.

Стандартний електродний потенціал пов'язаний із зміною стандартної вільної енергії:

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1.6)$$

Якщо платиновий електрод помістити, наприклад в розчин з іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , або  $\text{Fe}^{3+}$ , то виникає потенціал:

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[ \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \right] \quad (1.7)$$

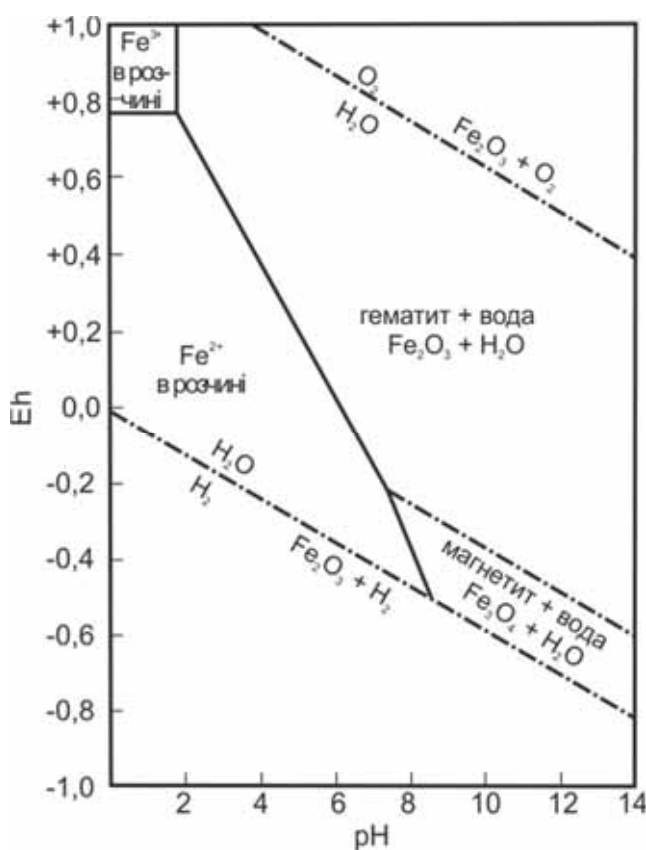


Рис. 1.1. Діаграма співвідношення  $E_h$  і  $pH$ , яка вказує поля стабільності головних сполук заліза [10-12]

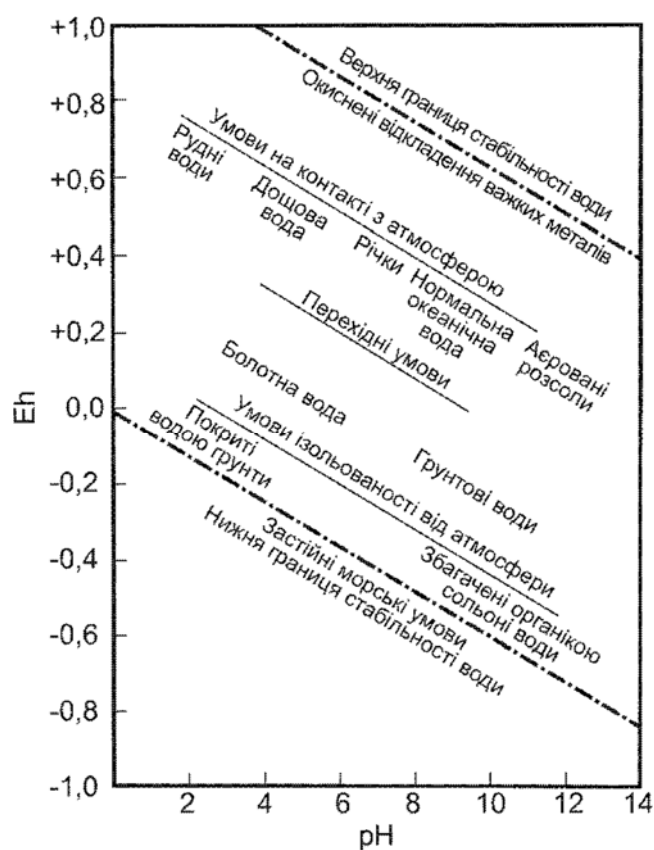


Рис. 1.2. Значення  $E_h$  –  $pH$  для різних природних умов [10-12]

З цього рівняння легко вирахувати окисно-відновний потенціал  $E_h$  для різних хімічних реакцій, в тому числі і для реакцій за участю мінеральних сполук заліза. На Рис. 1.1 показана діаграма для головних сполук заліза в координатах  $E_h$  –  $pH$ . На

Рис. 1.2 узагальнено для різних природних умов на поверхні Землі границі їх зміни при зміні параметрів в координатах Eh –pH. При цьому не дуже кислі, або слабо лужні значення pH і відновні умови (низьке Eh) звичайно пов'язані з активністю органічного життя. При цьому бактерії здатні відновлювати сульфати і виділяти водень у вільному стані [12, 48-50, 89], або створювати сполуки нестійких подвійних шаруватих Fe(II)-Fe(III)-гідроксидів типу Green Rust, які мають високі відновні або каталітичні властивості [90-104].

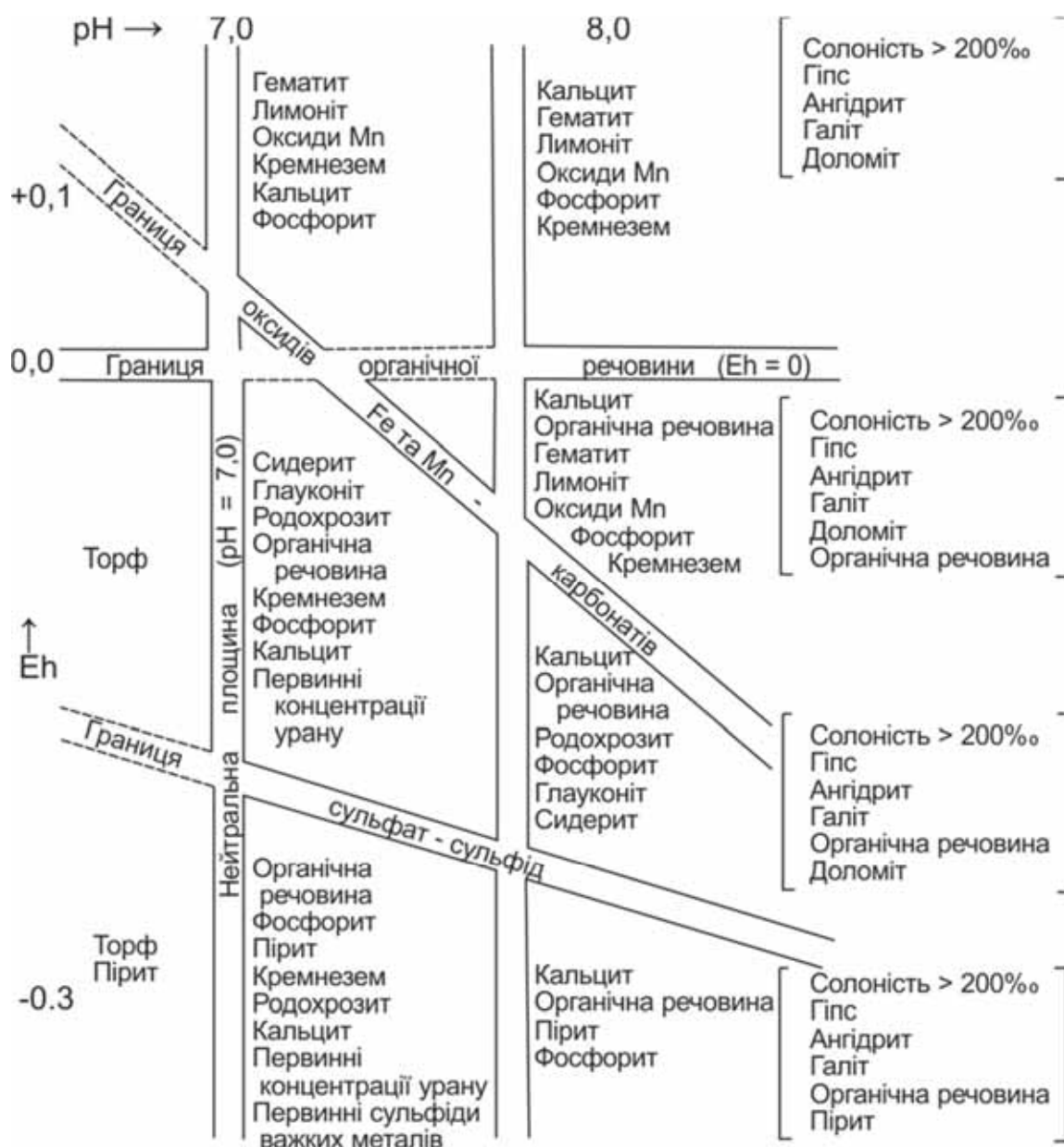


Рис. 1.3. Співвідношення Eh і pH в областях утворення розповсюджених осадових мінералів [10-12]

На Рис. 1.3 узагальнені умови Eh – рН утворення звичайних осадових мінералів і збереження органічної речовини. Як бачимо, органічна речовина зберігається при Eh<0, солоності води 200 ‰ в інтервалі рН 7-8. Цікаво, що в інтервалі рН=7-7,8, Eh<0 і солоності 200 ‰ виникають умови для осадження і розділення залізовмісних мінералів, до складу яких входить уран, а при Eh<2 до них додаються ще й сульфідні важких металів.

### 1.5. Хімічні процеси трансформації сполук кальцію, кремнезему і алюмосилікатів при утворенні ЗАССМ і НЗАССМ з відповідних залізовмісних рудних мінералів

Всі мінерали характеризуються розчинністю у воді, що є додатковим фактором їх трансформацій при вивітрюванні, транспортуванні дрібних фракцій річками, гравітаційному розділенні і осадженні в морських акваторіях і в промислових умовах [1, 8, 9-17, 105-108]. При цьому розчинність супроводжується утворенням іонів або осадженням відносно малорозчинних мінералів. Рівновага між твердою фазою і розчином, або розчинність, характеризується константою хімічної рівноваги K, яка називається множителем розчинності (MP). Так, наприклад, якщо кальцит розчиняється у воді ( $\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ), то рівновага виконується при умові

$$\mu_{\text{CaCO}_3}^0 = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + \mu_{\text{CO}_3^{2-}} = \mu_{\text{Ca}^{2+}}^0 + RT \ln a_{\text{Ca}^{2+}} + \mu_{\text{CO}_3^{2-}} + RT \ln a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Тому, якщо  $\Delta\mu^0 = \mu_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \mu_{\text{CO}_3^{2-}}^0 - \mu_{\text{CaCO}_3}^0$ , то  $-\Delta\mu^0 = RT \ln(a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{CO}_3^{2-}})$

Множник розчинності дорівнює:  $K = \text{MP} = [a_{\text{Ca}^{2+}}][a_{\text{CO}_3^{2-}}]$  і тоді  $-\Delta\mu^0 = RT \ln K$

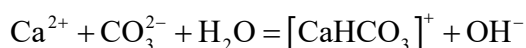
З цього рівняння виходить, що при постійних T і P  $\Delta\mu^0$  також постійна і тому постійним є й множник розчинності K. Однак існують контролюючі фактори, які впливають на розчинність. Так,  $\text{CaCO}_3$  розчиняється у воді за схемою:



Аналогічним чином розчиняються і сульфідні. Оскільки розчинність залежить від рН і  $P_{\text{CO}_2}$  ( $P_{\text{H}_2\text{S}}$  для сульфідів), то постійність множника розчинності  $(a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{CO}_3^{2-}})$  або  $(m_{\text{Ca}^{2+}})(m_{\text{CO}_3^{2-}})(\gamma_{\text{Ca}^{2+}})(\gamma_{\text{CO}_3^{2-}})$  вказує на те, що любі речовини у розчині при зменшенні

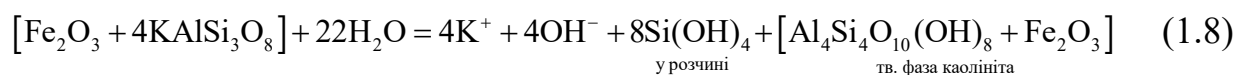
коефіцієнта активності  $\gamma$  збільшують мольну концентрацію  $\mu$  або розчинність. Всі солі збільшують іонну силу розчину і зменшують значення  $\gamma$ . Тому  $\text{CaCO}_3$  буде краще розчинятися в розчині  $\text{NaCl}$ , ніж у чистій воді. Звідси виходить, що розчинність  $\text{CaCO}_3$  у морській воді і у відповідних морських, солоних лагунних і озерних пелоїдах буде збільшена. І навпаки, якщо іони при розчиненні не формуються, як наприклад при розчиненні кварцу, то в присутності електролітів його розчинність зменшується завдяки гідратаційному зв'язуванню частини розчинника у гідратованому  $\text{SiO}_2$ .

Активність багатьох іонів у розчині може зменшуватись за рахунок утворення комплексних іонів. З цієї точки зору типовим комплексним іоном може бути і карбонат кальцію у розчині, якщо процес іде по схемі



Інші приклади подібних процесів для важких металів, наприклад  $\text{Pb}^{2+} + \text{HS}^- = \text{PbHS}^+$ ;  $\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$ ;  $\text{Ag}^{2+} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{2-}$ , показують, що подібні комплекси впливають на розчинність в морській воді і відповідних дисперсіях пелагічних осадів (пелоїдів) типу НЗАССМ. Це створює додаткові проблеми при оцінці рівня концентрацій важких металів в океанах і в НЗАССМ та пелоїдах (Рис. 1.2).

Якщо  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{SiO}_2$  розчиняються у воді конгруентно, то більшість складних залізоалюмосилікатів розчиняються інконгруентно. Так, наприклад, ортоклаз  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , засмічений сполуками заліза, розчиняючись у воді, утворює розчин, збагачений  $\text{K}$  і  $\text{Si}$ , і тверду фазу, яка є глинистим мінералом:



Поставлені експериментальні дослідження [12] показали, що при розчиненні  $\text{Na-K}$ -польового шпату у воді виникає незбалансований склад розчинених речовин в зв'язку з впливом  $\text{CO}_2$  повітря. В рівноважних умовах у розчині будуть знаходитись бікарбонати  $\text{Na}$  і  $\text{K}$ , які регулюють рН. З другого боку, розчинність силікатів, які є солями слабкої кислоти і сильної основи, залежить від значення рН, яке в свою чергу залежить від місцевої концентрації  $\text{CO}_2$ . Тому силікати часто

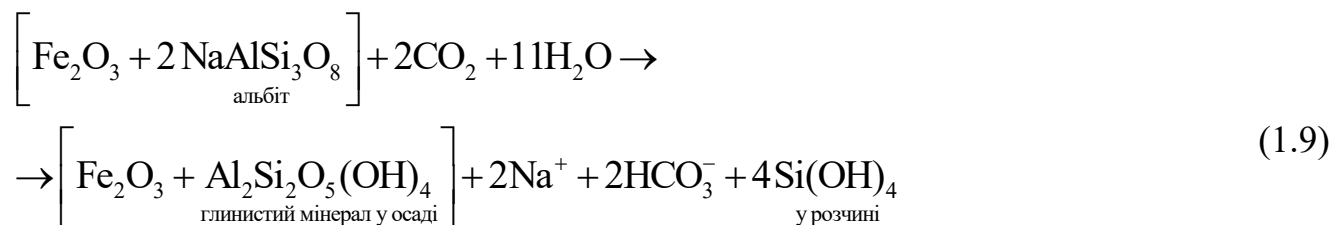
мають буферний вплив на рН і на розчинність макро- і мікроелементів як у морській воді, так і в пелагічних осадах і пелоїдах типу НЗАССМ. Тому цей висновок ще раз показує, що для всебічної оцінки поведінки НЗАССМ в природних і техногенних умовах потрібне додаткове визначення таких явищ, як адсорбція, іонний обмін, колоїдний стан речовини, наноструктурні і нанохімічні процеси на поверхні контактуючих нано- і мікрочастинок колоїдного розчину. До цього слід ще додати і вплив мікроорганізмів, метаболізм яких призводить до виникнення маси комплексоутворюючих поверхнево-активних органічних речовин пептидного ряду і хімічно активних ферментів.

### **1.6. Вплив колоїдів, адсорбції і іонного обміну на процеси утворення та наноструктурування ЗАССМ і НЗАССМ**

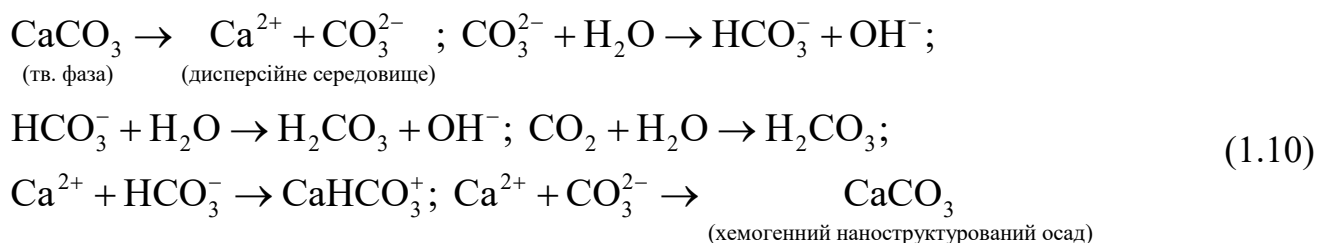
Седиментація в морях і вивітрювання на суходолі з утворенням ЗАССМ і НЗАССМ, супроводжуються не тільки процесами, розглянутими в попередніх розділах. Відомо, що поверхневі сили дисперсних частинок призводять до адсорбції на їх поверхні поверхнево-активних молекул або іонів, якщо вони є в розчині. При цьому величина адсорбції і іонного обміну буде залежати від розміру колоїдних частинок і природи їх поверхні. Адсорбція й іонний обмін будуть більш активними, якщо мікрочастинка має відкриту структуру та іони легко дифундують через неї. Така залежність виконується для багатьох цеолітових структур і глинистих мінералів, які мають велику зовнішню поверхню і відповідно складаються з частинок, наближених по розміру до типових колоїдних наноструктур. В цих умовах адсорбція та іонний обмін можуть проходити одночасно, а відповідний мінерал у розчині може суттєво змінювати свій склад під дією зовнішніх факторів, перш за все хімічних і мікробіологічних. Схема (1.8) перетворення ортоклазу з утворенням іонів  $K^+$  і  $OH^-$ , адсорбованих поверхнею твердої високодисперсної фази каолініту, вже розглядалась у попередньому підрозділі 1.5. В умовах проходження активних мікробіологічних процесів концентрація бікарбонат-іонів в дисперсійному середовищі різко збільшується відносно парціального тиску  $CO_2$  в атмосфері. При цьому  $P_{CO_2}$  може досягати



значень 1 бар. В таких умовах дисперсні силікати трансформуються згідно іншої схеми. Наприклад, хімічний процес, спровокований мікробіологічними перетвореннями з виділенням  $\text{CO}_2$ , для високодисперсного альбіту виглядає наступним чином:



При цьому за рахунок одночасного іонного обміну й адсорбції  $\text{Na}^+$  і  $\text{HCO}_3^-$  на поверхні частинок альбіту процес, викликаний найбільш вірогідно наноструктурними перетвореннями, може продовжуватись до певного поверхневого нано-і мікропереосадження натрієвого алюмосилікату. Відповідно в присутності осаду кальциту або арагоніту, утвореного живими організмами, і бікарбонатних іонів, можливе також хемогенне переосадження кальциту або виникнення доломіту в присутності іонів Mg, магнієвих карбонатів і комплексів [10]. Для кальциту найбільш вірогідні наступні процеси:



Аналогічні реакції характерні і для магнієвих мінералів [10]. При цьому хімічні взаємодії закінчуються утворенням високодисперсного доломіту, а процес зростання кристалів стримується адсорбцією іонів магнію на поверхні ядер кристалізації.

Таким чином, для колоїдних НЗАССМ найбільш характерні процеси наноструктурування сполук Fe, Al, Si, Ca, Mg і інших елементів, а також елементів-забруднювачів і важких металів в умовах одночасних адсорбції та іонного обміну, які приводять до хімічної і мікробіологічної трансформації таких сполук. При цьому утворюються складні високодисперсні комплексні полімінеральні

НЗАССМ, суспензії пелітових осадів і пелоїдів [9-15, 18, 19, 21, 22, 24-31, 40, 55-61].

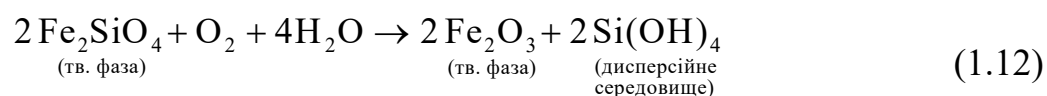
Крім вказаних особливостей процесів переносу елементів в НЗАССМ в умовах їх колоїдного стану, висока дисперсність мінералів відповідно закону Стокса може утруднювати їх седиментацію. Дуже дрібні мікрочастинки з розмірами  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  м, тобто ультрадисперсні колоїдні частинки, можуть підпорядковуватися умовам броунівського руху і поводити себе як великі молекули, що ще більш характерно для нанорозмірних частинок (10-100 нм, або  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  м). Такі частинки, для яких до того ж більш характерний аморфний, ніж кристалічний стан, і які мають підвищену площу поверхні, проявляють підвищену хімічну активність у порівнянні з аналогічними кристалічними частинками і мають дуже низьку швидкість седиментації.

В умовах геохімічних і геофізичних трансформацій гірських порід з утворенням НЗАССМ, пелагічних осадів і пелоїдів виникають дві проблеми: яким чином в природі утворюються колоїди і наскільки вони стабільні [10, 12, 18, 20, 23]. Якщо в лабораторних умовах отримати колоїдну систему досить легко, то в природних умовах не завжди зрозуміло, скільки колоїдного матеріалу і за який час може виникнути при механічному подрібненні, а скільки в умовах вивітрювання, яке практично завжди супроводжується утворенням пересичених розчинів [12, 20]. Так, наприклад, силікати і оксиди заліза в умовах вивітрювання дають нестабільні розчини, пересичені відносно кристалічного  $Fe_2O_3$ . Аналогічні процеси характерні і при утворенні залізовмісних глин і глинистих мінералів з польових шпатів. В загальному випадку, якщо швидкість кристалізації дуже мала, то виникає можливість виникнення дуже дрібних частинок, серед них також, як показано в [20, 90-104, 106], і нанорозмірних. Тому не є дивним, що природні води вміщують набагато більші кількості колоїдних оксидів-гідроксидів заліза і кремнію, ніж при рівновазі з кристалічними гематитом, гетитом, магнетитом і кварцом.

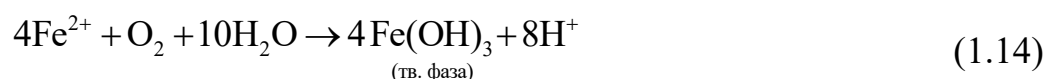
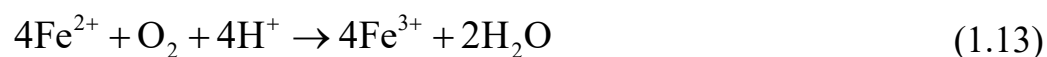
Поверхнева іонізація колоїдних частинок призводить до виникнення поверхневого заряду. Відомо, що колоїдний гідроксид заліза має позитивний заряд, а гідратований колоїдний двоокис кремнію – негативний. Тому теоретично такі

частинки повинні активно взаємодіяти в дисперсному середовищі з утворенням седиментаційно нестійких сполук або агрегатів частинок. Однак частинки можуть стабілізуватись під впливом різних факторів: захисного ефекту, створюваного поверхнево-активними органічними речовинами, виникаючими в результаті життєдіяльності біогеоценозів, адгезійної взаємодії з мікроорганізмами, впливу температури і солоності води, хімічних реакцій на поверхні частинок і т.п. Вплив таких факторів ускладнює теоретичне прогнозування поведінки окремих НЗАССМ та потребує експериментального уточнення їх поведінки в різних умовах. Але не завжди можна розділити процеси адсорбції і утворення поверхневих хімічних сполук, що утруднює пояснення експериментальних фактів без додаткових фізико-хімічних досліджень в різних напрямках. Слід також враховувати, що в умовах геохімічних і мікробіологічних перетворень НЗАССМ, залізо і кремній, зв'язані в силікатних мінералах, можуть розділятися і давати нові сполуки. Це пов'язано з тим, що залізо переходить в дисперсійне середовище у вигляді колоїдів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , а кремній часто знаходиться у розчині у вигляді іонів, а не колоїдних частинок [23].

Оскільки природні пелітові осади є полімінеральними і мають у своєму складі сполуки заліза ( $\text{Fe}^{2+}$ ), то дисперсне руйнування таких сполук по законам фізико-хімічної геомеханіки проходить за умови адсорбції на їх поверхні кисню з повітря, або утвореного при життєдіяльності мікрофауни, наприклад по схемам:



або за рахунок хімічних взаємодій в дисперсному середовищі:



Як бачимо з рівнянь (1.11) - (1.14), процеси переходу  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$  з одночасним дисперсійним руйнуванням щільних НЗАССМ залежать від рН. Оскільки водневий показник регулюється життєдіяльністю мікроорганізмів, то роль процесів диспергування щільних НЗАССМ за законами фізико-хімічної механіки і

геомеханіки [7, 20, 54] і в результаті процесів метаболізму [16-18, 90-104], в таких біоколоїдних нано- і мікробіоколідах, повинна бути визначною і розглядатися окремо.

### **1.7. Роль мікроорганізмів і наноструктур в утворенні оксидів-гідроксидів заліза і біогенних мінералів при біоколоїдній трансформації ЗАССМ і НЗАССМ**

Біогенні мінерали, до складу яких входять також оксиди і гідроксиди заліза, характеризуються малим розміром частинок в нано- і колоїдному діапазоні (від 2 до 500 нм), а також присутністю інших структурних домішок, до складу яких входять  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сульфати і сульфідні, As і P у вигляді арсенатів і фосфатів та інші сполуки [1, 11-13, 19, 24, 25, 105, 107, 109, 110]. Найбільш важливими факторами, які впливають на процеси хімічного та мікробіологічного окиснення або відновлення заліза в дисперсних полімінеральних фазах і в дисперсному середовищі, є значення рН і присутність або відсутність окиснювача, а також такі додаткові фактори, як метаболізм мікроорганізмів, швидкість осадження і трансформації дисперсної фази під дією геомеханічних і гідрогеохімічних перетворень [110-114].

При нейтральному значенні рН в анаеробних умовах відновлення-окиснення заліза може проходити за участі автотрофних бактерій, які хімічно переробляють  $\text{CO}_2$  за допомогою енергії світла з виділенням  $\text{O}_2$ . Процес може супроводжуватись відновленням нітратів з паралельним відновленням заліза за допомогою залізоредакуючих мікроорганізмів [115]. Різні групи мікроорганізмів, які окиснюють  $\text{Fe}^{2+}$ , знайдені в ґрунтових і гідротермальних водах [111], в глибинах океану [112], в болотних пелагічних осадах [113]. У нейтральному середовищі найбільш активними є бактерії *Gallionella* spp. та *Leptothrix* spp. У кислому середовищі швидкість процесу окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  практично не залежить від значення рН, і відбувається каталітичне перетворення за допомогою різних типів залізоокиснювальних мікроорганізмів. Головними з них є *Acidithiobacillus* spp. ( $\gamma$  – Proteobacteria). У сильно кислому (рН 0,7-1,0) середовищі процес окиснення

сульфідів  $Fe^{2+}$  каталізують *Leptospirillum ferrooxidans*, а при  $pH=0,5$  – архейські залізоокиснювальні бактерії *Thermoplasmales*.

Додаванням до біомінеральних систем магнетиту сприяє скороченню тривалості мікробіологічних процесів за рахунок розчинення магнетиту з виділенням  $Fe^{2+}$ . В подальшому  $Fe^{2+}$  слугує субстратом для автотрофних бактерій, які переводять  $Fe^{2+}$  у  $Fe^{3+}$ . Паралельно з цими процесами, проходять інші бактеріальні реакції, які призводять до утворення, в залежності від  $pH$ , різних сульфідів, карбонатів і мінералів, таких як сидерит, магнетит, родохрозит, апатит, фосфорит (вівіаніт) та інші (Рис. 1.3). Виникають також можливості для виділення з полімінеральних залізооксидносилікатних суспензій сполук важких металів, а також фосфору і миш'яку. У загальному вигляді ці процеси відображені в Табл. 1.5 [109].

Таблиця 1.5

Бактеріальні реакції, які призводять до утворення в ЗАССМ і НЗАССМ нових неорганічних сполук з відділенням іонів-забруднювачів

Іони-забруднювачі	Форма, в яку переходять метали	Культури мікроорганізмів, умови процесу
<b>Мінералізовані форми</b>		
$Pb^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Hg^{2+}$ , $Ag^+$ , $As^{3+}$	У вигляді сульфідів: $PbS$ , $ZnS$ , $CuS$ , $SrS$ , $NiS$ , $CdS$ , $TeS$ , $HgS$ , $Ag_2S$ , $As_2S_3$	<i>Alcaligenes sp.</i> ; сульфатредукційні бактерії, кисле середовище, анаеробні умови
$AsO_2^-$	У вигляді скородиту: $FeAsO_4$	<i>B. arsenooxidans</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Achromo bacter sp.</i> , <i>Xanthomonas sp.</i> ; лужне середовище, аеробні умови
$Co^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Ni^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$	У вигляді карбонатних, фосфатних мінералів: апатит, сидерит, магнетит, родохрозит, вівіаніт: $CoCO_3$ , $CuCO_3$ , $NiCO_3$ , $MnCO_3$ , $SrCO_3$ , $Fe_2(CO_3)_3$ , $Fe_3(PO_4)_2$	<i>Alcaligenes eut.</i> , <i>Shewanella putrof.</i> , <i>Geobacter metal</i> , <i>Aquasperillum magnetotacticum</i> ; лужне або буферне нейтральне середовище, аеробні або анаеробні умови
$Cr^{6+}$	$Cr^{3+}$ , $Cr(OH)_3$ , $Cr_2O_3$	<i>P. dechromaticans</i> , <i>P. chromatophile</i> , <i>P. fluorescens</i> ; нейтральне середовище
$U^{6+}$	$U^{3+}$ , $UO_2$	
<b>Відновлення до металу</b>		
$Au^{3+}$	$Au^0$	<i>B. cereus</i> ; нейтральне середовище, аеробні умови
$Hg^{2+}$	$Hg^0$	
$Ag^+$	$Ag$ з $Ag(OH)$	

Як бачимо з наведених даних, бактеріальні реакції дозволяють вирішувати багато практичних проблем. Але механізми таких реакцій складні і досліджені в

загальному вигляді. В той же час зрозуміло, що з'ясування таких механізмів дає можливість для наукового прогнозування і створення ефективних біогеотехнологій очистки НЗАССМ від важких металів – забруднювачів, миш'яку і фосфору, отримання з них багатьох мінералів із заданими властивостями, а також відновних процесів отримання металічних фаз благородних металів.

Тому дослідження фундаментальних проблем, пов'язаних з колоїдно-хімічними, нанохімічними і біоколоїдними особливостями механізмів бактеріальних реакцій є актуальними і своєчасними.

Крім вже розглянутих процесів, увагу дослідників привертають хімічні і бактеріальні реакції, які в лабораторних умовах, в доквіллі, або в техногенних шламонакопичувачах металургійних та інших виробництв призводять до утворення нестійких структур типу  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  ШПГ (шаруватих подвійних гідроксидів, або Green Rust), які легко перетворюються в лепідокрокіт, гетит і магнетит [116-122].

Так, в [116-118] розглянуто процес хімічного перетворення Green Rust типу  $GR(CO_3^{2-})$  та  $GR(SO_4^{2-})$  в  $\gamma$ - $FeOOH$  (лепідокрокіт), а в [119-122] – процеси фазоутворення за участю мікроорганізмів. В [121] досліджено взаємодію мікроорганізмів з мінералами й органічними речовинами в природних екосистемах. Недоліком цих досліджень можна вважати відсутність належної уваги до колоїдно-хімічних механізмів трансформації оксидо-гідроксидів заліза у складі НЗАССМ в умовах геохімічних бактеріальних процесів і їх роль у виникненні більш складних мінеральних і полімінеральних систем і пелітових осадів.

Серед видів бактерій, які приймають участь у геохімічних бактеріальних реакціях утворення GR, слід відмітити *Thiobacillus ferrooxidans* та *Leptospirillum ferrooxidans*, які сприяють утворенню  $Fe^{3+}$  в кислому середовищі. В нейтральному середовищі в аеробних умовах ефективні бактерії *Gallionella ferroginea*. До бактеріального механізму відновлення заліза пристосовані неферментуючі бактерії, які дихають за рахунок заліза і ферментуючі бактерії типу IRB, DIRB (Dissimilation iron-reducing bacteria). Також досліджено процеси формування структур типу  $Fe^{2+}-Fe^{3+}$  ШПГ в природних умовах, виконано комплексне

дослідження процесів відновлення, розчинення і виділення високодисперсних залізооксидносилікатних мінералів; розкрито ведучу роль IRB у формуванні GR у природних умовах [123-126]. Механізми таких процесів зводяться до відновлення  $Fe^{3+}$  з одночасним розчиненням мінералів і взаємодією іонів  $Fe^{2+}$  зі структурою мінералу. Можливе також співосадження  $Fe^{2+}$  із структурами, які включають до себе оксигідроксида заліза [127]. Але роль геомеханічних і нанохімічних структурних процесів як наслідок життєдіяльності мікроорганізмів в [123-127] не розглядався.

Процеси у морській воді також мають свої особливості. Бактеріальні реакції в таких умовах відбуваються із участю як залізоредакуючих бактерій *Clostridium sp. Uncultured*, так і сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio caledoniensis* (SRB). Життєдіяльність SRB активується за рахунок проміжного утворення частинок піриту  $FeS_2$  з виникненням  $GR(SO_4^{2-})$  [128-131]. Але DIRB уповільнює такий процес [132]. В роботах [133, 134] розглянуто механізм взаємодії SRB і DIRB. Результати, отриманні в [133], показали, що в присутності DIRB утворюються  $GR(CO_3^{2-})$  і  $GR(SO_4^{2-})$ , співвідношення яких залежить від співвідношення концентрацій (C) карбонатів і сульфатів в розчині. При  $C \geq 0,17$  утворюється лише  $GR(CO_3^{2-})$ , а при  $C < 0,17$  існує суміш  $GR(SO_4^{2-})$  та  $GR(CO_3^{2-})$  [133]. Звідси виходить, що в умовах контакту розчинів з повітрям отримати чисті структури  $GR(SO_4^{2-})$  досить складно, що може відповідно впливати на результати кінетичних досліджень утворення  $GR(SO_4^{2-})$  в сульфатних розчинах в зв'язку з неконтрольованим переходом  $CO_2$  повітря у розчин. Це також ускладнює і однозначне моделювання процесів формування GR в присутності деяких видів мікроорганізмів, продуктом життєдіяльності яких є  $CO_2$ .

Таким чином, аналіз літературних даних вказує на те, що в природних умовах при дефіциті кисню (глибинні процеси в морській воді, в ґрунтових і підземних водах) виникнення Green Rust обумовлене життєдіяльністю мікроорганізмів, перш за все залізоредакуючих. Оскільки в природних умовах у більшості випадків водні розчини мають низькі концентрації іонів  $SO_4^{2-}$ , утворюються головним чином  $Fe^{2+}$ - $Fe^{3+}$  ШПГ типу  $GR(CO_3^{2-})$ . Останні є нестійкими сполуками і тому є активними

відновниками. Їх хімічна активність підвищується ще й і тому, що розмір частинок Green Rust знаходиться в діапазоні типових нанорозмірних структур (10-100 нм) [109, 110]. Все це приводить до протікання в дисперсних ЗАССМ і НЗАССМ в певних геомеханічних умовах [20] ряду ще не досліджених нанохімічних реакцій, первопричиною яких є процеси метаболізму. Механізми таких процесів важливі для наукового обґрунтування новітніх біоколоїдних наногіеотехнологій, що робить такі дослідження вельми актуальними.

## **1.8. Мікроорганізми в пелітових осадах і пелоїдах та біоколоїдні процеси**

### **1.8.1. Особливості пелітових осадів і пелоїдів та їх фізико-хімічні та інші властивості**

Серед пелітових осадів найбільш цінними є пелоїди, або інакше – лікувальні грязі, які виникають в умовах, що розглядались в [135-158]. Згідно [135] пелоїди – це сучасні або відносно молоді природні утворення, які складаються з води, мінеральних, перш за все глиняних, та органічних речовин, характеризуються тонкодисперсною структурою, однорідністю і, в більшості випадків, мазеподібною консистенцією. Завдяки цьому вони можуть використовуватися в бальнеології в нагрітому стані з лікувальною метою у вигляді ванн і місцевих аплікацій. Вони мають різноманітний хімічний склад, збагачені біологічно і хімічно активними компонентами. Медичне застосування пелоїдів зумовлює високі вимоги до вмісту в них небажаних наночастинок, токсичних речовин і хвороботворних мікроорганізмів, що викликає необхідність конкретної перевірки їх придатності для лікувальних цілей [136-143]. Одним з методів покращення лікувальних грязей від забруднення є регенерація та активація [144-146]. Пелоїди утворюються в різноманітних водоймах (морях, лиманах, озерах, ставках, болотах), а також на ділянках земної кори, де в результаті тектонічних причин виникають зони виносу на поверхню дисперсних глинистих порід, підземних вод і газів, що обумовлює утворення сопоквих пелоїдів; в районах прояву вулканізму утворюються гідротермальні пелоїди [147]. Оцінка придатності пелітових осадів у якості пелоїдів для практичного використання надано в [148, 149].



Склад пелоїдів і пелітових осадів залежить від природних умов їх утворення. Але всі вони характеризуються загальними структурними властивостями і гетерогенною фізико-хімічною будовою, що складається з рідкої і твердої фаз. Останні знаходяться між собою в рівновазі [145, 148-154]. Рідка фаза – це грязьовий комплекс, який являє собою водний мінеральний розчин, що просочує кристалічний скелет і колоїдну масу пелоїдів [135, 148].

Грязьовий розчин складає від 25 % до 97 % маси пелоїдів. Оскільки він є похідним ропи, яка покриває відкладення, то грязьовий розчин по іонному складу певною мірою відображає склад ропи. Головна маса іонів грязьового розчину представлена іонами натрію, магнію, кальцію, хлору, сульфату і гідрокарбонату. Гази в грязях містяться в основному в розчиненому стані. Джерелом їхнього утворення є переважно біохімічні процеси, в результаті яких утворюються сірководень, вуглекислий газ, азот, водень і метан. Загальна мінералізація грязьового розчину варіює від 0,01 - 0,05 г/дм<sup>3</sup> (для торф'яних відкладень) і до 250 - 300 г/дм<sup>3</sup> (для мулових сульфідних). Значення рН грязьового розчину залежать від хімічного складу і спрямованості біологічних процесів, що протікають в ньому. Розрізняють ультракислі грязі (рН < 2,5), кислі (рН 2,6-5,0), слабокислі (рН 5,1-7,0), слаболужні (рН 7,1-9,0) і лужні (рН > 9,0) [135]. Тверда частина пелоїдів складається з двох компонентів: грубодисперсного остова або кристалічного скелету і тонкодисперсного гідрофільного колоїдного комплексу. Кристалічний скелет (остов) пелоїдів складається з глинистих і піщаних частинок діаметром більше 0,001 мм, а також малорозчинних у воді солей – гіпсу, карбонатів, фосфатів, а іноді і грубих органічних залишків. Дисперсність кристалічного скелету має важливе лікувальне значення тому, що чим більший вміст дрібних силікатних частинок, тим краща якість пелоїдних систем. Важливі фізичні властивості пелоїдів (в'язкість, пластичність, масова частка вологи і вологоємність) також пов'язані з кристалічним скелетом. Чим тонший скелет пелоїдів, тим більша їх вологоємність [135]. Колоїдний комплекс (нано-, ультра- і мікродисперсна частина грязі) представлений різними мінеральними частинками розміром менше 0,001мм, органічними речовинами, складними неорганічними феро- і алюмосилікатними і

органо-мінеральними сполуками на основі сірчистого заліза, гідросульфідів заліза, кремнієвої кислоти, гідратів окисів алюмінію, заліза і марганцю, сірки та ін. Сполуки заліза забарвлюють грязь в чорний і темно-сірий колір. Вміст колоїдів в різних типах лікувальних грязей різний: в мулових грязях – 4-20 %, в торф'яних і сапропелевих – до 80 %. Адсорбційна здатність грязей дає можливість видалення патогенних мікроорганізмів при грязелікуванні з поверхні шкіри або слизових оболонок. Колоїдний комплекс, в додачу до кристалічного скелету, визначає пластичність, вологоємність, теплові властивості і адсорбційну здатність пелоїдів. Таким чином, можна вважати, що пелоїди, на відміну від пелагічних осадів – це однорідна пластична маса густої консистенції, що характеризується високою часткою вологи, великою теплоємністю і малою теплопровідністю, а також великою адсорбційною здатністю [135].

Пелоїди, що застосовуються з лікувально-профілактичними цілями, повинні відповідати певним вимогам. Оцінка якості грязей та придатності їх для лікувальних процедур дається на підставі характеристики складу і властивостей (вологість, засміченість, мінералізація, пластичність, вміст органічних речовин тощо), а також їх санітарного стану [144, 155-157]. Такі властивості досліджувались в роботах [148, 152, 153, 158]. В той же час пелітові (пелагічні) осади, значно більше розповсюджені, ніж пелоїди (Табл. 1.1-1.4), мають з останніми спільні фізико-хімічні властивості лише частково [1, 4-15, 18, 19, 23], про що свідчить їх класифікація.

### **1.8.2. Класифікація і характеристика основних видів пелітових осадів і пелоїдів**

Пелітові осади, які утворюються головним чином в лагунах, морях і океанах поділяються на глибоководні і мілководні [12]. Ті з них в Україні, які відповідають бальнеологічним тестам, вважаються лікувальними грязями (пелоїдами) та досліджуються, особливо глибоководні, знедавна [16, 17, 106]. Прийнята наступна класифікація пелоїдів: торф'яні, сапропелеві, мулові сульфідні, прісноводні глинисті мули, сопкові, гідротермальні мули [135].

Торф'яні пелоїди представляють собою болотні відкладення, що відрізняються високим ступенем розкладання рослинних компонентів (більше 40 %). Торф'яні родовища на території України розташовані в лісових і лісостепових медико-географічних зонах [152, 159, 160]. Оскільки в їх складі є і заліzosилікатні компоненти типу НЗАССМ, то їх колоїдно-хімічні і бальнеологічні властивості регулюються і з їх участю.

Сапропелі являють собою органогенні донні відкладення переважно прісних водойм. Утворюються в результаті розкладання флори і фауни водойм під впливом мікробіологічної діяльності. Вони складаються з органічних і мінеральних речовин типу НЗАССМ, характеризуються нейтральною реакцією середовища, низькою мінералізацією розчину (до 1 г/дм<sup>3</sup>), високою масовою часткою вологи (до 97 %). Розрізняють низькозольні сапропелі та високозольні. Низькозольні сапропелі підрозділяються на водоростеві і зоогенні, гумусові і торф'яністі. Високозольні сапропелі діляться на вапняні і глинисті. Лікувальна значимість визначається високими тепловими властивостями, наявністю великої кількості органічних речовин, а також біостимуляторів – вітамінів, ферментів, гормонів. Сапропелі в Україні ще не достатньо вивчені з точки зору їх використання в лікувальній практиці [135, 160, 161].

Мулові сульфідні пелоїди – це донні відкладення переважно солоних водойм, перш за все морів і океанів, що утворюються в результаті розкладання флори і фауни мікроорганізмами в присутності НЗАССМ, містять сірководень і сірчане залізо, але бідні на органічні речовини (1-3%). За своїми тепловими властивостями вони істотно поступаються торф'яним і сапропелевим грязям, але за вмістом сульфідів заліза і водорозчинних солей значно перевершують останні. Важливою особливістю мулових грязей є вміст в них різних газів, таких як сірководень – до 200 мг/1000 г лікувальної грязі, а також метану, вуглекислоти, аміаку, і органічних (гумусових) речовин, які надають пелоїдам значну терапевтичну дію. З числа інших органічних речовин, що мають важливі антимікробні властивості, слід виділити різні кислоти, пігменти, пеніциліноподібні продукти. Вони продукуються різними бактеріями, пліснявоподібними грибами і актиноміцетами. Материкові мулові

сульфідні пелоїди також виявляються в солоних озерах материкового походження в провінціях соленакопичення – наприклад, Мертве море (Ізраїль, Йорданія). В Україні до них відносяться пелоїди оз. Гопрі, оз. Солоний лиман, оз. Прокоф'євське. Також пелоїди поділяються на приморські мулові сульфідні грязі морських заток, приморських озер і лиманів та морські розташовані в акваторії Чорного моря. Вони характеризуються високим вмістом сульфідів і мінералізацією розчину. Їх іонний склад близький до морської води, іноді значно більш концентрованої. Вони зустрічаються тільки поблизу берегів південних морів і лиманів. Мінералізація їх грязьового розчину майже ідентична мінералізації морської води. Родовища знаходяться в Бердянській і Ялтинській затоках [135, 148, 160, 162]. Глибоководні мулові морські пелоїди характеризуються високою антигрибковою активністю [21, 53].

Сопкові пелоїди формуються на ділянках тектонічних порушень в нафтогазоносних областях, складених товщами глинистих порід, які є типовими представниками НЗАССМ. Вони мають нано-, ультра - і мікродисперсний склад, а також високі показники пластичності і липкості. Оскільки вони відносяться до глинистих пелоїдів, то мають значну вологоємність і теплоутримуючу здатність. Сопкові пелоїди є лужними (рН дорівнює 8,2 - 8,8). Серед мікроорганізмів таких пелоїдів широко поширені сульфатредуючі і денітрифікуючі біогеоценози, що розкладають в анаеробних умовах органічні речовини з газоутворенням. Найбільш відомі родовища пелоїдів цього типу розташовані на Керченському півострові і Булганакському сопковому полі [162].

Таким чином, колоїдно-хімічні дослідження пелагічних осадів є поки що недостатніми [16, 17, 106] і, в зв'язку з встановленими важливими сферами їх застосування, повинні бути значно розширені.

### **1.8.3. Мікрофлора пелітових осадів і пелоїдів**

В усіх видах таких НЗАССМ знаходиться величезна кількість мікроорганізмів – мільярди в 1г мулу або осаду [163]. Тестування пелагічних осадів з метою використання у якості пелоїдів, крім санітарно-мікробіологічних [149], включає й характеристику їх мікробного ценозу, оскільки мікроорганізми пелоїдів

являють собою важливий компонент біоти [159, 161-164]. Автохтонна мікрофлора пелоїдів, володіючи поліфункціональними ферментними системами, високою біохімічною активністю і здатністю до швидкого розмноження, відіграє важливу роль у біоколоїдному функціонуванні таких екосистем, як родовища пелоїдів [47, 159, 163, 165-170].

Фізико-хімічні властивості пелоїдів і їх мікробіологічний склад тісно взаємопов'язано і взаємозумовлено біоколоїдними процесами [8]. Від співвідношення фізіологічних груп мікроорганізмів в біогеоценозі і фізико-хімічних умов середовища їх проживання залежать напрямок і активність біоколоїдних процесів, що негативно впливає на життєдіяльність патогенних й умовно патогенних бактерій [145, 163, 168]. Встановлено [171] необхідність обґрунтування вимог до якості пелоїдів з урахуванням їх мікробного біогеоценозу. Тому за допомогою різних методів в різних мікробних біогеоценозах пелоїдів і пелагічних осадових порід досліджують біоколоїдні процеси, які здатні впливати на фізико-хімічний склад, та продукувати біологічно активні речовини [48, 172, 173]. Біохімічні речовини, що виділяються мікроорганізмами в біоколоїдних процесах їх життєдіяльності, визначають і фізико-хімічні властивості пелоїдів. До таких речовин відносяться: деякі колоїдні фракції пелоїдів – гідрат сірчистого заліза; біоколоїди, які поруч з неорганічними колоїдами типу НЗАССМ обумовлюють пластичність, в'язкість пелоїдів, продукуються мікроорганізмами [163], які впливають і на неорганічну основу НЗАССМ згідно законів фізико-хімічної геомеханіки. Велику роль у пелоїдогенезі відіграють процеси сульфатредукції, гниття, денітрифікації, маслянокислого бродіння. Сульфатредукція є основним джерелом сірководню у пелоїдах і пелагічних осадах. Відомі дані про те, що сульфатвідновлювальні бактерії, які виявляються у кількості до  $10^5$  КУО/г, здатні продукувати за добу 15,6 мг/кг сірководню. Зі збільшенням глибини залягання пелоїдів кількість сульфатвідновлювальних мікроорганізмів зменшується [47, 49, 145, 157, 161, 163, 166, 168, 175].

Морські донні пелітові відкладення трансформуються в пелоїди завдяки біоколоїдним процесам за участю НЗАССМ в результаті життєдіяльності

специфічної мікрофлори [8, 148, 149]. Значну роль у функціонуванні морських пелоїдних екосистем грають гетеротрофні мікроорганізми (бактерії, дріжджі, гриби); вони приймаючи участь у кругообігу органічної речовини в океані, регенерації біогенних елементів і інших сполук [154, 176], а також, як встановлено останнім часом, в біоколоїдних перетвореннях мінералів [16, 17].

Значну роль мікроорганізми відіграють також в процесах гумусоутворення. Гумінові речовини надають пелоїдам темного кольору і є джерелом живлення для мікроорганізмів [175, 177]. Таким чином, опосередковано вони також приймають участь у процесах біоколоїдної трансформації мінералів. Встановлено [177], що гумінові кислоти мають протизапальну і в'язучу дію завдяки їх нано- і мікроколоїдній структурі. До того ж, наявність в морських пелоїдах і пелітових осадах бактерицидного ефекту дає можливість їх використання у якості природних антимікотичних препаратів при грибкових ураженнях шкірних покривів, що викликаються дерматофітами [168, 172, 178-182].

Таким чином, присутність мікроорганізмів і дисперсних НЗАССМ в пелітових осадах – обов'язкова умова пелоїдогенезу з утворенням лікувальних грязей. Але систематично і всебічно такі процеси з точки зору колоїдної нанонауки практично ще не досліджувались.

### **1.9. Механічні деформації щільних гірських порід, які передують утворенню ЗАССМ, НЗАССМ, пелітових осадів і пелоїдів (класична механіка, фізико-хімічна механіка і геомеханіка)**

Поряд з колоїдними і біоколоїдними впливами [9-20] та згідно уявленням класичної механіки деформаційних процесів матеріалів Землі [183], фізико-хімічної механіки і геомеханіки [12, 20, 89], в багатьох процесах, які приймають участь у деформації земної кори (до глибин 30-35 км), механічні впливи завжди грали і грають ведучу роль [9-15, 19, 20]. Їх всебічне дослідження методами класичної механіки показало [183-214], що гірничі породи, серед них і залізоалюмосилікатні, під напругою подібні пружним або крихким матеріалам, у яких змінюється їх довжина. При цьому зміна довжини прямо пропорційна

помірній напрузі. При знятті останньої виникає миттєве еластичне повернення довжини до попередніх значень. При перевищенні деякої максимальної величини напруги виникає непередбачуване крихке подрібнення зразка, подібно тому, як і при ударі геологічного молотка [12]. В інших фізико-механічних і фізико-хімічних умовах окрім крихкого диспергування можлива також в'язка течія гірничих порід [11-15, 215-223], або їх повзучість (сковзання в тектонічних і технологічних умовах) [224-236].

Загалом відомо чотири види механізмів деформації гірничих порід [12, 183-186]: подрібнення [237-263], тертя ковзання (повзучість) [264-285], пластична деформація [271, 274], а також перекристалізація [282-285], яка супроводжується збільшенням зерен. Вплив води розглядається в [286-291], деформація мультіфаз – в [292-299], а хімічних ефектів – в [300-305]. Виникаючі при подрібненні тріщини мають різну довжину і товщину. Довжина тріщини може коливатись від довжини декількох зерен до декількох кілометрів, а товщина тріщин може змінюватись від нанометрової (10 – 100 нм) [20, 89] до товщини мікро- і макротріщин. Тертя ковзання тісно пов'язано з процесом подрібнення і має місце для шаруватих порід. У відповідних умовах можлива пластична течія гірничих порід, а за підвищених температур (400 – 650°C на глибинах 15 – 35 км) виникає перекристалізація і зростання зерен похідних або кристалізація нових фаз [12-15].

Розрізняють три типи поведінки гірничих порід при деформації: крихкий, перехідний і текучий. Особливо цікавою для розвитку уявлень реології деформаційних процесів є пластична течія (Рис. 1.4 і 1.5), яка вивчається досить успішно не тільки механікою деформаційних процесів матеріалів Землі [12, 183-214], а й фізико-хімічною механікою і геомеханікою (ФХМ і ФХГМ) [20]. ФХМ і ФХГМ частіше вивчають колоїдно-хімічні і реологічні закономірності деформаційних процесів в гірничих породах і дисперсних твердоподібних ЗАССМ, НЗАССМ, пелітових осадах і пелюїдах [16, 17, 20].

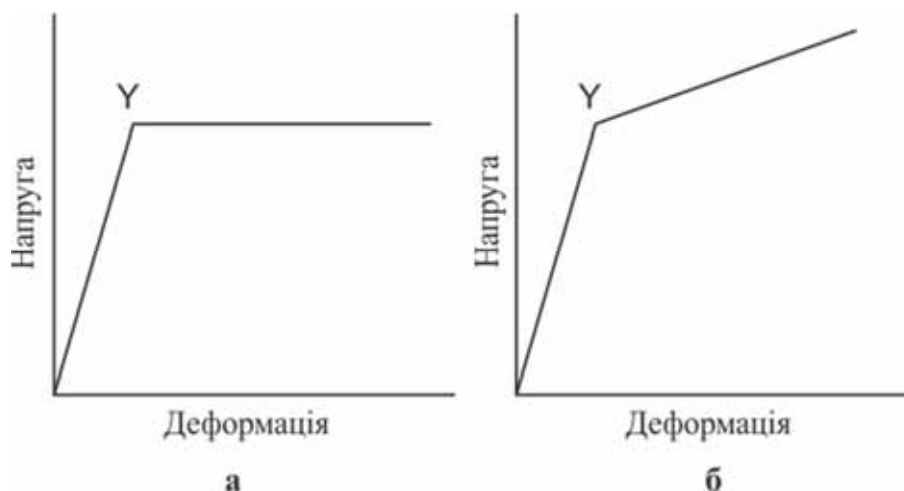


Рис. 1.4. Діаграми деформації для ідеальних пружно-пластичних матеріалів.

а – без деформаційного зміцнення; б – з деформаційним зміцненням;  $Y$  – межа текучості

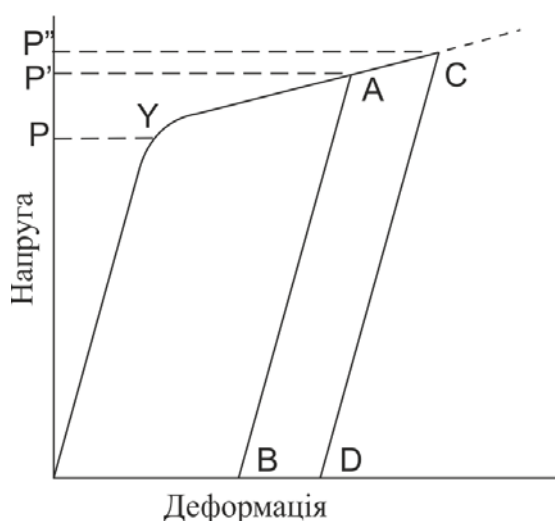


Рис. 1.5. Криві навантаження і розвантаження для текучого матеріалу

$P$  – початковий поріг текучості;  $P'$  – виростий поріг текучості після розвантаження в точці А;

$P''$  – поріг текучості після зняття напруги в точці С

З аналізу кривих, наданих на Рис. 1.4 і 1.5, виходить, що процес переходу від пружного до пластичного стану під дією зростаючого напруження  $P$  залежить від конкретних фізичних умов. Так, досліді показали, що гірські породи стають текучими перш за все під дією одного тільки тиску. Але термін «текучий» (ductile) не є синонімом терміну «пластичний» (plastic) у фізичному значенні цих виразів. До того ж течія деяких гірських порід проходить шляхом мікроскопічного подрібнення і зміщення з одночасним тертям. При цьому останнім часом встановлено, що таке подрібнення йде на нанорівні, що викликає появу в полімінеральній структурі нових фізико-хімічних властивостей, характерних для



ультраколоїдних систем [16, 17]. Вважається, що пластична течія починається біля порогу текучості (точка Y на Рис. 1.4 і 1.5). Але для підтримання такого процесу необхідно, щоб напруга в зразку зростала безперервно, про що свідчить нахил третього відрізка діаграми на Рис. 1.5. Якщо зняти напругу, наприклад у точці A, то фіксується пружна післядія – зменшення величини деформації по лінії АВ. А якщо до зразка знов прикласти напругу, то пластична деформація знов почнеться тільки при напругах, більших напруги, яка відповідає точці A. Теж саме має місце при знятті напруги в точці С. Таким чином, деформований зразок стає більш міцним, ніж до деформації. Таке явище пов'язане з деформаційним зміцненням. Однак тиски, які обумовлюють пластичну течію в багатьох гірських породах, перевищують тиски, яких реально можна досягти в земній корі. Це ж стосується і додаткових напруг, необхідних для деформації гірських порід. В той же час в багатьох випадках такі, до того ж прискорені деформаційні процеси, в земній корі мають місце. Розвиток фізико-хімічної геомеханіки знімає виникаючі протиріччя і пояснює деформації земних матеріалів впливом води, іноді навіть її невеликих кількостей [12, 20]. Механізм такого явища пов'язаний з проходженням гідратаційних процесів на нанокapілярному рівні і з участю колоїдно-хімічних і нанохімічних перетворень, які мають місце в нано- і мікротріщинах гірської породи [16, 17, 89].

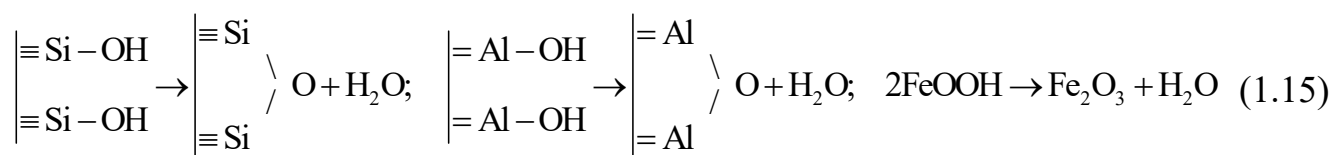
Однак остаточно механізми цих процесів ще не з'ясовані і тому потребують подальших досліджень і узагальнень вже відомих результатів.

Це має відношення і до нанохімічних процесів, що впливають на пружні властивості гірських порід, однак і в цьому випадку ще не має узагальнюючих уявлень про контактні взаємодії в наноструктурованих породах [237-239] типу НЗАССМ, а також в інших твердоподібних концентрованих осадах [240-265].

Крім зазначених фізичних явищ, значний вплив на деформаційні процеси в гірських породах мають дифузія і температура, яка досягає 400-650°C в інтервалі глибин в земній корі 15-35 км [11-15, 266-285]. Згідно з результатами багатьох експериментів, практично в усіх полікристалічних матеріалах при якому завгодно тиску підвищення температури призводить до зниження порога текучості, що

заважає утворенню тріщин. В матеріалах, в яких при підвищених температурах йдуть хімічні реакції, вплив температури на хімічні властивості при одночасній напрузі може бути різним [12, 286-291]. Так, згідно таких уявлень для природного серпентиніту, магнезівового силікату, який має домішки оксидів заліза, до 500°C текучість зростає, а деформаційне зміцнення зменшується. Вище цієї температури має місце поступовий перехід до крихкого стану. Вище 650°C настає типовий крихкий стан розпаду зразка по єдиній тріщині. Це пояснюється утворенням з серпентиніту форстериту і тальку [12].

Однак таке пояснення не відображає механізм процесів в інтервалі температур 500-650°C. Більш за все виникаючи зміни пов'язані не з хімічними реакціями утворення нових силікатних фаз, а з відомими хімічними реакціями дегідратації [19, 20]. Більшість гірських порід мають рідку водну фазу, яка заповнює пори, або обгортає плівкою зерна породи. Якщо порода суха, то при підвищенні температури внаслідок реакцій дегідроксилювання, наприклад таких:



має місце процес механо-хімічного диспергування і трансформації гірських порід. Тому в залізоалюмосилікатних і силікатних породах особливості їх поведінки обумовлені присутністю адсорбційно або хімічно зв'язаної водної фази [20, 268-291], яка активно виділяється з силікатів якраз в інтервалі температур 500-650°C, тобто на глибинах 15-35 км і в ході реакції (1.15) структурної дегідроксилювання [12, 20].

Така вода залишається в зразках породи і покриває зерна мінералів у вигляді нано- і мікроплівок, або розміщується в мікротріщинах і капілярах. Звільнена у процесі дегідратації вода при цьому активно впливає на процеси деформації породи, змінюючи її механічні властивості. Але гідратна вода впливає на мінерали не тільки фізично, а й за рахунок участі у процесах хімічної трансформації. При цьому йдуть хімічні процеси колоїдно-хімічних, адсорбційних і іонообмінних взаємодій (див. підрозділ 1.6) між твердою і рідкою фазами з утворенням нових мінералів. Зрозуміло, що виникаючи при цьому хімічно інші НЗАССМ будуть мати

й інші механічні властивості. Зміна міцності зразка породи в подібних умовах може проходити в двох напрямках: або розчиненням сильно напружених частин зерен з одночасним перенесенням розчиненої фази в інші менш напружені частини зерен (фізичний напрямок) [292-299], або появою нових фаз за рахунок нанохімічних реакцій [300-305]. Ці фази виявляються стабільними при даних метаморфічних умовах, змінюючи механічні властивості гірської породи. На прикладі кварцу було показано [12, 294, 297], що присутність води значно змінює механічні властивості кристалів. У відсутності води кристали кварцу зберігають практично ідеальну пружність і хрупкість. Але в присутності води при наданих співвідношеннях температури і тиску кварц і інші силікати втрачають пружність і текучість. Це пояснюється як наслідок хімічного гідролізу зв'язків  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , які межують з водними дислокаціями, мігруючими в силікатній структурі. Подібний механізм течії вважається найбільш важливим в умовах трансформації і метаморфізму гірських порід [20].

Існують і інші менш важливі механізми впливу на міцність гірських порід, які мають не хімічну, а фізичну, або фізико-хімічну і колоїдно-хімічну природу [12, 20]. Вони обумовлені самою появою міжзеренної рідкої водної фази. При цьому, якщо проникність породи досить висока, то тиск у поровій рідині дорівнює гідростатичному тиску. Однак, як показали геологічні дослідження [9-15, 25, 26], тиск порової рідини вже на відносно невеликих глибинах земної кори значно перевищує рівноважний тиск:

$$P_p > \rho_v gh \quad (1.16)$$

де  $\rho_v$  - густина води,  $h$  – висота стовпа води,  
і може наближатись до літостатичного тиску:

$$P_p = P_l = \rho_n gh \quad (1.17)$$

де  $\rho_n$  - густина гірської породи.

Такі фактори, як реакції дегідратації, часткове термічне спікання в нижньому шарі земної кори, метаморфізм, дія деяких шарів породи як полупроникних мембран, тектонічні сили, підвищують або локально або регіонально тиск порових

рідин. При цьому тиск між твердими зернами не відповідає літостатичному тиску, а знижений на величину, залежну від порового тиску і геометричних характеристик агрегатів, в тому числі ще не достатньо досліджених наноструктурних впливів.

Якщо літостатичний тиск дорівнює  $P_L$ , поровий тиск –  $P_f$ , то ефективний тиск буде дорівнювати:

$$P_e = P_L - \eta P_f \quad (1.18)$$

де  $\eta$  - коефіцієнт, залежний від розміру і форми зерен, проникності, в'язкості рідини і коливається між нулем і одиницею. Більшість дослідників вважає, що  $\eta \rightarrow 1$ .

Механічні досліди показали [12], що при цьому присутнє явище сколювання. Ріст порового тиску може приводити до того, що ефективний тиск між зернами стає нижче всебічного тиску і супротив зміщенню шарів, обумовлений тертям, зменшується. Якщо при цьому поровий тиск досить великий, то замість подрібнення зерен породи має місце міжзеренне ковзання. Таким чином полегшується утворення сколів і вірогідність розривних крихких зміщень породи.

Природні поверхні розриву в гірських породах в загальному вигляді класифікуються як тріщини (розриви без зміщення). Експериментальні факти свідчать про те, що такі тріщини виникають при крихкому подрібненні. Незаперечно, що теоретично повинна існувати залежність між первинним положенням поверхні розриву і напруженим станом, який передує самому розриву. Таким чином, цей процес утворення тріщини є не чим іншим, як чистим типом крихкого подрібнення. Можна легко собі уявити, що утворення тріщин можливе у тому випадку, коли нормальна напруга розтягування на поверхні, яка є перпендикулярною вісі натягування, стає вищою величини  $P_t$  - порогу міцності даного матеріалу на розтягування. Однак важко собі уявити, як зтискуєма гірська порода одночасно розтягується і як при цьому утворюються тріщини. Друге протиріччя з теорією виникає при розгляді вірогідних значень  $P_t$ . Відомо, що  $P_t \approx E/10$ , де  $E$  – модуль Юнга. Експерименти свідчать про розходження знайдених величин  $P_t$  з теоретично вирахованими. Так, наприклад, для більшості монолітних гірських порід  $E$  складає біля 1 мбар і тому теоретичне значення  $P_t$  дорівнює 100 кбар. Але практичні результати свідчать, що  $P_t$  не перевищує 1 кбар [12].

Це протиріччя знімається теорією крихкого подрібнення Гріффітса, яка була розроблена більш як 150 років дотепер і продовжує розвиватись в закономірностях сучасної фізико-хімічної механіки і геомеханіки [20]. Згідно з цією теорією, тверде тіло породи не розглядається більше як монолітний матеріал. Експериментально було показано, що гірські породи мають дрібні, в тому числі нанотріщини, і неоднорідності, які впливають на розподіл напруг. Виявлені дефекти знаходяться по межах зерен породи, а також в глибині зерен, і мають вигляд мілких тріщин і щілин, часто в нанометровому діапазоні [20]. Вони трохи відкриті при пластичній течії. При збільшенні тиску відповідно більшість з них безповоротно закриваються, а частина залишається відкритою. Такі пори в зв'язку з відсутністю внутрішньопорової рідини високого тиску нічим не підтримуються із внутрішнього боку. Тому в наближених до них зонах виникає концентрація напруг.

На таких положеннях і побудована теорія крихкого розриву твердих тіл, яка враховує присутність мікроскопічних структурних дефектів і застосовується також для розвитку логічно обґрунтованих поглядів на утворення тріщин в гірських породах з подальшим їх переходом після складних процесів подрібнення в ґрунти, пелітові осади і пелоїди. Згідно з теорією Гріффітса, в твердому тілі присутні розвинені структурні дефекти механічно послаблених ділянок, обумовлених великою кількістю мілких еліптичних тріщин. Коли до такого тіла прикладають розтягуючі зусилля, то навкруг кінців еліптичних тріщин виникають місцеві збільшення напруги. На основі даних про умови зростання таких тріщин було розроблено математичну модель, яка не протирічить реально знайденим низьким значенням розривних напруг. При цьому швидкість розповсюдження тріщини  $v_c$  підпорядковується наступному рівнянню:

$$v_c = k v \left( 1 - \frac{C_0}{C} \right)^{1/2} \quad (1.18)$$

де  $v$  – швидкість розповсюдження звука у даному матеріалі,  $C_0$  – величина (половина довжини) тріщини, яка потрібна для її самостійного розповсюдження;  $C$  – половина довжини тріщини на будь-якій стадії процесу розриву;  $k$  – безрозмірний коефіцієнт. З цього виразу виходить, що розповсюдження тріщини йде з

прискоренням. Швидкість розвитку тріщини значно зростає, коли ця тріщина досягає максимальних розмірів. Коефіцієнт  $k < 1$ , тому швидкість розповсюдження тріщини не перевищує швидкість звуку [12].

В усякому реальному матеріалі або гірській залізоалюмосилікатній породі знаходяться тріщини і щілини самих різних розмірів, форм і їх орієнтувань в об'ємі. В таких умовах вже при простому стискуванні на кінцях деяких тріщин виникають розтягуючі напруги. Цей висновок знімає протиріччя, які існували в теоретичних уявленнях попередників Гріффітса, розглянутих раніше. Тріщини з розтягуючими (наведеними) напругами поступово зростають. Були отримані докази того, що при стискуванні зростання тріщин йде по кривим поверхням до тих пір, поки вони не стають паралельними осі стискування. Тоді зростання тріщин припиняється. Якщо утворюється достатня кількість тріщин цього напрямку, вони можуть в деяких місцях об'єднуватись, створюючи одну велику поверхню відриву. Така поверхня може розвиватись і надалі, пересікаючи усе тіло на великі відстані. Реально досліджені в природних умовах подібні тріщини досягали в довжину сотень кілометрів, а швидкість їх утворення доходила до половини швидкості звуку, яка, як відомо, для мінералів щільних ЗАСМ досягає 600-800 м/с.

Серед особливостей утворення тріщин відриву слід враховувати декілька важливих факторів. Так, більшість гірських порід помітно міцніші на стискування, ніж на розтягування. Звідси виходить, що індуковані при стискуванні напруги повинні бути меншими, ніж при розтягуванні, згідно з механізмом, викладеним раніше. Тому типові тріщини відриву, виникаючи при стискуванні, утворюються під дією індукованих розтягуючих зусиль, локалізованих навкруг структурних дефектів і первинних тріщин. Найбільш вірогідно, що тріщини відриву виникають в якійсь одній частині зразка або гірської породи в зоні зростання декількох первинних тріщин або інших структурних дефектів. Виникаюча при цьому велика тріщина розповсюджується далі з великою швидкістю, створюючи поверхню, яка на макрорівні наближається до плоскої поверхні. Однак на мікро- і нанорівні така поверхня має вигляд ребристої і бороздчатої, що пояснюється великою кількістю мікроефектів в структурі породи. Тому велика тріщина посувається від дефекту

до дефекту хаотично у відповідності з розташуванням цих дефектів. При цьому утворюється широко розповсюджений вид поверхні, який називають перистою структурою.

В загальному вигляді з точки зору класичної механіки і геомеханіки термін «тріщина» або «тріщина віддільності» використовується для характеристики самих різних поверхонь, утворення яких проходить без помітних слідів проковзування або плоского зміщення. Ця особливість, також як і відносна гладкість макроповерхонь розриву, привела багатьох дослідників до висновку, що вказаний процес є процесом окрихчування структури. А оскільки такий процес йде не тільки на макрорівні, а й на мікро- та нанорівні, то кінцевим його результатом є диспергація гірської породи. Останнім часом такий механізм процесу був доказаний в загальному вигляді як теоретично, так і експериментально, за допомогою методів фізико-хімічної геомеханіки [20, 88].

Однак можна показати, що знання, накопичені геологічною і колоїдною науками ще до розвитку уявлень фізико-хімічної механіки, теж дозволяють зробити висновки, аналогічні викладеним вище, про диспергацію гірських порід під дією стискуючих напруг. Але використовуючи тільки уявлення геологічної науки без досягнень дослідників колоїдно-хімічних процесів в гірських породах на модельних системах типу НЗАССМ [16, 17], такі висновки зробити неможливо. Дійсно, для пояснення закономірностей розвитку тріщин віддільності пропонувався цілий ряд теоретичних геологічних механізмів, але ні один з них не став повністю прийнятним. На думку окремих геологів, тріщини віддільності виникають під час утворення породи. Однак ця думка має і обмеження. Такий процес теоретично можливий для пошарових пластів, в яких деякі тріщини можуть бути перпендикулярні нашаруванню, при цьому вони виникли під час літифікації і стискуючого згущення пластів. Такий процес теоретично теж можливий для стовпчастих структур у лавових потоках. Він розвивається під час охолодження лави, коли виникають розтягуючі зусилля. Але така теорія не може пояснити виникнення багатьох тріщин в метаморфічних породах, бо тріщини виникають вже після утворення складчастої і сланцюватої структури. З точки зору багатьох

геологів тріщини віддільності є тріщинами стомлення, виникаючими під дією довготривалих циклічних напружень земної кори.

Найбільш розповсюдженою теоретичною думкою є положення про те, що тріщини віддільності – це крихкі тріщини, які виникають під впливом напруг, які розвиваються в гірських породах в умовах їх підняття з глибин земної кори. Підняття супроводжується під тиском вертикальних тектонічних напруг воздиманням і ерозією порід. Наслідком цього є крихка диспергація твердого еродуючого матеріалу, головним чином залізоалюмосилікатного, з утворенням відповідних поверхневих НЗАССМ з полімінеральною нано- і мікроструктурою окремих зерен або їх агрегатів. В процесі воздимання окремих блоків гірської породи з глибин земної кори такі блоки можуть піддаватись боковому розширенню. А останнє може бути оцінене чисто геометричним шляхом.

Так, для матеріалу, який має на глибині горизонтальний розмір  $l$ , розширення може розглядатись як деформація розтягування  $\Delta l/l$ , де  $\Delta l$  – приріст вибраного горизонтального розміру. Якщо дане тіло пружне, то при його розширенні виникає розтягування  $P_t = E \cdot \Delta l/l$ . Якщо далі розглядати блок породи на глибині, де збереглись остаткові тектонічні напруження, то вони являють собою горизонтальне стискування  $P_x$ , яке діє в напрямку  $x$  прямокутної системи координат при вертикальній осі  $P_z$ . Ця напруга накладається на літостатичну напругу  $P_z = \rho g z$ . Тоді три головних напруги в напрямку координатних осей можуть бути виражені наступним чином:

$$p_x = p_1 = \rho g z \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right) + p \sigma'_x$$

$$p_y = p_2 = \rho g z \left( \frac{\nu}{1-\nu} \right) + \nu p_x$$

$$p_z = p_3 = \rho g z$$

де  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона.



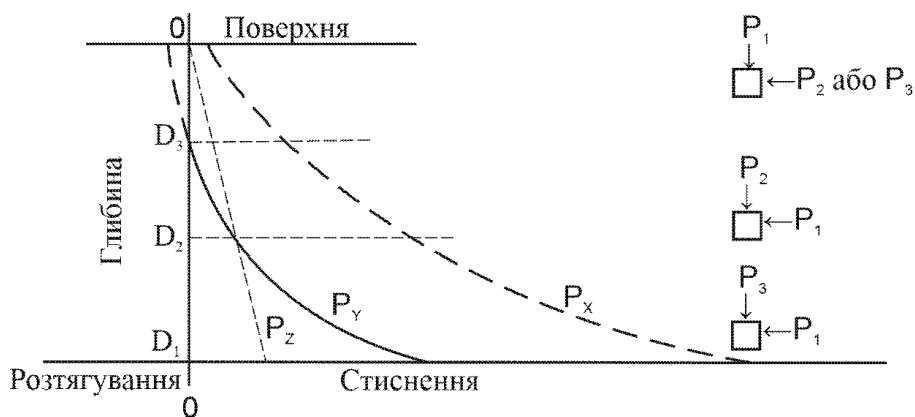


Рис. 1.6. Зміна головних напруг в процесі воздимання породи (пояснення в тексті)

В процесі збільшення величини напруг  $P_x$ ,  $P_y$  і  $P_z$  змінюються згідно змінам відповідних кривих, представлених на Рис. 1.6. Так, на глибині  $D_1$  всі напруги є стискуючими, при цьому  $P_1$  і  $P_2$  є горизонтальними. Приймалось припущення, що різниця напруг на глибині  $D_1$  недостатня для того, щоб виникли зсувні порушення. На проміжній глибині  $D_2$  вертикальною стає напруга  $P_2$ . А в більш високих шарах різниця напруг  $P_1$  і  $P_3$  може стати достатньою для виникнення тріщин зсуву в умовах, коли знімається більша частина напруг. На ще більш високих рівнях шарів, наприклад на  $D_3$ , напруга  $P_y$  може стати розтягуючою і викликати розвиток вертикальних тріщин відриву.

Викладена послідовність змін умов розтягування – стискування є з багатьох позицій гіпотетичною. Мають значення й інші фактори, наприклад вплив порової рідини при високих тисках [20]. Але такі фактори вивчались геологічною наукою лише поверхнево [12]. Результати колоїдно-хімічних досліджень свідчать про те, що в умовах одночасної дії рідини і циклічного тиску на гірські породи йде лише процес їх крихкого диспергування, а не механізм пружно-пластичного руйнування [306], що підтверджує геологічні теорії обов'язкового попереднього утворення тріщин розриву. Пізніше ці уявлення були розвинуті в умовах закономірностей, вивчаємих такою прикордонною наукою, як фізико-хімічна геомеханіка [20]. В той же час колоїдно-хімічні і нанохімічні закономірності механічного впливу на гірські породи, серед них й на залізоалюмосилікатні, вивчались в останнє десятиліття досить активно [8, 16, 17, 23, 53, 88, 89, 105-108, 216, 217] і їх узагальнення може надати значний поштовх для розвитку фізико-хімічної геомеханіки.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Аналіз літератури, присвяченої вивченню колоїдно-хімічних, нанохімічних і біоколоїдних взаємодій в залізоалюмосилікатних системах і матеріалах (НЗАССМ) земної кори за участю нано-, ультра- і мікродисперсних структур, показав, що в цьому напрямку досліджень, особливо в останнє десятиліття, спостерігається значний прогрес. Із узагальнення отриманих відомостей можна також зробити висновок, що НЗАССМ земної кори і особливо її поверхні і до глибин декількох кілометрів є невичерпним джерелом для створення нових наноструктурованих систем і матеріалів. При цьому вдається в широких межах варіювати комплекс їх фізико-хімічних і практичних властивостей в різних сферах використання. Однак отримання матеріалів із заданим комплексом колоїдно-хімічних і наноструктурних властивостей є дуже складним завданням. 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. Всебічний розгляд таких процесів неможливий без залучення класичних сучасних і спеціальних експериментальних досліджень. Паралельно необхідно проводити також фундаментальні дослідження механізмів процесів, які протікають в умовах трансформації НЗАССМ земної кори та її поверхні, а також критичних явищ в них. Необхідно також вивчати аналогічні процеси в техногенних спорудах і відходах переробки НЗАССМ. Незважаючи на те, що на даний час по цим проблемам накопичено значні, але не систематизовані і загалом часто протилежні знання, ще потребують завершення як вказані, так і багато інших питань, особливо в сфері наноструктурних, нанохімічних та геохімічних перетворень, згідно сучасних законів колоїдної і біоколоїдної хімії та фізико-хімічної механіки і геомеханіки.

Так, перш за все не розвинено уявлення про роль фізико-хімічної механіки і геомеханіки, як розділу колоїдної і біоколоїдної хімії, в формуванні, трансформації і наступному контактному міжфазному наноструктуруванні й ущільненні осадових покладів залізооксидносилікатних та залізооксидно-гідроксидних матеріалів. Не вивчено механізми їх вторинного контактного ущільнення і коагуляційно-

кристалізаційні процеси їх подальшого твердіння. Практично тільки в загальних рисах відомий вплив мікробіологічних процесів на вище згадані механізми диспергування і наступного твердіння ЗАССМ і матеріалів, які входять до їх складу. Досить поверхнево вивчалися нанохімічні, механохімічні і наноструктурні перетворення компонентів ЗАССМ, перш за все оксидів і гідроксидів заліза, а також силікатних мінералів і кварцу. Ці перетворення як для окремих неорганічних залізооксидно-гідроксидно-силікатних систем, так і у складі біокосних матеріалів, ще не знайшли свого узагальнюючого вирішення як з боку теоретичного розгляду відповідних процесів, так і їх експериментального підтвердження. Розвиток нових уявлень про відповідні складні механізми трансформації ЗАССМ також потребує створення і нових уявлень про критичні явища в земній корі (землетруси, сповзання осадов) та в техногенних спорудах. Потребують подальших узагальнень і формулювань рекомендації щодо створення науково обґрунтованих ефективних технологічних рішень трансформації і модифікування ЗАССМ та їх практичного використання. Саме цим питанням і присвячена дана дисертаційна робота.

Як бачимо, процеси в ЗАСС, ЗАССМ і ПО дуже складні, але часто проходять також дуже швидко; ці явища приводять до думки, що вони супроводжуються синергетичними ефектами. Тому на основі аналізу відомих даних слід визнати важливий вплив синергетики на хід вивчаємих складних процесів, сформульованих в наступних завданнях дисертаційної роботи:

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 (ЗАСМ) і коагуляційно-кристалізаційних процесів їх подальшого перетворення.
3. Розкрити вплив мікробіологічних процесів на механізми диспергування ЗАССМ і наступного перетворення ЗАССМ і ЗАССМ 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, біолоїдної 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 та 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.

## РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Матеріали дослідження

Дослідження процесів біоколоїдного наноструктурного гео- та механохімічного диспергування і трансформації полімінеральних мікродисперсних залізоалюмосилікатних систем (ЗАССМ) і матеріалів природного та техногенного походження (залізні руди, ґрунти, пелітові осади, природні і термодеструктуровані глини, піски тощо, області існування яких представлено на Рис. 2.1), показали, що в результаті зміни факторів впливу на мікродисперсні і нанодисперсні ЗАССМ і НЗАССМ між їх компонентами можуть відбуватися різні дуже складні взаємодії [8, 16, 17, 23, 53, 88, 89, 105-108, 216, 217]. К таким взаємодіям слід віднести низько- і високотемпературне відновлення або окиснення, подальше диспергування або контактне міжчастинкове ущільнення, ізотермічну перегонку, зміну поверхневого наноструктурного фазового складу, хімічне вилужування, адсорбцію, адгезію, когезію, іонний обмін тощо. Такі взаємодії надають дисперсним ЗАССМ і НЗАССМ нових властивостей та змінюють їх хімічні і мінералогічні характеристики. Найчастіше подібні зміни виникають в земній корі, а також на її поверхні в результаті техногенної обробки природних порід та їх вивітрювання. Однак дотепер про процеси, які відбуваються у вивчаємих системах, судять по кінцевим параметрам, що не пояснює першопричини та механізми перетворень, які спостерігаються. Досі не існує єдиного, науково обґрунтованого підходу до пояснення явищ трансформації полімінеральних ЗАССМ в умовах їх геомеханохімічного і біоколоїдного нанохімічного диспергування, відсутні також принципові моделі колоїдно-хімічних взаємодій в подібних системах, які б дали можливість обґрунтувати процеси управління поведінкою та характеристиками ЗАССМ і НЗАССМ. Виходячи з цього, вибір об'єктів дослідження базувався на їх узагальнюючих рисах, характерних для більшості залізоалюмосилікатних систем і матеріалів (Рис. 2.1). До таких матеріалів необхідно в першу чергу віднести ґрунти, глини, осадові залізні руди біоколоїдного походження та пелітові осади і пелоїди (ПО -

лікувальні мули). В якості залізоалюмосилікатних матеріалів було обрано різні ґрунти і глини; полімінеральні залізоалюмосилікатні композиції, виділені із залізних руд; пелагічні мілководні й глибоководні осади та пелоїди Чорного і Азовського морів, дашуковські бентоніт і монтморилоніт, детальні характеристики яких надано в експериментальних розділах. Хімічний склад головних використаних в роботі матеріалів наведено в Табл. 2.1.

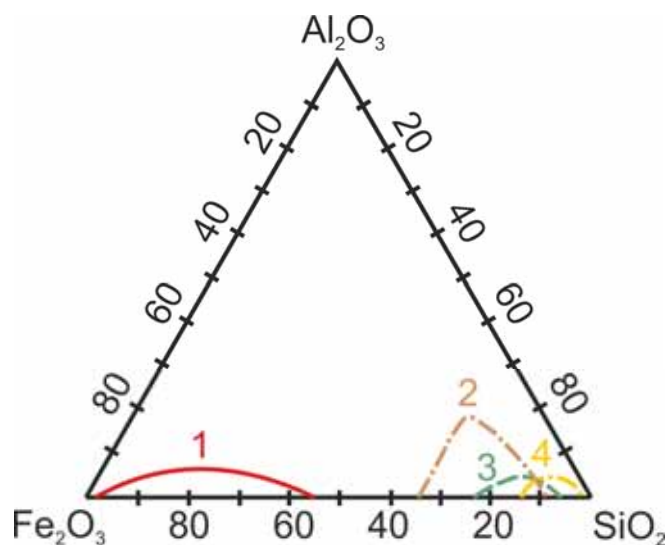


Рис. 2.1. Области існування різних залізоалюмосилікатних матеріалів

1 – залізні концентрати та руди; 2 – глини, 3 – пелоїди, мули; 4 – кварцові та польовошпатові піски, (2-4) – ґрунти

Таблиця 2.1

Хімічний склад залізоалюмосилікатних матеріалів

Вміст оксидів, мас.%	Полімінеральна залізоалюмосилікатна композиція			Сапонітово-гетитова глина	Мул Чорного моря	Річковий пісок	Монтморилоніт дашуковський
	1	2	3				
SiO <sub>2</sub>	18,34	18,31	19,46	46,73	54,57	98,83	49,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,09	1,76	1,93	5,12	11,35	0,06	21,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,18	8,34	2,79	2,76	5,54	1,05	2,72
FeO	56,15	49,23	51,16	23,21	–	–	–
CaO	2,17	1,65	1,98	3,87	8,87	0,01	5,7
MgO	0,73	0,61	0,56	11,43	1,80	–	1,61
MnO	2,48	3,24	7,87	0,35	0,04	–	–
Na <sub>2</sub> O	0,45	0,31	0,24	0,82	1,19	–	0,37
K <sub>2</sub> O	0,33	0,25	0,26	0,36	1,86	–	0,28
в.п.п.	14,21	16,26	13,67	8,57	13,03	–	17,98

(в.п.п. – втрати при прожарюванні)

Використані при дослідженні глинисті мінерали очищали за загальноприйнятими методиками [307], висушували при температурі 110°C та подрібнювали до розміру частинок менше 63 мкм. Рентгенодифрактометричні та рентгенофлуоресцентні дослідження полімінеральних композицій і пелоїдів показали, що в їх структурі присутні мінерали каолінит, гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт, сапоніт, гетит та інші. У складі фракцій менше 1 мкм присутні змішаношаруваті утворення монтморилоніто-гідрослюдистого та глауконітового типу з перевагою гідрослюди.

Інфрачервоні спектри глинистих матеріалів характеризувалися смугами поглинання з максимумами при 480, 546, 700, 805, 925, 950, 1020, 1047 та 1126  $\text{см}^{-1}$ , які за даними [308,309] відносяться до області валентних Si–O(Si) та Si–O коливань (1020, 1047, 1126  $\text{см}^{-1}$ ). Максимуми при 925 та 950  $\text{см}^{-1}$  відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп, зв'язаних з октаедричними  $\text{Al}^{3+}$  катіонами, смуга при 546  $\text{см}^{-1}$  – відповідно деформаційним коливанням вказаних вище груп у структурі каолініту [308]. Загальний вигляд триплету в області валентних коливань з максимумами 1020, 1047 та 1126  $\text{см}^{-1}$  більш характерний для каолінітів, ніж для гідрослюд.

Термічна обробка ЗАССМ проводилась згідно рекомендацій [310, 311], а нанодисперсний карбонат кальцію готувався по методикам, викладеним в роботі [312].

У дослідженнях використовували також природну мікрокристалічну залізну алюмосилікатну руду (№1, Рис. 2.2), що містила в якості основних домішок кварц, хлорит, тальк, апатит і пірит. Хімічний склад руди №1 (мас.%):  $Fe=41,18$ ;  $Mn=0,05$ ;  $Ca=3,01$ ;  $Mg=2,44$ ;  $Al=0,19$ ;  $Si=8,69$ ;  $Ti=0,33$ ;  $V=0,07$ ;  $Cu=0,03$ ;  $P=0,93$ ;  $S=0,61$ ;  $As<0,01$ . Застосовували також осадову високодисперсну наноструктуровану руду (№2, Рис. 2.3) біоколоїдного походження, що містила гетит, сапоніт, кварц, фосфати та арсенати заліза, алюмінію і кальцію, а також сульфіди. Хімічний склад руди №2 (мас.%):  $Fe=39,87$ ;  $Mn=8,71$ ;  $Ca=0,95$ ;  $Mg=0,28$ ;  $Al=3,89$ ;  $Si=7,81$ ;  $Ti=0,45$ ;  $V=0,05$ ;  $P=0,98$ ;  $S=0,21$ ;  $As=0,19$ . Оксиди заліза відновлювали випалом в

присутності вуглецю відповідно до методик, описаних в [313-316]. Використовувалася фракція випалених руд з розміром частинок менше 1 мм.

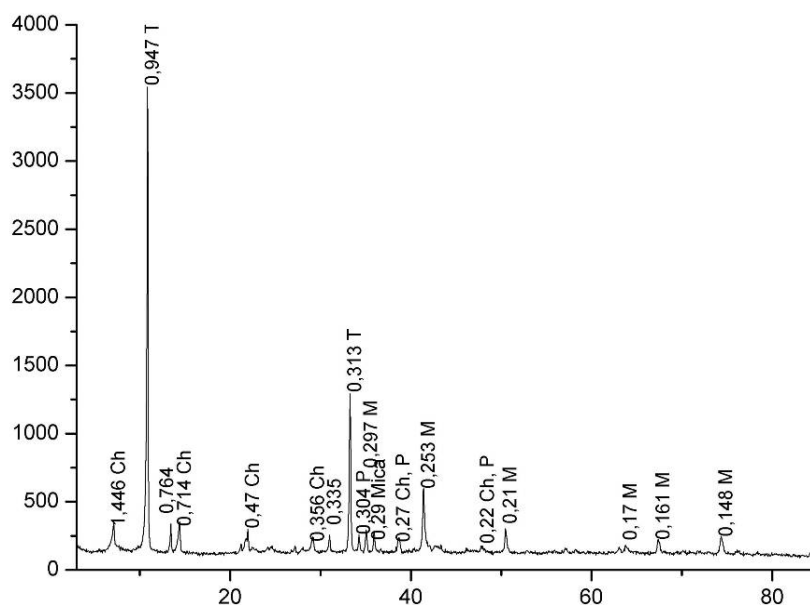


Рис. 2.2. Дифрактограма природної джеспілітової мікрокристалічної руди №1  
Ch – хлорит, Т – тальк, Р – пірит, М – магнетит, Міса – слюда

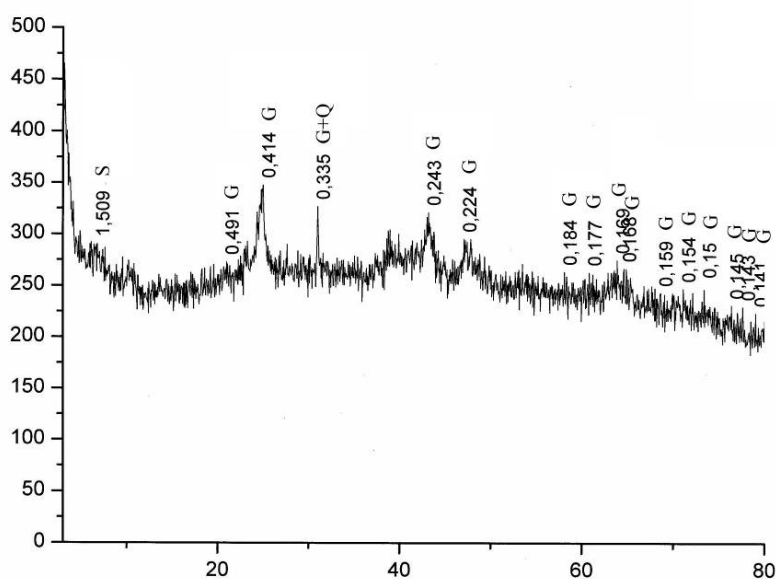


Рис. 2.3. Дифрактограма осадової наноструктурованої залізної руди №2 біоколоїдного походження. G – гетит, Q – кварц, S – сапоніт

Застосовували при подрібненні карбонат натрію та гідроксид натрію марки х.ч., силікат натрію готували з гідроксиду натрію та аморфного кремнезему за методикою [317]. Досліджувані матеріали подрібнювали в порцеляновому



кульовому млині в співвідношенні матеріал : кулі : вода = 1 : 1,5 : 0,45 та в присутності вищезгаданих хімічних добавок, що містять нанокластери і наночастинки, після чого піддавали гравітаційній та магнітній сепарації відповідно до методик [313-316, 318-320].

## 2.2. Методи дослідження

При дослідженні ЗАССМ було використано хімічний, реологічний, рентгенодифрактометричний, дериватографічний, електрономікроскопічний і адсорбційний методи аналізу, магнітної та гравітаційної сепарації, а також медико-біологічні методи.

*Хімічний і рентгенофлуоресцентний аналізи*, використані при дослідженні зразків, проводилися по відомих методиках [321] якісного і кількісного методів аналізу залізоалюмосилікатних порід.

*Рентгенодифрактометричний аналіз* зразків здійснювали на дифрактометрі Дрон-УМ-1 з  $\text{CoK}\alpha$  випромінюванням і нікелевим фільтром при кімнатній температурі. Дифрактометр був сполучений з комп'ютером для автоматичного запису дифрактограм. Зйомка проводилася при наступних умовах: швидкість зйомки – 1 град/хв. Реєстрація рентгенівського випромінювання здійснювалася на сцинтиляційному лічильнику БДС-6. Визначення мінералів проводилося по таблицях. Готували зразки до дослідження по стандартній методиці [322]. Розшифрування рентгенограм проводили за даними картотеки ASTM [323].

*Електронна мікроскопія досліджених зразків*. Електронно-мікроскопічні знімки отримували за допомогою електронного мікроскопа ПЭМУ фірми «Селмі» в режимі світлового поля [324]. Досліджувані зразки готували методом суспензій по методиці [325]. Застосовували також і скануючі мікроскопи TESLA BN, JEOL NeoScore JCM-5000 та JEOL JSM6490 LV з енергодисперсійним приладом INCA ENERGY-450 (фірма Oxford, Великобританія).

*Скануюча зондова мікроскопія* виконувалася на атомно-силовому мікроскопі "Solver PRO".

*Дериватографічний аналіз*. Для термогравіметричних досліджень

використовували дериватограф Q-1500 D MOM Budapest (Венгрія).

*Реологічні характеристики* досліджуваних систем і матеріалів визначали [326, 327] за допомогою ротаційного віскозиметра з коаксіальними циліндрами «Rheotest 2», з'єданого з самописцем. *Структурно-механічні властивості* дисперсій вивчали на приладі Вейлера-Ребіндера з автоматичним записом кривих деформація-час.

Додатково, при виконанні реологічних досліджень проводилось також *визначення розподілу частинок по розмірах* [328].

За отриманими експериментальними даними будували седиментаційну криву – залежність маси седиментаційного осаду від часу осадження. Потім цю криву обробляли графічним способом. Були побудовані інтегральні (сумарні) криві розподілу частинок усередині кожної із цих фракцій. Далі обробляли інтегральну криву методом графічного диференціювання й одержували диференціальні криві розподілу частинок по розмірах. Таким чином, за допомогою диференціальних кривих розподілу частинок у дисперсійній системі визначалась відносна частка частинок різних розмірів у дисперсних композиціях.

*Адсорбційно-структурні характеристики* магнітних і немагнітних фракцій визначались за допомогою високошвидкісного газового аналізатора NOVA 220E, *розподіл частинок за розміром* визначали за допомогою лазерної кореляційної спектрометрії (прилад MALVERN 3000).

### 2.2.1. Розрахунки структурних формул зразків глин і глинистих мінералів

В разі потреби, перед реологічними дослідженнями виконувались *розрахунки структурних формул*. Нижче наведено приклад розрахунку.

- 1) Перерахунок складу (Табл. 2.2) на виході до 100%, тобто склад кожного оксиду множиться на коефіцієнт  $K$ :

$$K = \frac{100}{81,26\%(\sum \text{оксидів})} = 1,23,$$

де  $K$  – коефіцієнт, який характеризує вологість вихідного зразка і вміст у ньому мінералу монтморилоніту.

Таблиця 2.2.

Хімічний склад компонентів монтморилоніту в бентоніті

Назва компонента	Концентрація, %	Молекулярна маса	Склад в перерахуванні на 100 %
$SiO_2$	49,52	60,00	60,91
$Al_2O_3$	21,06	102,00	25,90
$Fe_2O_3$	2,72	160,00	3,34
$CaO$	5,70	56,00	7,01
$MgO$	1,61	40,00	1,98
$Na_2O$	0,37	62,00	0,45
$K_2O$	0,28	94,00	0,34
$\Sigma$	81,26	–	100

2) Розрахунки атомних відносин катіонів. Для цього вміст кожного оксиду в складі, наведеному до 100%, ділиться на молекулярну масу цього оксиду і множиться на число катіонів у формулі оксиду:

$$SiO_2 = \frac{60,91 \cdot 1}{60} = 1,0151; \quad Al_2O_3 = \frac{25,90 \cdot 2}{102} = 0,5078; \quad Fe_2O_3 = \frac{3,34 \cdot 2}{160} = 0,0417;$$

$$CaO = \frac{7,01 \cdot 1}{56} = 0,1251; \quad MgO = \frac{1,98 \cdot 1}{40} = 0,0495; \quad Na_2O = \frac{0,45 \cdot 2}{62} = 0,0145;$$

$$K_2O = \frac{0,34 \cdot 2}{94} = 0,0072$$

Для оксидів, з-за того, що склади деяких з них виражаються маленькою величиною, її збільшували, множачи на  $10^4$ :

$$SiO_2 = 1,0151 \cdot 10^4 = 10151; \quad Al_2O_3 = 0,5078 \cdot 10^4 = 5078; \quad Fe_2O_3 = 0,0417 \cdot 10^4 = 417;$$

$$CaO = 0,1251 \cdot 10^4 = 1251; \quad MgO = 0,0495 \cdot 10^4 = 495; \quad Na_2O = 0,0145 \cdot 10^4 = 145;$$

$$K_2O = 0,0072 \cdot 10^4 = 72$$

3) Обчислення суми атомних відносин для основних катіонів мінералу (без обмінних катіонів): 10151,00 ( $SiO_2$ ) + 5078,00 ( $Al_2O_3$ ) + 417,00 ( $Fe_2O_3$ ) +

$$1251,00 (CaO) + 495,00 (MgO) + 145,00 (Na_2O) + 72,00 (K_2O) = 17609,00.$$

- 4) Визначається дільник, для чого суму атомних відносин ділили на число катіонів в октаедричному і тетраедричному шарах (для мінералів діоктаедричного типу воно дорівнює 6):

$$\text{Дільник рівний } 17609,00:6 = 2934,83.$$

- 5) Розрахунки частини кожного катіона у формулі методом розподілу атомного відношення оксиду на дільник:

$$SiO_2 = \frac{10151}{2934,83} = 3,4588; \quad Al_2O_3 = \frac{5078}{2934,83} = 1,7302; \quad Fe_2O_3 = \frac{417}{2934,83} = 0,1421;$$

$$CaO = \frac{1251}{2934,83} = 0,4263; \quad MgO = \frac{495}{2934,83} = 0,1687; \quad Na_2O = \frac{145}{2934,83} = 0,0494;$$

$$K_2O = \frac{72}{2934,83} = 0,0245$$

- 6) Розрахунки частини «O» і «OH». Для цього розраховували суму валентностей катіонів ( $W_k$ ) методом множення частини кожного катіона на валентність катіона, яка ( $W_k$ ) у формулі завжди дорівнює валентності аніонів ( $W_a$ ).

$$W_{SiO_2} = 3,4588 \cdot 4 = 13,8352; \quad W_{Al_2O_3} = 1,7302 \cdot 3 = 5,1906; \quad W_{Fe_2O_3} = 0,1421 \cdot 3 = 0,4263;$$

$$W_{CaO} = 0,4263 \cdot 2 = 0,8526; \quad W_{MgO} = 0,1687 \cdot 2 = 0,3374; \quad W_{Na_2O} = 0,0494 \cdot 1 = 0,0494;$$

$$W_{K_2O} = 0,0245 \cdot 1 = 0,0245$$

Виходячи з цього загальна кількість оксидів і гідроксидів у структурі монтморилоніту дорівнює 12, тобто  $(O_x, OH_{12-x})$ , а їх валентність  $W_a = W_k$ , то  $W_k = 2x + (12 - x)$ , звідки  $x = W_k - 12$ , де  $x$  – число оксидів,  $(12 - x)$  – число гідроксидів.

$$W_{SiO_2} 13,8352 + W_{Al_2O_3} 5,1906 + W_{Fe_2O_3} 0,4263 + W_{CaO} 0,8526 + W_{MgO} 0,3374$$

$$+ W_{Na_2O} 0,0494 + W_{K_2O} 0,0245 = W_k = 20,72$$

$$x = W_k - 12 = 8,72$$

Число оксидів  $X = 8,72$ , а число гідроксильних груп = 12. Звідси:  $12 - 8,72 = 3,28$ .

7) Розрахунки частини зв'язаної і міжшарової води: кількість зв'язаної води – по кількості  $OH^-$ :

$$OH^- = (12 - x) \cdot \text{Дільник}(D)$$

$$OH^- = (12 - 8,72) \cdot 2934,83 = 9626,24$$

Кількість міжшарової води – по кількості  $H_2O$ :

$$3H_2O = 6 \cdot D,$$

де 6 – сумарна валентність кисню.

$$3H_2O = 6 \cdot 2934,83 = 17608,98.$$

Всі обчислення вносили в Табл. 2.3 розрахунків структурної формули. Отримані числа іонів розподіляються між тетраедричними (квадратні дужки у формулі), октаедричними (круглі дужки) і міжшаровими положеннями. При цьому враховували, що на кожні десять атомів кисню ( $O$ ) доводиться чотири тетраедричні положення, які заселяють усі атоми  $Si$  ( $Si$  може займати тільки тетраедричні положення). Якщо число атомів  $Si$  менше 4, то незайняті кремнієм тетраедричні положення доповнюються до 4 із числа атомів  $Al$ . Інші іони  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$  і іоні  $Ca^{2+}$  розміщуються в октаедричних положеннях (круглі дужки перед квадратними), а  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  – міжшарові положення (ставляться поперед формули).

Виходячи з того, що катіони  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  і  $Li^+$  можуть займати міжшарові (обмінні) положення і входити в октаедричні шари глинистих мінералів, то більш точно структурна формула може бути отримана при наявності даних про поглинені комплекси, тобто про якісний і кількісний склад обмінних катіонів. Тоді  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  і інші будуть розміщатися в структурній формулі не тільки в октаедричному, але й в обмінному положенні поруч із катіонами  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  та ін.

Таблиця 2.3.

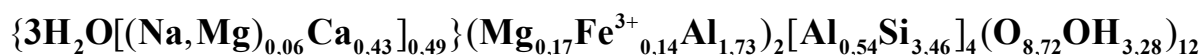
## Розрахунки структурної формули монтморилоніту

Хім. склад тонкої фракції	Зміст, мас. %	Склад в перерахуванні на 100 %	$a \cdot 10^4 \cdot X$ , де $X$ – число катіонів	$aSiO_2 + aAl_2O_3 + aFe_2O_3 = 17609,00$ Дільник=17609,00/6=2934,83		
				атомні відносини	частина катіона	валентність катіонів ( $W_K$ )
$SiO_2$	49,52	60,91	10151,00	10151,00	3,46	13,83
$Al_2O_3$	21,06	25,90	5078,00	5078,00	1,73	5,19
$Fe_2O_3$	2,72	3,34	417,00	417,00	0,14	0,43
$CaO$	5,70	7,01	1251,00	1251,00	0,43	0,85
$MgO$	1,61	1,98	495,00	495,00	0,17	0,34
$Na_2O$	0,37	0,45	145,00	145,00	0,05	0,05
$K_2O$	0,28	0,34	72,00	72,00	0,02	0,02
$H_2O^+$	в.п.п 17,98	-	-	-	9627 <sup>X</sup>	20,72- 12=8,72 «O» »
$H_2O^-$		-	-	-		

в.п.п. – втрати при прожарюванні

<sup>X</sup> – по кількості  $OH = 3,28 \cdot 2935 = 9627$

<sup>XX</sup> – по кількості  $3H_2O = 6 \cdot 2935 = 17610$



В Табл. 2.4 наведено дані гранулометричного аналізу бентоніту, а в Табл. 2.5 – санітарно-хімічні показники його суспензій.

Таблиця 2.4.

Бентоніт. Результати гранулометричного аналізу твердої частини оксидів (I) і кістяка (II), %

Розмір частинок, $10^{-3}$ м											
>0,25		0,25-0,10		0,10-0,01		0,01-0,001		<0,001		Сума	
I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
0,34	0,39	10,68	11,69	9,53	6,90	19,10	3,55	2,9	2,45	42,55	18,08

Таблиця 2.5.

## Фізико-хімічні показники суспензій на основі бентоніту

Фаза	Основні компоненти	% на нативний бентоніт
рідка	Розчин пелоїдів, у тому числі:	57,45
	Вода	57,19
	Розчинені солі:	0,26
	Натрію й калію	0,04
	Кальцію	0,02
	Магнію	0,01
	Сульфати	0,04
	Хлориди	0,02
	Карбонати	-
	Гідрокарбонати	0,13
тверда	Кристалічна частина	42,55
	Глинистий кістяк, у тому числі:	22,53
	Силікатні частинки діаметром більше $0,25 \cdot 10^{-3}$ м	0,39
	Силікатні частинки діаметром $0,25 \cdot 10^{-3}$ - $0,10 \cdot 10^{-3}$ м	11,69
	Силікатні частинки діаметром $0,10 \cdot 10^{-3}$ - $0,01 \cdot 10^{-3}$ м	6,90
	Силікатні частинки діаметром $0,01 \cdot 10^{-3}$ - $0,001 \cdot 10^{-3}$ м	3,55
	Гідрофільний колоїдний комплекс	20,02
	1. Силікатні частинки діаметром менше $0,001 \cdot 10^{-3}$ м	2,45
	2. Речовини, розчинені в 10 % соляній кисл., у т.ч.	17,57
	<i>SiO<sub>2</sub></i>	0,35
	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	8,71
	<i>MnO</i>	0,10
	<i>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	6,30
	<i>FeO</i>	-
	<i>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	0,03
	<i>CaO</i>	1,18
	<i>MgO</i>	0,90

### 2.2.2. Метод магнітної сепарації

Цей метод використовувався для відділення магнітних фракцій в реологічних дослідженнях.

Зразки подрібнювались у млині до заданого розміру частинок, після чого їх аналізували на магнітному аналізаторі АММ-1/1 виробництва України (Рис. 2.4). Методика магнітного аналізу описана нижче.

Методика роботи на магнітному аналізаторі:

1. Встановити магніт на підставку, шланг із грушою з'єднати з кюветою.
2. Відкрити кран на вирівнюючому бачку, затиснути шланг 4 затискачем 5 і налити воду до рівня вище магніту. Потім затискач 5 забрати, а затискачем 7 встановити постійний рівень води.
3. Зверху насипати наважку зразка невеликими дозами або залити підготовлену заздалегідь водну дисперсію зразка.
4. Грушою 6 нагнітати воду в кювету до повного прояснення зони після магніту.
5. Затиснути шланг затискачем 5 і виключити подачу води, зняти грушу. Потім, підставивши склянку, підняти магніт і забрати затискач. Коли вода зі зразком зіллється, промити кювету.
6. Декантувати воду, залишок висушити при 105°C та зважити.

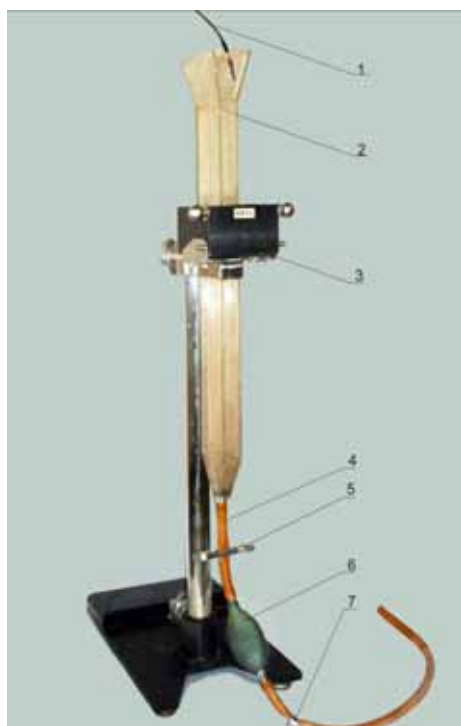


Рис. 2.4. Магнітний аналізатор (ліворуч) і набір магнітів для нього (праворуч):

1 – шланг з вирівнюючого бачка; 2 – кювета аналізатора; 3 – магніт і підставка для нього; 4 – зливальний шланг; 5 і 7 – затискач; 6 – груша



### 2.2.3. Головні переваги і особливості реологічного методу

Оскільки найбільш важливим з використаних методів для вирішення поставлених завдань є реологічний, то далі він розглядається значно ширше.

Вибрані напрями досліджень, викладені в попередньому розділі, вимагають для свого вирішення ряду спеціальних методів, серед яких насамперед потрібно назвати реологічний. Останній дозволяє визначати структурно-механічні (або реологічні) властивості дисперсних систем типу ЗАССМ, НЗАССМ та ПО.

При всій різноманітності дисперсних систем і матеріалів вони характеризуються високою об'ємною концентрацією дисперсних частинок (дисперсної фази) в дисперсійному середовищі і відповідно розвиненою міжфазною поверхнею. Таке поєднання характеристик створює умови для масштабного контактування внаслідок броунівського руху дисперсних частинок в дисперсійному середовищі і повільного утворення просторових коагуляційних структур. У останніх частинки пов'язані між собою силами Ван-дер-Ваальсу (дисперсійними силами) і слабкими водневими зв'язками через залишкові тонкі прошарки рідини, наприклад, води. Коагуляційні структури характеризуються в'язкопластичними і еластичними властивостями. Характер таких структур і зміни в них визначають, як правило, по їх механічним властивостям – в'язкості, текучості, пластичності, пружності і міцності [329, 330].

При наданні до тіла напруги воно зазнає деформації і течії. Під терміном «деформація» розуміють відносне переміщення точок системи під впливом якого-небудь впливу (напруження). Деформація, що зникає при розвантаженні, називається пружною (об'ємною, зсувною і крутіння). Якщо вважати деформацію одномірною і не залежною від часу, то напруга  $P$  пов'язана з деформацією співвідношенням (закон Гука):

$$P = G \cdot \varepsilon \quad (2.1)$$

де  $G$  – коефіцієнт пропорційності, званий модулем пружності; для об'ємної деформації – модуль Юнга.

Будь-яка структурована система піддається закону Гука тільки до певної межі, вище якої настає новий стан деформації – пластична течія тіла. Причому за класичними уявленнями ні пружна, ні пластична деформації не залежать від часу. Насправді деформації залежать і від часу, коли після припинення дії сили зберігається залишкова деформація, що спадає поступово (пружна післядія). Пружна післядія або еластичність характерні, наприклад, для каучуків і гум.

Для рідин при переміщенні їх шарів під впливом дотичних напруг  $P$  між  $P$  і швидкістю деформування  $\dot{\varepsilon}$  можлива прямо пропорційна залежність (закон Ньютона):

$$P = \eta \dot{\varepsilon}, \quad (2.2)$$

Де  $\eta$  – коефіцієнт пропорційності, званий в'язкістю; для об'ємних деформацій  $\eta$  називається об'ємною або другою в'язкістю. Якщо (2.2) пов'язано з швидкістю деформацій формозмінення, або зсуву, то  $\eta$  називається просто в'язкістю або зсувною в'язкістю. Тому надалі під  $\eta$  розуміється в'язкість, пов'язана з деформаціями зсуву. Тіла, в яких спостерігаються деформації, називають в'язкими. В'язкі деформації також називають в'язкими течіями.

Якщо в'язкість  $\eta$  не залежить від напруги зсуву і часу, то вона називається ньютонівською. Деформації тіл, для яких  $\eta$  не залежить від часу і напруги зсуву і підкоряється закону (2.2), називається ньютонівськими течіями, а самі тіла – ньютонівськими рідинами.

У структурованих системах в переважній більшості випадків в'язкість залежить від напруги зсуву і часу. При цьому деформації називаються неньютонівськими течіями, а самі системи (тіла) неньютонівськими. До таких систем відносяться, як правило, і досліджувані ЗАСМ, НЗАСМ і ПО.

В'язка течія неньютонівської рідини відбувається під впливом будь-яких сил, які би малі вони не були, а пластична течія настає тоді, коли напруга зсуву виявиться вище деякої величини, званої межею текучості. При в'язкій течії механічна енергія залежить від швидкості деформування, а при пластичному – не залежить. Причому в структурованих системах обидва типи течії можуть

виявлятися одночасно. Умовно розділяючи течію на дві зони, в одній з яких є пластична деформація, а в іншій – немає, приходимо до поняття умовної межі текучості. Під ним розуміють ту мінімальну напругу, нижче якої практично відсутні пластичні деформації. У рідких випадках, наприклад, для м'якої сталі, є яскраво виражене розділення на зони, і межа текучості є не умовною, а істинною. У структурованих системах звичайно нехтують малими пластичними деформаціями в одній із зон.

Як правило, в'язка течія спостерігається в структурованих рідинах, а пластична – в твердоподібних структурах. Для визначення відмінностей між ними доречно розглянути і поняття тиксотропії, тобто здібності структури після руйнування її зв'язків внаслідок механічних напружень згодом мимовільно їх відновлювати під впливом броунівського руху. Якщо таке відновлення відбувається швидко (секунди), то тиксотропія вважається миттєвою. Тепер розглянемо тиксотропну структуровану рідину, в'язкість якої залежить від напруги зсуву (Рис. 2.5). За дуже повільної течії на ділянці АБ така структура практично не руйнується, повністю відновлюючись внаслідок броунівського руху. Їй відповідає  $\eta_0$  – в'язкість практично незруйнованої структури (ньютонівська течія). При подальшому підвищенні напруження структура вже не встигає відновитися за рахунок броунівського руху, і в'язкість описується кривою з точкою перегину С (напруження  $P_i$ ). Падіння в'язкості продовжується до найменшої величини  $\eta_m$  – найменшої в'язкості гранично зруйнованої структури (ньютонівська течія). У інтервалі  $\eta_0 - \eta_m$  в'язкість структури неньютонівської системи не залежить від часу, але залежить від фізичних властивостей поточної маси і напруги зсуву. Така в'язкість отримала назву по П.А. Ребіндеру ефективною, а крива, зображена на Рис. 2.5, – кривою ефективною в'язкості [330]. Криві (Рис. 2.6), які зображують залежності швидкості течії (зсуву)  $\dot{\epsilon}$  від напруги зсуву  $P$ , називаються реологічними кривими течії.

Природно, що ці визначення справедливі для умов стаціонарної, стійкої і ламінарної течій. При турбулентній течії, коли частинки або уламки структури здійснюють хаотичні рухи по неврегульованих траєкторіях, враховується і число

Рейнольдсу, що представляє відношення сил інерції рухомої рідини до сил в'язкості:

$$Re = \rho v l / \eta \quad (2.3)$$

де  $\eta$  – в'язкість;  $\rho$  – густина;  $v$  – швидкість потоку рідини;  $l$  – деякий характерний розмір, наприклад, твердого тіла, обтічного рідиною.

Повертаючись до ламінарної течії, можна записати:

$$\eta = \eta(P) \text{ и } \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}(P) \quad (2.4)$$

Тоді з позицій реологічних кривих можна констатувати, що для коагуляційної структури можуть бути виконані дві умови: 1) течія починається за будь-якої як бажано малої напруги зсуву; 2) стійка, стаціонарна, ламінарна течія може бути здійснена без розриву суцільності з виходом на ньютонівську течію з в'язкістю, що відповідає гранично зруйнованій структурі. Така коагуляційна структура називається структурованою рідиною. А її відмітною особливістю є можливість побудови точної реологічної кривої ефективної (неньютонівської) в'язкості з початковою і кінцевою ньютонівською в'язкістю.

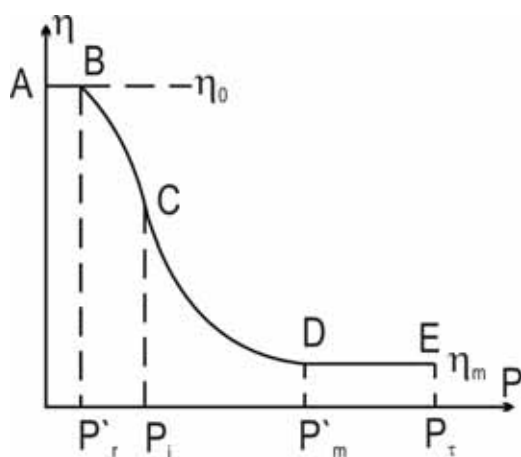


Рис. 2.5. Крива ефективної в'язкості.  $\eta_0$  – в'язкість практично незруйнованої структури;  $\eta_m$  – в'язкість гранично зруйнованої структури;  $P_r$  – границя текучості практично незруйнованої структури;  $P_m$  – границя текучості практично зруйнованої структури

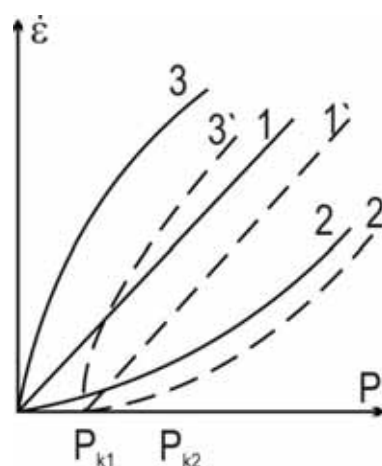


Рис. 2.6. Реологічні криві течії.

$P_{k1}$  – границя текучості за Шведовим;  
 $P_{k2}$  – границя текучості за Бінгамом;  
 1 – ньютонівська рідина; 2 – псевдопластична рідина; 3 – дилатантна рідина;  
 1' – бінгамово тіло; 2' – псевдопластичне тіло; 3' – пластичне дилатантне тіло

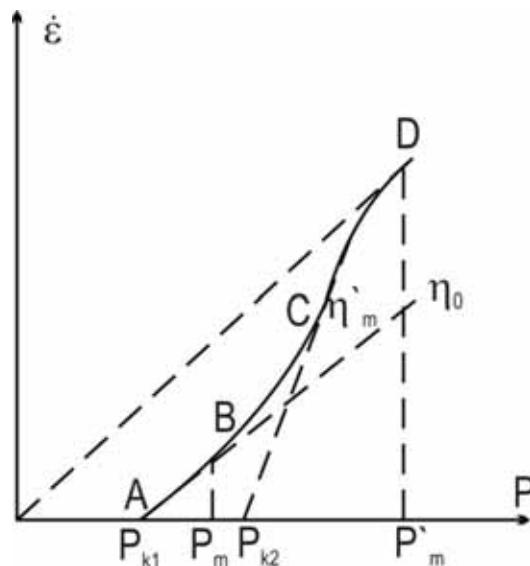


Рис. 2.7. Реологічна крива течії і схема визначення кількісних характеристик кривих течії твердоподібних структур

Якщо ж для коагуляційних структур не виконані обидві умови, то вона називається міцною твердоподібною рідиною. Якщо друга умова для твердоподібної структури виконана, а перша – не виконана, то структура називається маломіцною (слабкою). Всі три структури відносяться до тиксотропних.

Однак до числа структурованих рідин відносять також псевдопластичну і дилатантну рідини (Рис. 2.6, кр.2 і 3). Назва «псевдопластична» пов'язано з тим, що в цьому випадку межа текучості дорівнює нулю. Для дилатантної рідини межа текучості також дорівнює нулю, однак в'язкість із збільшенням швидкості зсуву  $\dot{\epsilon}$  зростає. Криві течії 2 і 3 (Рис. 2.6) можна описати степеневим законом Оствальда–Рейнера [331]:

$$\dot{\epsilon} = k \cdot P^n \quad (2.5)$$

де  $n$  – постійна, що характеризує систему. Для псевдопластичної рідини  $n > 1$ . Тоді відповідно для ньютонівської  $n = 0$  та для дилатантної  $n < 1$ .

Дилатантна течія спостерігається в концентрованих дисперсіях (суспензіях).

Для твердоподібних структур (Рис. 2.6, кр. 1'–3') ситуація буде аналогічною, тільки з тією різницею, що межа текучості відрізнена від нуля. Причому в процесі зміни напруги зсуву зміна в'язкості істотним образом залежить від

анізодіаметричності структурних елементів (частинок). Оскільки багато які пелоїди в процесі течії поводяться як твердоподібні дисперсні системи, то це питання потрібно розглянути більш детально.

#### **2.2.4. Реологічні криві течії твердоподібних структур типу пелагічних осадів (пелоїдів)**

Текучість суспензій пелоїдів в умовах їх використання звичайно оцінюється з допомогою віскозиметру Енглера за часом витoku 100 см<sup>3</sup> суспензії через отвір діаметром 6 мм. Однак така методика дає лише орієнтовну оцінку текучості суспензій. Давно помічено, що при одних і тих же показниках текучості суспензії можуть мати різні показники технологічних властивостей. Це пояснюється тим, що технологічні властивості суспензій і пелоїдів в значній мірі зумовлені особливостями їх структури. Структура пелоїдів істотно впливає на їх реологічні характеристики, густину осадів та інші властивості.

Крім загальної характеристики типу течії пелоїдів, який реалізовується в даній дисперсній системі, аналіз реологічних кривих також дозволяє оцінити ряд констант, що кількісно визначають її структурно-механічні властивості. До числа таких констант відносяться [329, 330] (див. Рис. 1.5, 2.5-2.7):

1. Максимальна в'язкість практично незруйнованої структури  $\eta_0$ .
2. Мінімальна в'язкість практично зруйнованої структури  $\eta_m$ .
3. Найбільша пластична (шведівська) в'язкість  $\eta_0^*$  в області течії на ділянці повзучості в практично незруйнованій структурі. Вона визначається по лінійній ділянці в області невисоких швидкостей деформації і напруг зсуву, не дуже перевищуючих межу текучості  $P_{kl}$ .
4. Найменша пластична (бінгамівська) в'язкість  $\eta_m^*$  визначається з другої лінійної ділянки в області порівняно великих швидкостей деформації.
5. Практичне значення ефективної в'язкості при швидкостях зсуву, відповідних роботі насосів в транспортних трубопроводах. Звичайно вона відповідає швидкості  $\dot{\epsilon} = 9 \text{ c}^{-1}$ .

Дисперсна система з твердоподібною структурою володіє певною міцністю і характеризується деяким модулем зсуву. Щоб така система почала текти, необхідно прикласти зусилля, яке подолає пружність системи. Тому крива текучості твердоподібної структурованої суспензії і має вигляд, представлений на Рис. 2.7 (також див. Рис. 1.5 і 1.6). Сила зсуву  $P_{k1}$  називається умовною межею текучості (межею Шведова), а відповідна цій межі в'язкість називається, як вже відмічалось, в'язкістю незруйнованої структури  $\eta_0$ .

При збільшенні напруги зсуву міра руйнування структури зростає, і крива текучості починає випрямлятися. Межа текучості  $P_{k2}$ , вище якої течія відбувається з постійною в'язкістю, називається динамічною межею текучості, а відповідна йому в'язкість постійною пластичною в'язкістю (бінгамівською). Вище за  $P_{k2}$  течія відбувається практично при порушеній структурі. При досягненні напруги зсуву  $P_m$  досягається постійність ефективної (структурної) в'язкості.

Для більш детального дослідження характеру структурних зв'язків в суспензіях необхідне вивчення течії як в процесі руйнування структури, так і в процесі її відновлення. На графіках криві текучості, визначені при руйнуванні і відновленні структури, утворюють петлю гістерезису. За формою петлі гістерезису можна судити про характер структури пелоїду. Типові криві тиксотропної структури представлені на Рис. 2.8. Зруйнована структура поступово відновлюється, але оскільки на відновлення потрібен час, то текучість в процесі відновлення структури залишається більшою, а в'язкість меншою, ніж в процесі її руйнування. Повністю відновлюється тиксотропна структура в інтервалі напруг зсуву  $P_{k1} - P_{k2}$ .

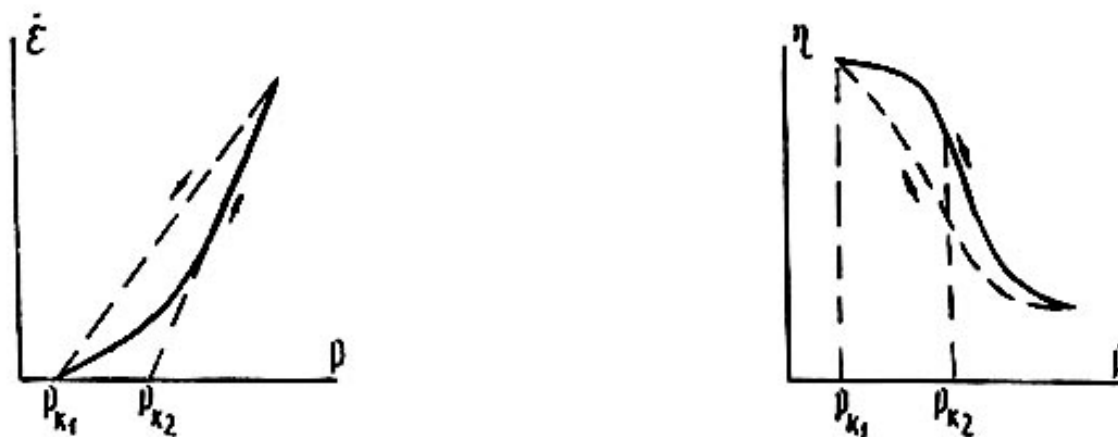


Рис. 2.8. Криві течії і в'язкості тиксотропних структур

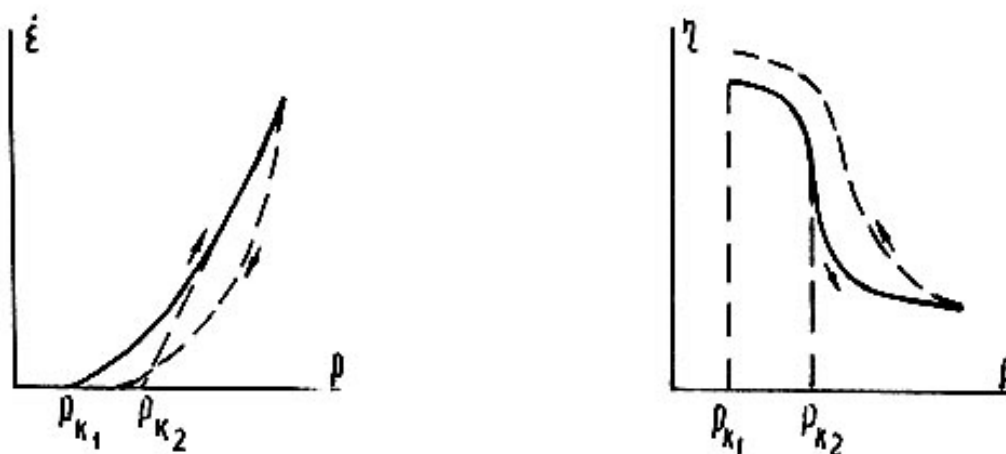


Рис. 2.9. Криві течії і в'язкості реопексних структур

Всі описані структури можуть бути віднесені до коагуляційних. Але в пелоїдах можуть зустрічатися і конденсаційні структури. Ці структури пов'язані з наявністю в пелоїдах реліктових агрегатів частинок, які мають певні внутрішні зв'язки. У випадку, що розглядається, виявляється реопексія (Рис. 2.9), що пояснюється тим, що в процесі визначення текучості пелоїду при малих швидкостях деформації флокули руйнуються, кількість елементів структури в одиниці об'єму пелоїду зростає і збільшується сітка міжагрегатних зв'язків. В'язкість при цьому зростає, а текучість зменшується.

Якщо пелоїд дефлокульовано частково, то відновлення структури може бути тиксотропно-реопексним (Рис. 2.10). Як видно з Рис. 2.10, хід зворотної кривої текучості в області великих швидкостей деформації визначається явищем



відновлення тиксотропних структур. Після завершення цього процесу в області менших швидкостей деформації, виявляється реопексність структури.

В пелоїдах можна спостерігати і інше явище. При збільшенні швидкості деформації вище певної межі крива текучості починає згинатися, наближаючись до осі абсцис, тобто при збільшенні швидкості деформації в'язкість починає зростати, а текучість зменшується (Рис. 2.11). Таке явище називається дилатансією. Дилатантність в характері течії пелоїдів виявляється в умовах, коли анізодіаметричні частинки орієнтуються базальними площинами перпендикулярно напрямку гравітації, при деформації системи порушується впорядкованість, збільшується об'єм, займаний частинками. Тому при зйомці зворотних кривих зростає в'язкість і знижується текучість пелоїду (штрихові лінії).

На Рис. 2.12 показані криві, характерні для гіпераномалії в'язкості: одному значенню  $P$  відповідають декілька значень  $\eta$  (штрих-пунктир).

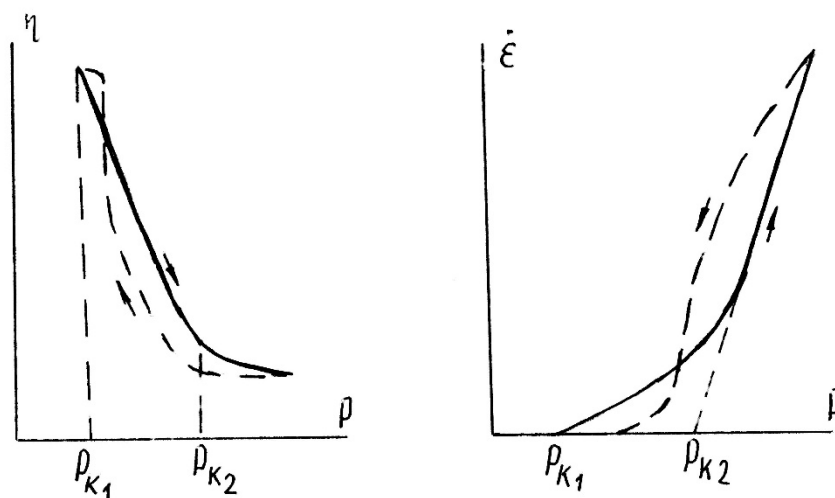


Рис. 2.10. Криві течії і в'язкості тиксотропно-реопексних структур

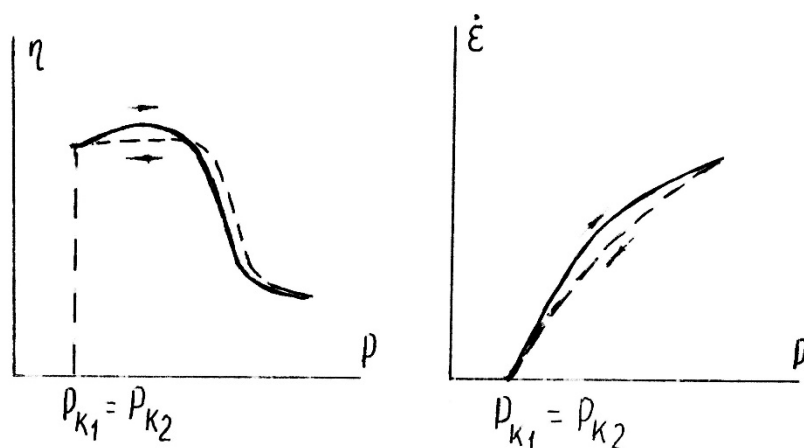


Рис. 2.11. Криві течії і в'язкості дилатантних структур

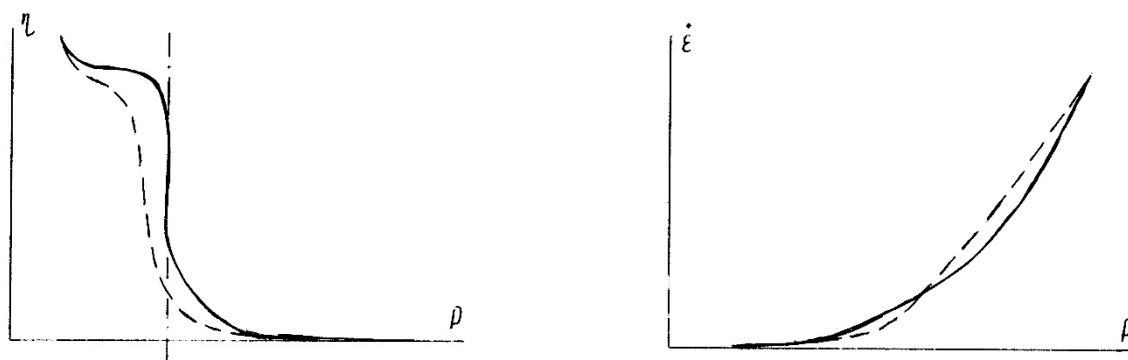


Рис. 2.12. Криві течії і в'язкості структур в умовах прояву гіпераномалії в'язкості

### 2.2.5. Розрахунки енергії міжчастинкової взаємодії по реологічним кривим течії

У залежності від умов і вимог, що пред'являються до реологічних параметрів пелоїдів, можна використати не всі, а тільки деякі з них [329]. Важливу роль в колоїдно-хімічній характеристиці пелоїдів грає їх в'язкість. У той же час вона не дозволяє судити про стабільність дисперсної системи, що визнається міцністю міжчастинкових контактів, а також кількісно оцінювати просторові структури, що утворюються. Ці відомості незамінні при оцінці колоїдно-хімічних характеристик пелоїдів у відповідних лікувальних процедурах. До важливих характеристик, що дозволяють оцінювати і прогнозувати стійкість лікувальної грізні відноситься

енергія міжчастинкової взаємодії, яку можна розрахувати з реологічних кривих течії [329, 330].

Вираження для енергії пружної деформації зсуву має вигляд [332, 333]:

$$U_r = P_{k1}^2 / 2G, \quad (2.6)$$

де  $P_{k1}$  – умовна статична межа текучості;  $G$  – модуль зсуву.

Розрахована по рівнянню (2.6) енергія буде характеризувати міцність міжчастинкових контактів в структурі. Величину  $G$  можна визначати для структурованих рідин (Рис. 2.5-2.7) по повних реологічних кривих течії (Рис. 2.5) [330]:

$$G = (\eta_0 - \eta_m) / \eta_0, \quad (2.7)$$

де  $\eta_0$  – умовно постійна в'язкість практично незруйнованої структури;  $\eta_m$  – найменша гранична в'язкість практично зруйнованої структури.

Для маломіцних структур будемо мати аналогічні вирази:

$$G = (\eta_0^* - \eta_m) / \eta_0^*, \quad (2.8)$$

де  $\eta_0^*$  – найбільша пластична (шведівська) в'язкість.

За параметр стійкості можна прийняти величину [330]:

$$S_t = 1/U_r \quad (2.9)$$

Тоді енергію міжчастинкових зв'язків і параметр стійкості можна визначати по формулах:

$$U_r = (\eta_0 - \eta_m) P_{k1} / 2\eta_0, \text{ або } U_r = (\eta_0^* - \eta_m) P_{k1}' / 2\eta_0^* \quad (2.10)$$

$$S_t = 2\eta_0 (\eta_0 - \eta_m) P_{k1}, \text{ або } S_t = 2\eta_0^* (\eta_0^* - \eta_m) P_{k1}' \quad (2.11)$$

### 2.2.6. Визначення реологічних параметрів пелоїдів і їх компонентів

Реологічні параметри пелоїдів і силікатних (глинистих) суспензій визначали на ротаційному віскозиметрі з коаксіальними гладкими циліндрами. Використовували системи циліндрів S1, S2 і S3. Переважно використали систему циліндрів S2 з радіальним зазором 1,13 мм і співвідношенням радіусів 1,06.

Зовнішній нерухомий циліндр є вимірювальною місткістю, в яку вміщувалася проба суспензії об'ємом  $30 \pm 1,5 \text{ см}^3$ .

Перед початком вимірювань проводилося калібрування приладу по касторовій олії відповідно до інструкції до приладу.

Вимірювання починали з малих значень швидкості обертання ротора (швидкості зсуву), прочитуючи свідчення з шкали вимірювального приладу. При кожній швидкості обертання ротора вимірювали зміни показань приладу, доти, поки вони не переставали змінюватися у часі. Звичайно для слабкотиксотропних суспензій рівновага наступала через 1-2 хв (положення стрілки на шкалі приладу залишалось незмінним). Для дилатантних структур рівновага наступала через 5-15 хв; у окремих випадках вимірювання динаміки зміни реологічних параметрів продовжували 60-90 хв, користуючись компенсаційним самописцем.

Для зняття кривих гістерезису і оцінки цього явища визначали напругу зсуву при зростаючій, а потім при зменшуваній швидкості зсуву.

Напругу зсуву визначали по формулі

$$P = z\alpha, \quad (2.12)$$

де  $P$  – напруження зсуву,  $10^{-1}$  Па;  $z$  – постійна циліндра,  $10^{-1}$  Па/поділ шкали;  $\alpha$  – значення відхилення стрілки, що відлічується на індикаторному приладі, по розподілу шкали.

Швидкість зсуву  $\dot{\epsilon}$  коректували з урахуванням частоти струму в мережі, після чого визначали динамічну в'язкість

$$\eta = P / \dot{\epsilon} \quad (2.13)$$

Похибка вимірювань становила  $\pm 3\%$ , а в спеціальних прецизійних дослідках не перевищувала  $\pm 1,5\%$ .

## РОЗДІЛ 3. НАНОСТРУКТУРНІ ЯВИЩА В ЗАССМ ЗЕМНОЇ КОРИ

### 3.1. Наноструктурні явища в залізоалюмосилікатних матеріалах земної кори і її поверхні

#### 3.1.1. Вступ

У вирішенні важливих проблем сучасних наук про властивості порід земної кори і її поверхні є принципово важливим вивчення складних наноструктурних явищ, залежних від геомеханічних, біоколоїдних і нанохімічних чинників. Такі явища і процеси систематично ще не розглядались з поглядів колоїдної і біоколоїдної нанонауки та фізико-хімічної геомеханіки [16, 20, 55, 89, 183, 334, 335]. Слід також враховувати, що близько 90% порід земної кори відносяться до тонкозернистих полімінеральних, часто наноструктурованих, дисперсних залізоалюмосилікатних систем і матеріалів (ЗАССМ). Вони представлені як щільними нано- і тонкозернистими, так і тонкодиспергованими аморфними гірничими породами, залізними оолітовими і поліметалічними рудами, пелітовими глиновміщуючими та іншими осадами водних, головним чином морських, басейнів, а також ґрунтами. Отож, дослідження таких широко вживаних в наукових і практичних цілях матеріалів в межах поставлених завдань, особливо маловивчених біоколоїдних і геомеханічних процесів в ЗАССМ за участі мікроорганізмів та наноструктур, є актуальним. Тому такі проблеми розглядаються в даній роботі з використанням різних фізико-хімічних методів і реології висококонцентрованих в'язких дисперсних систем. При цьому головна увага приділялась розкриттю механізмів наноструктурно-нанохімічних явищ в ЗАССМ за участю біогеоценозів та аналізу їх впливу на геомеханічні критичні явища, що супроводжують механодисперсні деформації в ЗАССМ земної поверхні.

### **3.1.2. Аналіз наноструктурних явищ в ЗАССМ земної поверхні, які супроводжуються геомеханічними, нанохімічними і біоколоїдними процесами**

#### **3.1.2.1. Геомеханічні і нанохімічні процеси**

Завдяки досягненням фізико-хімічної механіки як розділу колоїдної хімії, геологічні і геохімічні напрями розвитку досліджень у галузі механічних, мікробіологічних і нанохімічних міжфазних контактних взаємодій у природних і техногенних матеріалах було нещодавно визначено як фізико-хімічну геомеханіку гірських порід і дисперсних матеріалів (ФХГМ) [89, 106, 108, 335]. Цей самостійний розділ колоїдної науки аналізує геологічні та геохімічні структурні і наноструктурні чинники, встановлюючи передусім вплив механічних, фізико-хімічних, колоїдно-хімічних, біоколоїдних та нанохімічних процесів в контактній межі наночастинок або їх агрегатів на геомеханохімічні властивості твердих тіл земної кори в цілому.

Найбільшим досягненням у період становлення ФХГМ слід вважати розвиток фундаментальних досліджень щодо впливу води на геомеханохімічні властивості, дисперсну структуру і диспергування гірських порід [8, 89, 106, 108, 306, 336, 337]. Хоча уявлення про виняткову роль води в природних процесах сформувалися ще в давнину, на її геологічну роль звернули увагу лише в кінці ХХ ст., розглядаючи її з двох точок зору – хімічної (геохімія) і механічної (механіка гірських порід) [8, 335]. Умовність такого розмежування очевидна. Механічні властивості гірських порід аж до кінця ХХ ст. розглядали без урахування фізико-хімічного впливу середовища (нанохімічних, колоїдних та біоколоїдних процесів), адже їх інтеграція в науку про Землю [20, 335] та досягнень інших природничих наук відбувалася поступово, в міру розвитку фундаментальних основ таких наук, пов'язаних з геомеханічними процесами в матеріалах земної кори [89].

Оскільки вода є поширеним компонентом щільних і мікродисперсних гірських порід, які, як правило, перебувають у полідисперсному нано- і мікрозернистому стані, тобто є НЗАССМ, і зазнають спільного впливу механічних

напружень і рідких середовищ, то вплив води на такі процеси є надзвичайно важливим. При цьому ані висока розчинність пороудоутворюючих мінералів, ані значні об'єми рідкого середовища не є обов'язковими для прояву механічних ефектів, зумовлених нанохімічними і наноструктурними процесами при взаємодії води з поверхнею порід [8]. Обов'язкова умова полягає в наявності розвиненої поверхні контактів між нано- і мікрозернами полімінеральної структури та пов'язаною з нею великою контактною поверхнею порід, утвореною внутрішніми мікро- і нанорозмірними межами поділу фаз різного мінералогічного складу [8, 89, 108, 306, 336, 337].

Ці принципи значно розширюють спектр геологічних і геохімічних явищ, в яких вода може бути активним компонентом диспергаційних процесів. Наприклад, до них належить багато процесів деформації і руйнування поширених у земній корі ЗАССМ, які містять незначну кількість води в міжкристалічних або міжчастинкових прошарках. При цьому ефективна концентрація води, тобто її термодинамічна активність, істотно залежить як від кількості, так і від хімічної природи розчинених у ній компонентів. Так, нещодавно з використанням уявлень нанонауки експериментально було показано [338, 339], що невелика кількість (0,05–0,1%) розчинених у воді лужних силікатних нанокластерів може на кілька порядків збільшити диспергувальну активність води щодо гірських матеріалів різної природи, зокрема алюмо- і залізооксидносилікатних, внаслідок впливу як механічних зовнішніх напружень, так і самодиспергування (внутрішні напруження).

В основу механохімічного і нанохімічного самодиспергування гірських порід за участю води, як головний механізм покладено механізм гідролітичного руйнування силікатних зв'язків силікатних матеріалів [338-340]:





кварцевмісних порід. Однак пізніше було показано, що реакція (3.1) та інші нанохімічні реакції за участю води відіграють істотну роль у хімічних процесах у різних гірських породах, насамперед в ЗАССМ і НЗАССМ [338, 339]. Тому одним із центральних механізмів руйнування заліzosилікатних порід за участю води і водних розчинів є механізм проникнення рідких фаз по міжзеренних наномежах. Подібний процес вважається одним із найважливіших шляхів диспергування більшості гірських порід, основу яких становлять ЗАССМ та інші мінерали [340]. Крім того, причиною, яка змушує рідину самовільно просочуватися крізь спочатку практично безпористі щільні полімінеральні гірські породи в процесах їх метаморфізму або вивітрювання, називали енергетичний вигравш у разі заміни межі зерна наноплівкою рідини. Цей загалом бездоганний з погляду термодинаміки висновок у подальшому, з розвитком нанохімії [342] і розумінням ролі наночастинок у контактних взаємодіях у дисперсних полімінеральних гірських породах, було уточнено [338, 339]. Показано, що для запуску практично будь-якого процесу механічного руйнування гірських порід необхідна хімічна взаємодія води з силікатними породами на нанорівні, зокрема реакція (3.1). Отже, на початкових стадіях процес механічного диспергування гірських порід починається з розглянутого вище гідролітичного руйнування силікоксанових зв'язків і утворення принаймні нанотріщин, згідно з рівнянням (3.2). Далі, відповідно до умови Гіббса–Сміта [8, 340] міжзеренні межі між кристалами А і В заміщуються рідиною С:

$$\sigma_{AB} > \sigma_{AC} + \sigma_{BC} \quad (3.3)$$

При цьому енергія межі зерна виявляється більшою від суми поверхневих енергій на межі кристалів з рідкою фазою (у нашому випадку з водою або водними розчинами). В результаті на суміжних площинах відбувається процес реконструкції поверхні за допомогою хімічних реакцій, наданих в загальному вигляді в [23, 89], а зростаючі при цьому фасетки (грані), впираючись у сусідні зерна, кристалізаційним тиском розривають матеріал на межі зерен. При цьому тріщина на межі зерен розширюється за стрибкоподібним нанохімічним механізмом [23, 346], і якщо середнє число проникних меж перевищує 1/3, то процес триває безперервно і описується лінійно-параболічним рівнянням:

$$AL + BL^2 = t, \quad (3.4)$$

де  $t$  – час, за який фронт проникнення рідких прошарків віддалиться від джерела рідини на відстань  $L$  вглиб полікристалічної породи [340, 340]. Лінійна частина рівняння (3.4) визначається кінетикою зростання кристалізаційного тиску  $P_{кр}$ :

$$A = \delta RT / D_{ТР} C_0 P_{кр} \omega, \quad (3.5)$$

де  $\delta$  – середній розмір зерна;  $R$  – газова стала;  $T$  – температура;  $D_{ТР}$  – коефіцієнт дифузії речовини зерна в рідині;  $C_0$  – концентрація рідини в мольних частках;  $\omega$  – молярний об'єм.

Параболічна частина рівняння (3.4) визначається лімітуючим процесом в'язкої течії рідини в проміжку зерен породи, товщина якого зазвичай становить 10–100 нм.

Застосування рівняння Пуазейля дає для величини  $B$  у рівнянні (3.4) такий вираз [20]:

$$B = 12\eta / \delta P_{кр} \quad (3.6)$$

де  $\eta$  – в'язкість рідини.

Причому величину  $1/B$  розглядають як ефективний (умовний) коефіцієнт дифузії. Оцінки  $1/B$ , які узгоджуються з експериментом, дають значення на рівні  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, що на багато порядків перевищує коефіцієнт дифузії в твердих тілах, унаслідок в'язкої течії рідини по нанотріщинах відповідно до законів фізико-хімічної геомеханіки і нанохімії [20, 345]. В той же час швидкість диспергування зростає синергетично в залежності від розміру зерен ( $\delta$ ). Тобто рівняння (3.6) вказує на реальне існування явища синергізму.

У геологічному і технологічному аспектах встановлене явище, яке належить до сфери інтересів фізико-хімічної механіки і геомеханіки, виявилось важливим не лише для розвитку геомеханіки, а й для екобезпеки процесів видобутку нафти, природного і сланцевого газу. Дійсно, при видобутку нафтопродуктів просочування закачаної рідини з глибин у кілька кілометрів до поверхні Землі, навіть через щільні породи, виявляється реально можливим. Так, в роботі [23] було показано, що в пористих дисперсних матеріалах такий процес може відбуватися на

багато порядків швидше, ніж у щільних породах, але механізм такого явища не було сформульовано і пов'язано із синергетичним процесом.

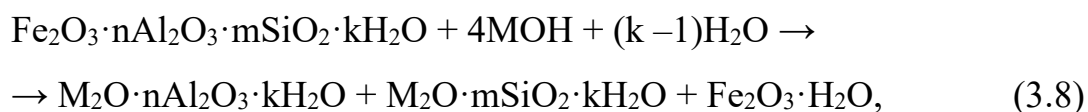
Крім розглянутих процесів руйнування ЗАССМ під дією води і процесів проникнення рідких фаз по міжзеренних наномежах можливе квазісамовільне (нанохімічне) диспергування щільних гірських порід під впливом води і водних розчинів [343, 346], а також набагато інтенсивніше природне і техногенне диспергування пористих матеріалів у різних поверхнево-активних середовищах [23, 337, 342]. Аналіз цього механізму з точки зору нанохімічного диспергування і фізико-хімічної геомеханіки і наступних наноструктурних явищ показав, що для полідисперсних пористих залізоалюмосилікатних і алюмосилікатних порід при додаванні або накладанні зовнішнього механічного навантаження, а також наявності слаболужних значень рН водних розчинів процес диспергування, який також є синергетичним, може повністю закінчуватися через кілька годин, тобто прискорюватися вже на багато порядків. При цьому його кінетика підпорядковується рівнянню [23]:

$$(S - S_0)^2 = kt, \quad (3.7)$$

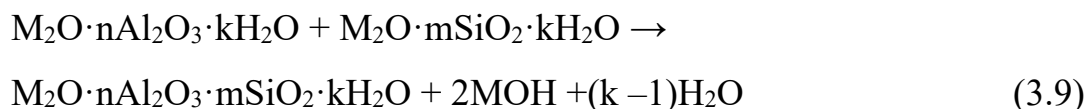
де  $S_0$  – початкова питома поверхня пористого тіла.

Таким чином, процеси за рівняннями (3.3) – (3.7) є суто фізичними. В той же час при обґрунтуванні впливу води на диспергування гірських порід за рівнянням (3.4) мова йде про кристалізаційний тиск в нанопорах, який може бути створений тільки за рахунок нанохімічних реакцій утворення поверхневої мінеральної нанофази. Як вже вказувалось, такі реакції тільки в загальному вигляді надано в [89, 306]. Тому, використовуючи уявлення, надані в роботах [89, 306], далі розглянуто більш конкретний механізм кристалізаційного тиску в нанопорах завдяки нанохімічним реакціям утворення мінеральних залізоалюмосилікатних, алюмосилікатних і силікатних нанофаз, які розклинюють нанотріщини в умовах синергетичних явищ.

Так, нанохімічні процеси, поряд з реакцією (3.1), можуть відбуватися в нанотріщинах з розмірами 10–100 нм відповідно до модифікованих рівнянь (3.8) і (3.9) [23, 342]:

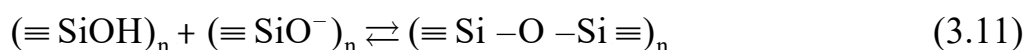
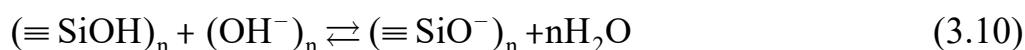


а продукти реакції (3.8) далі реагують за схемою:



Далі вони разом із  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  приймають участь у наноструктурних контактних явищах.

Утворені за реакціями (3.8) і (3.9) продукти мають більший об'єм, ніж вихідний продукт, який бере участь у реакції (3.8). Тому кристалізаційний тиск, що виникає при цьому, розриває (хімічно розклинює) тріщину, чому симбатно сприяє зовнішнє механічне навантаження. Вода, яка надходить у розширене до мікрометрів устя тріщини, гідролітично руйнує продукт реакції (3.9) з вивільненням лугу, який дифундує у вигляді розчину в новостворену вторинну нанотріщину. Таким чином процес самодиспергування продовжується і прискорюється, що співпадає з висновками [343, 345]. 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 години. Цьому також сприяють інші нанохімічні взаємодії в силікатних структурах, наприклад кварцеподібних, які доповнюють взаємодії (3.1), (3.8) і (3.9) і характеризуються реакціями [342]:



Ці реакції, разом з  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (реакція (3.8)), дають початок наноструктурним явищам перетворення виникаючих тонких дисперсій внаслідок коагуляційно-

конденсаційних процесів в зонах контакту мікрочастинок дисперсій. Механізм цього процесу розглядається далі.

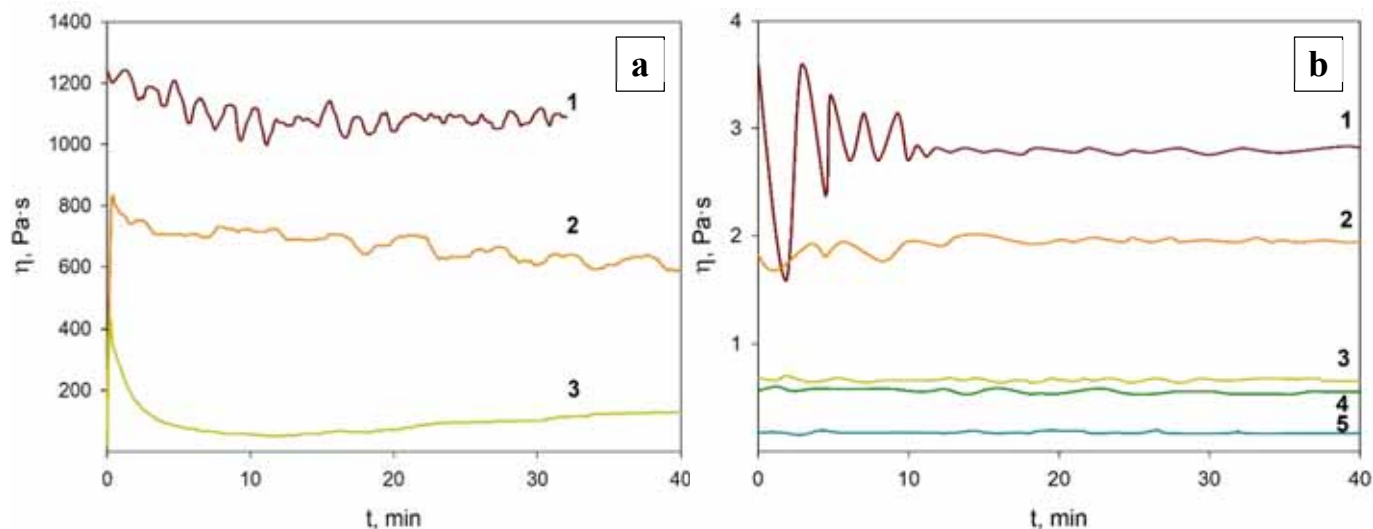


Рис. 3.1. Кінетика течії дисперсій

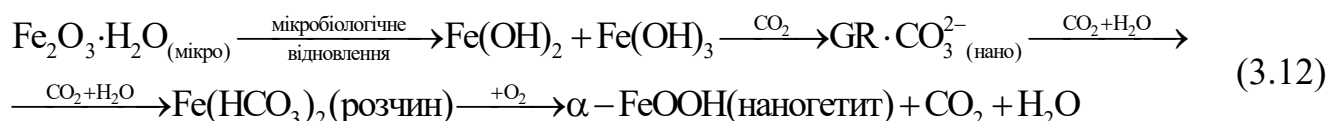
- (a) – за швидкості зсуву  $2,453 \text{ c}^{-1}$ : 1` – поліакрилатного гелю при  $W_{\text{H}_2\text{O}} = 90\%$ ; 2` – поліакрилатного гелю з додаванням 10% кварцового піску ( $d < 63 \text{ мкм}$ ) при  $W_{\text{H}_2\text{O}} = 88\%$ ; 3` – кварцового піску при  $W_{\text{H}_2\text{O}} = 26\%$
- (b) – залізоалюмосилікатної породи ( $W_{\text{H}_2\text{O}}=50\%$ ), що супроводжується перебігом реакцій (3.8) і (3.9), за швидкостей зсуву ( $\text{c}^{-1}$ ): 1 – 1,0; 2 – 1,8; 3 – 3,0; 4 – 27,0; 5 – 81,0

Так, нанохімічна реакція (3.11) є реакцією полімеризації і приводить до утворення полісилікатних нанокластерів на поверхні тріщини або на зовнішній поверхні мікрочастинок дисперсії, а вивільнені гідроксильні іони беруть участь у реакції (3.8) або (3.10), або разом з  $\text{FeOOH}$  – у формуванні нових фаз. Отже, реакції (3.10) і (3.11) не тільки доповнюють реакцію (3.1), а й є проміжними у процесах (3.8) і (3.9) трансформації ЗАССМ і НЗАССМ, а колоїдно-хімічні міжфазні взаємодії, які відбуваються на нанорівні на твердій поверхні виникаючих мікрочастинок силікатної породи, супроводжуються нанохімічними перетвореннями і наноструктурними явищами в контактних зонах частинок з наступним формуванням нових коагуляційно-конденсаційних структур. Процес відбувається стрибкоподібно [346], що було показано експериментально на модельній системі залізоалюмосилікат–лужний компонент [347]. Наведені на

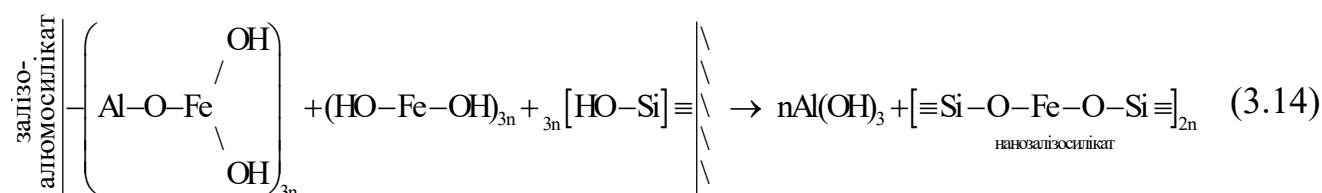
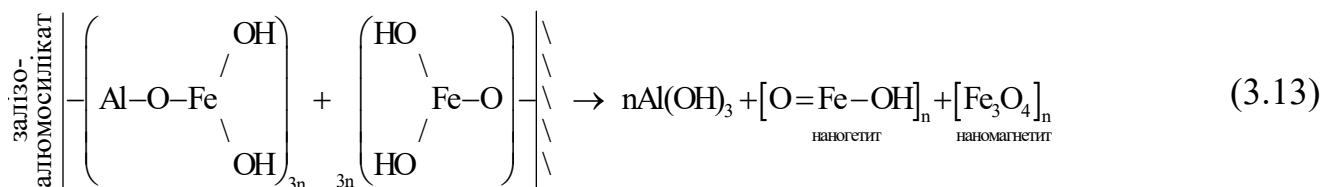
Рис. 3.1a і 3.1b результати свідчать, підтверджені також для іншого зразка (Рис.6.6), що стрибкоподібний процес найінтенсивніше відбувається в умовах низької рухливості пористої дисперсної породи, тоді як з підвищенням швидкості пластичної течії стрибкоподібний процес поступово зникає, що свідчить про частковий розрив контактів в міжфазних зонах з наступним переформатуванням системи і початком її перебудови. Механізм цього процесу, який безперечно є синергетичним, потребує ще додаткових досліджень і висновків.

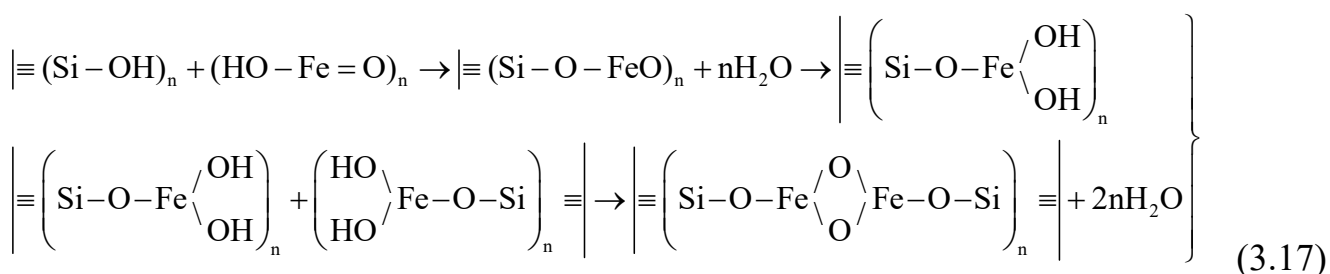
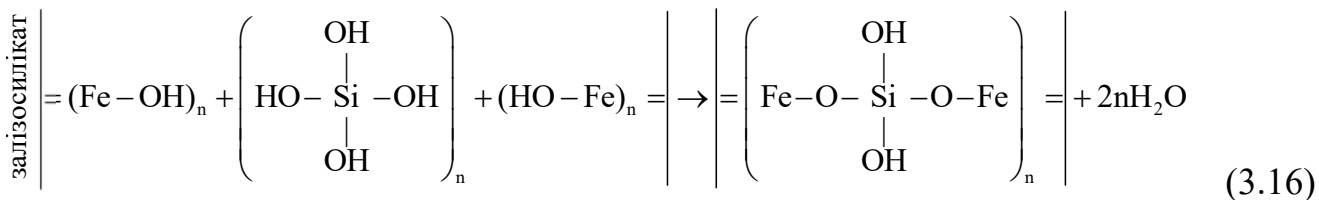
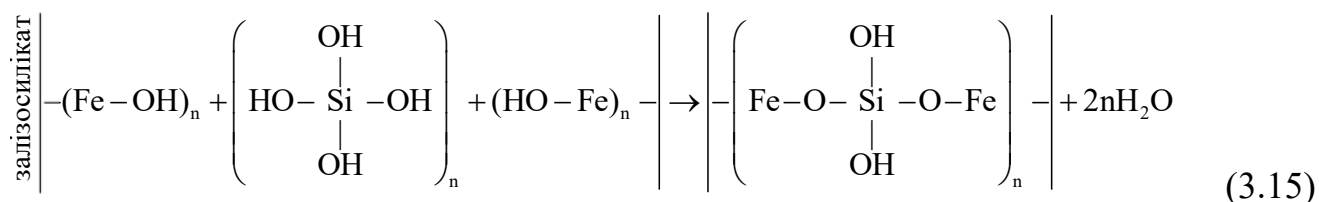
### 3.1.2.2. Біолоїдні процеси

Міжфазні надохімічні взаємодії на контактній поверхні силікатних і залізоалюмосилікатних мінералів, яким відповідають головні надохімічні процеси (3.1), (3.8)–(3.11), в залізоалюмосилікатних мінералах, мають й додаткові більш складні особливості, встановлені після додаткового аналізу даних наведених в [17, 220, 306]. Наведені моделі (3.12)–(3.17) міжфазних контактних взаємодій поверхонь залізоалюмосилікатних мінералів у складі залізоалюмосилікатних (залізоглинистих) рудних осадових матеріалів дозволяють детальніше оцінити нанокластерні біолоїдні механізми таких взаємодій. Так, за участі мікроорганізмів ферит, утворений по реакціям (3.8) і (3.9), реагує згідно відомої схеми:



Далі в контактних зонах мікрочастинок йдуть наступні фазові взаємодії:





де (...)n – нанокластер.

Як бачимо з моделей (3.13)–(3.17), 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  $\text{Fe}^{3+}$  міжфазні взаємодії міцніші, ніж за участю  $\text{Fe}^{2+}$ , оскільки в останньому випадку, характерному для моделей (3.14) і (3.15), можливе мікробіологічне окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  і розрив міжфазних зв'язків  $-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-$  з утворенням гетиту згідно з моделлю (3.12). Таким чином, біоколоїдний механізм відрізняється від раніше розглянутого неорганічного механізму (3.11) проміжним утворенням GR (Green Rust).

Аналіз багатоступеневого процесу (3.17) участі гетиту в контактних взаємодіях дисперсних фаз по неорганічному і біоколоїдному механізмам показує, що цей процес за швидкістю перебігу не поступається (Рис. 3.1) одноступеневим взаємодіям згідно з модельними схемами (3.13) і (3.16), а в деяких випадках й значно прискорюється.

Крім розглянутих механізмів реалізації ефекту Ребіндера в земній корі, за певних умов (незначні швидкості деформації) можливе пластифікування (повзучість) заліzosилікатних гірських порід [341]. Повзучість може відбуватися за двома напрямками. По-перше, під дією ПАР швидкість повзучості може збільшуватися на кілька порядків, що визначається зростанням структурного фактору ( $\gamma$ ) в рівнянні (3.2). По-друге, якщо виконується умова Гіббса–Сміта (3.3), то можлива реалізація специфічного і ефективного механізму, за яким механічно напружені ділянки, що мають надлишковий хімічний потенціал, розчиняються за рівняннями (3.8)-(3.17), а розчинена, або хімічно перетворена в нанокластери речовина, осідає на інших напружених ділянках. Теоретичні та експериментальні фізичні дослідження цього процесу показали, що швидкість повзучості в умовах перекристалізації описується модифікованим рівнянням [341, 343]:

$$v = D_{\text{ТЖ}} \omega P c_0 \delta / RT d^2, \quad (3.18)$$

де  $d$  – середній розмір зерна в полікристалі.

Отримані результати дозволили використовувати методи фізико-хімічної геомеханіки і біоколоїдної хімії в аналізі рудогенних і технологічних процесів за участю гірських порід. Основною метою фізико-хімічної геомеханіки рудогенезу слід вважати встановлення закономірностей і механізмів послідовних змін структурно-механічних властивостей гірських порід в умовах перебігу складних поліхронних рудогенних процесів залежно від типу поверхневих контактних взаємодій на межі поділу фаз (міжфазних взаємодій), хімічного складу і структури полімінерального рудного матеріалу, температури і характеру напруженого стану, а також присутності мікроорганізмів [8]. При цьому з погляду фізико-хімічної геомеханіки найцікавішими є численні природні і техногенні ЗАССМ і НЗАССМ, в яких поверхневі фізико-хімічні та хімічні процеси і взаємодії, що визначають їх ліофільність/ліофобність, відіграють основну роль. До таких процесів і взаємодій, які супроводжуються структурними явищами, належать нанохімічні, мікробіологічні, реологічні, механічні, механохімічні, адсорбційні, контактні адгезійно-когезійні процеси і поверхневі міжфазні взаємодії. Розвиток цього



наукового напрямку в останні роки не лише сприяв точнішому розумінню механізмів рудогенезу в твердих, осадових і пористих гірських породах і дисперсних матеріалах. Він зумовив розвиток відповідних ефективних технологій трансформацій дисперсій, переробки і використання в великомасштабних виробничих процесах, а також розвитку уявлень про структурні механізми критичних явищ (повзучості, землетрусів тощо).

Найбільшого розвитку в цьому напрямі набули дослідження біоколоїдних, мікробіологічних і біохімічних процесів, основаних на використанні явища вибіркової гетерокоагуляції мінеральних речовин з мікроорганізмами, висвітлені в роботах [8, 17], а також в процесах перекристалізації океанічних конкрецій [339]. Подальший розвиток цих напрямів дав змогу оцінити взаємозв'язок мікробіологічних, фізико-механічних і нанохімічних особливостей процесів самодиспергування як щільних, так і подрібнених або пористих гірських порід і похідних від них пелітових осадів, пелоїдів та подальшого їх структурного ущільнення в певних умовах [16, 17, 20]. Ці процеси, які розглядаються в наступних розділах, істотно залежать у випадку пелітових осадів і пелоїдів від життєдіяльності мікроорганізмів і продуктів їх метаболізму [16,17]. Утворені, згідно з уявленнями біогеохімії, при селективній взаємодії мікроорганізмів з мінеральними частинками біогеоценози, або біокосні агрегати, трансформуються в ооліти, які є основою осадових рудних родовищ і пелоїдів [8].

Таблиця 3.1

Фізико-хімічні показники морських пелагічних осадів за вологості 46%

Показник	Витримка, діб				
	0	10	30	60	100
рН 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
IgКУО	4,6	4,6	4,7	5,1	5,7

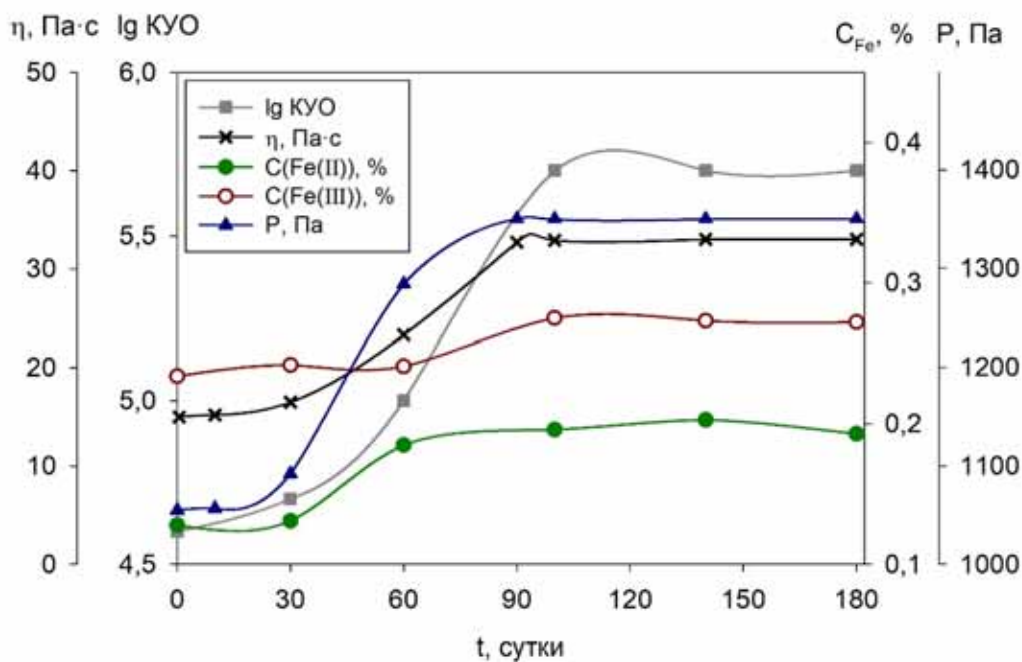
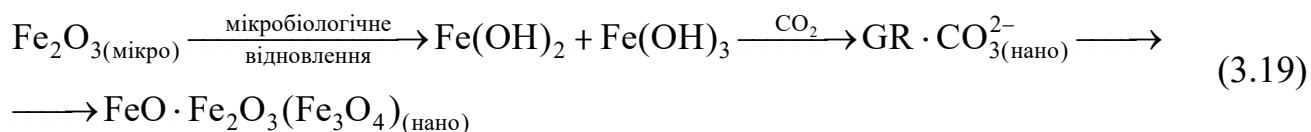


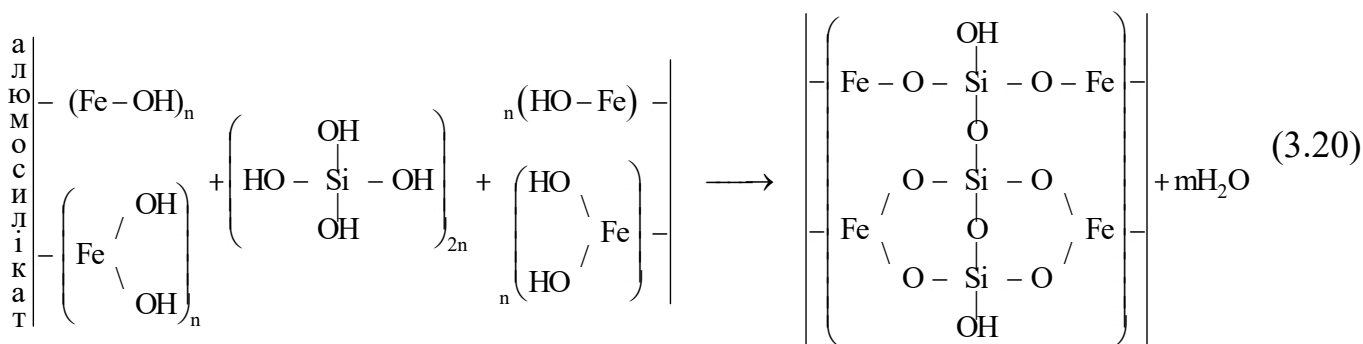
Рис. 3.2. Залежності в'язкості ( $\eta$ ), напруги зсуву ( $P$ ), концентрації ( $C$ , %)  $\text{Fe}^{2+}$  ( $C(\text{FeII})$ ) і  $\text{Fe}^{3+}$  ( $C(\text{FeIII})$ ) та кількості колонієутворюючих організмів ( $\lg\text{KYO}$ ) у чорноморських наноструктурованих пелагічних осадах, відібраних з глибини 1800 м, від часу їх витримки за вологості 46%

Однак, як було показано в роботах [17, 20], під дією ПАР – продуктів метаболізму мікроорганізмів, можливі подальші вторинні диспергаційні процеси мінеральних частинок у складі біогеоценозів відповідно до встановлених законів фізико-хімічної геомеханіки. На Рис. 3.2 і в Табл. 3.1 наведено дані, які підтверджують сумарний вплив мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп, кількість яких сягає 10 [17], на змінення фізико-хімічних властивостей пелітових осадів Чорного моря. Ці дані свідчать, з одного боку, про здатність пелітових осадів і пелоїдів відновлювати свою медико-біологічну активність у разі збільшення кількості колонієутворюючих організмів ( $\lg\text{KYO}$ ). З другого боку, зі зростанням часу витримки пелоїдів підвищуються значення ефективної в'язкості і відповідної напруги зсуву. Це зростання корелює зі зростанням кількості в пелоїді двовалентного заліза (II), яке утворюється внаслідок життєдіяльності залізовідновних бактерій біогеоценозу (Рис. 3.2), а також корелює зі зростанням кількості наночастинок і зменшенням кількості мікрочастинок (Табл. 3.1). Такі дані

свідчать про те, що життєдіяльність мікроорганізмів у складі біокосних агрегатів приводить до активізації синергетичного диспергування мінеральної частини пелоїдів згідно з механізмами (3.1), (3.8)–(3.11), а по завершенні процесу активації пелоїдів після 90–100 діб – до вторинного ущільнення пелагічних осадів за рахунок повторного зростання кількості  $\text{Fe}^{3+}$  у складі швидкорозкладаємих GR згідно з моделями (3.12)–(3.17), причому оптимальне співвідношення  $\text{FeO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$  наближається до 1:1. Це співвідношення відповідає утворенню магнетиту, механічні характеристики якого найвищі серед оксидів заліза різної структури. Звідси виходить, що завдяки біоколоїдним процесам контактні наноплівки в дисперсній структурі найбільш міцні при витримці осадів (Рис. 3.2, Табл. 3.1) у вивченому інтервалі 60-180 діб (утворення наноструктур магнетитового типу). Це дозволяє відому схему (3.12) представити для біоколоїдного процесу у наступному вигляді:



Реакції (3.15) – (3.17) трансформуються при цьому наступним чином:



Зрозуміло, що структури утворені за схемами (3.19) та (3.20), будуть найбільш міцно зв'язувати агрегати ЗАССМ, алюмосилікатних і силікатних мінералів у водних дисперсіях, що чітко підтверджується значеннями зростаючих в'язкості та напруги зсуву.



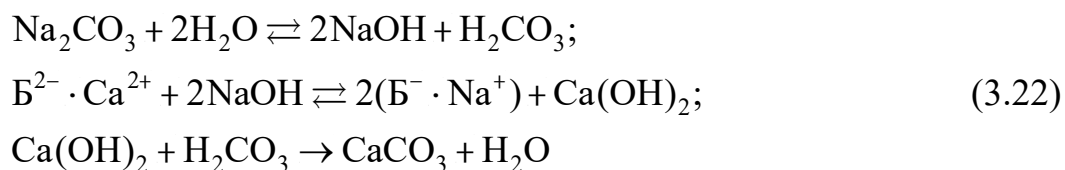
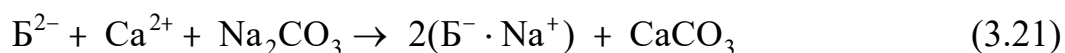
Рис. 3.3. Загальна схема трансформації гірських порід. Мікрофотографії нанозернистої гірської породи (а); донних осадів подрібнених гірських порід (б); пелітових органоглинисто-залізооксидносилікатних осадів і пелоїдів (в); пелітових осадів з карбонатним залишком *Foraminifera* (г)

Отже, поряд з фізико-хімічними і нанохімічними процесами в дисперсних залізоалюмосилікатних осадах і пелоїдах під дією поверхнево-активних речовин – метаболітів мікроорганізмів активуються біоколоїдні взаємодії, що впливає на утворення нанодисперсно-структурованих органоглинисто-карбонатних продуктів, які збагачують донні пелагічні осади і пелоїди органічними речовинами, глинами, оксидами заліза і кальцитом [16]. Як наслідок, похідні щільні гірські породи трансформуються в концентровані мазеподібні водонепроникні композиції

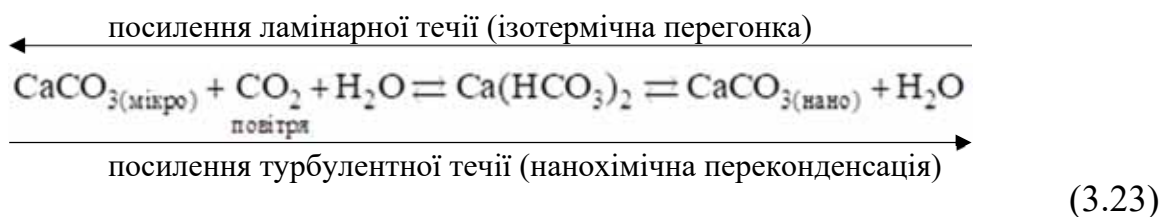
донних осадів, переважно в морях і океанах. Такі композиції, структуровані нано- і мікрочастинками оксидів заліза, глини, карбонатів і органічних речовин в результаті реалізації схем (3.12)–(3.17) та (3.19)–(3.20), утворюють міцні коагуляційно-кристалізаційні контактні нанофазові зв'язки. Загальну схему трансформації гірських порід наведено на Рис. 3.3, а реологічну поведінку виникаючих пелітових осадів розглянуто далі з врахуванням [306].

### 3.1.2.3. Аналіз наноструктурних явищ в ЗАССМ і НЗАССМ, пов'язаних з реологічними процесами

Згідно наведених в [306] даних, найбільший вплив на реологічні властивості наноструктурованих ЗАССМ і НЗАССМ мають глинисті мінерали, особливо монтморилоніт, який входить до складу бентонітових глини [220]. Вони частково самодиспергуються у водних суспензіях до наночастинок. Поведінка останніх не корелює з водовмістом дисперсій, але має суттєву залежність від процесів наноструктурування, пов'язаних з нанохімічними властивостями і хімічною будовою монтморилонітових наночастинок. Так, згідно [220], суспензії кальцієвого бентоніту при водовмісті 50% характеризуються так званою гіпераномальною зміною в'язкості, а при водовмісті 75% ефект гіпераномалії в'язкості вже відсутній; в той же час після нанохімічної обробки глини з утворенням натрієвого бентоніту, ефект гіпераномалії в'язкості знов має місце вже при вологості суспензії 90%. Його поява пояснюється збільшенням кількості менших за розміром наночастинок Намонтморилоніту, у складі бентоніту (Б) за рахунок нанохімічного процесу [17]:



В природних бентонітах практично завжди присутній кальцит. Тому можливий інший процес утворення наночастинок  $\text{CaCO}_3$  паралельно з наночастинками Na-монтморилоніту за участі  $\text{CO}_2$  повітря [17]:



Пряма реакція (3.23) нанохімічної переконденсації має місце при високих турбулентних швидкостях перемішування суспензій бентоніту (високих швидкостях зсуву в реовіскозиметрі), а зворотна – при низьких швидкостях перемішування (ламінарна течія) [17].

Таким чином, 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.

Виходячи з викладених міркувань і графічних даних для кривих навантаження-розвантаження пружно-пластичних матеріалів [306], до яких автори роботи [220] відносять і бентонітові суспензії в умовах прояву в них ефекту гіпераномалії в'язкості, Рис. 13.11 з роботи [306] може бути представлений в координатах в'язкість ( $\eta$ ) – напруга зсуву ( $P$ ) у вигляді, наданому на Рис. 3.4.

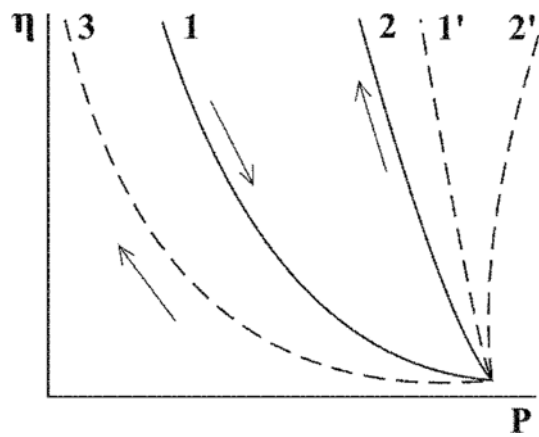


Рис. 3.4. Криві навантаження і розвантаження (1, 1' і 2, 2' – відповідно) в умовах пластичної течії пружно-пластичного матеріалу [306]; 3 – крива розвантаження в умовах початку дії ефекту гіпераномалії в'язкості [220]

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, але не достатньо пояснено, численними реограмами для різних типів глин, пелітових осадов і пелоїдів, наведеними в [17, 55, 89, 306]. 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 [17], 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:  $W_{1-3} > W_{1-2} > W_{1'-2'}$ . Так, з Рис. 13.4, наведеному в [306], виходить, що при вологості суспензії чорноморського пелагічного осаду 65% залежність  $\eta - P$  характеризується гіпераномалією в'язкості в інтервалі високих швидкостей зсуву ( $P = 500-2300$  Па), а при відносно низьких швидкостях зсуву ( $P = 50-500$  Па) – ультрааномалією в'язкості, тобто проходить в перехідному режимі, що не було відмічено в [306] (Рис. 13.4а). При більш високій вологості – 77% [306] (Рис. 13.4б) течія суспензії характеризується тільки ефектом гіпераномалії в'язкості. В той же час реограма НЗАССМ, наведена в [17], показує, що гіпераномалія в'язкості характерна для НЗАССМ з високим вмістом заліза у складі наногетиту і при

відносно низькій вологості 46%. А при відносно високій вологості – 55% ([17], Рис. 13.5) течія суспензії різновиду чорноморського пелагічного осаду (Куяльницький лиман, глибина 20 м) характеризується вже ефектом ультрааномалії в'язкості. Ці дані і численні дані, отримані пізніше для багатьох осадів, ґрунтів і пісків вказують на значну роль реологічних ефектів в протіканні критичних процесів в земній корі, але ці результати потребують ще більш прискіпливого подальшого порівняльного аналізу і систематизації.

Встановлені закономірності наноструктурних явищ в щільних і дисперсних матеріалах земної кори дозволили також розробити й здійснити цілий ряд способів направленою керування структурою ЗАССМ і НЗАССМ, оснований на досягненнях фізико-хімічної геомеханіки, біолоїдної хімії і на закономірностях нанохімічних контактних міжфазних взаємодій [306]. Так, наприклад, згідно уявлень колоїдно-хімічного матеріалознавства обґрунтовано методи керування фізико-механічними властивостями бар'єрних структур, ґрунтів і гірських порід [348] за допомогою різних активних середовищ природного і техногенного походження [8, 23, 342].

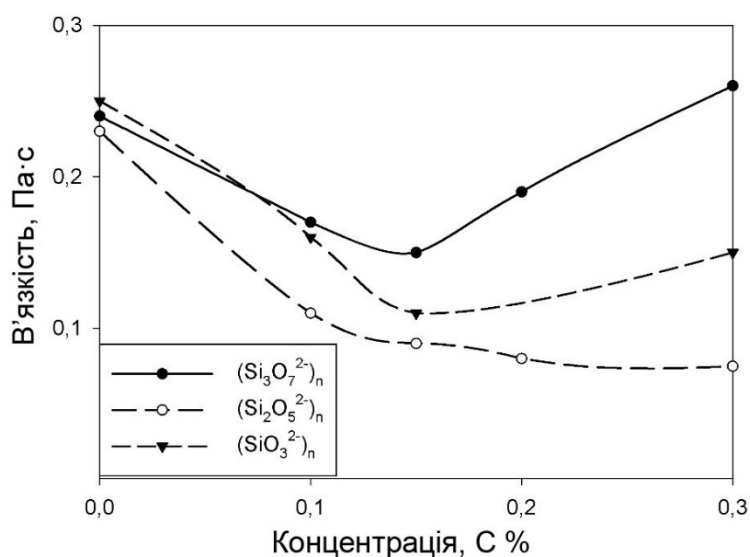


Рис. 3.5. Вплив хімічної будови контактних силікатних нанокластерів на в'язкість 50%-ї водної суспензії подрібненої залізоалюмосилікатної глинистої породи залежно від концентрації (C) аніонних неорганічних нанокластерів різного хімічного складу



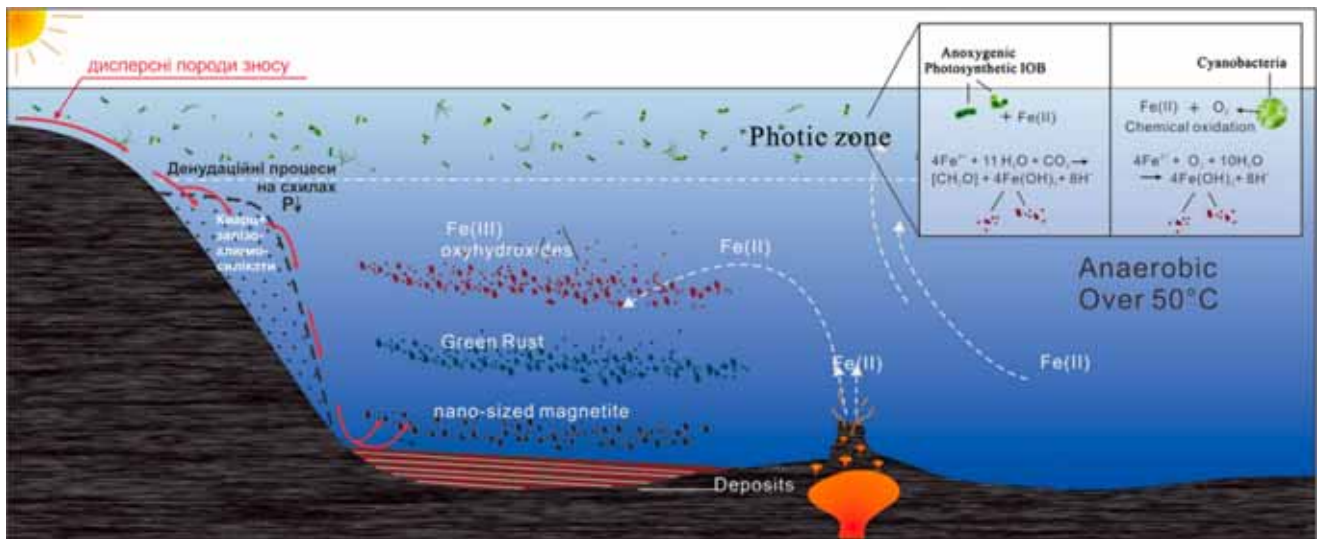


Рис. 3.6. Модель перетворення сполук заліза в архейському океані [349, 350] і постійні до тепер процеси денудації материкових схилів за рахунок сповзання з них осадів під дією гравітаційної сили тиску ( $P$ ) зростаючої маси дисперсної суміші кварцу і залізоалюмосилікатів

Як приклад на Рис. 3.5 наведено результати дослідження впливу поверхнево-активних неорганічних наноструктурованих середовищ на реологічні властивості подрібненої глинистої породи, обробленої мікроорганізмами для утворення органічних ПАР. Розроблену технологію використано для зниження здатності до просочування мінералізованої води крізь дно водойми. Ці результати практично мало відрізняються від інших аналогічних даних [306, 348]. Отримані дані також дають можливість попередньо розглянути процеси денудації материкових схилів морів і океанів за допомогою біогео- і нанозмін пружно-пластичних властивостей підводних осадів, розташованих на схилах, і можливість попередження в них критичних явищ [16, 20, 23, 89, 106, 108, 306, 334, 335, 337-344, 346, 348]. Ці результати добре збігаються з висновками, отриманими останнім часом іншими авторами [349, 350]. Дані останніх, представлені на Рис. 3.6, доповнені процесами денудації материкових схилів, які йдуть і дотепер під дією зростаючої ваги верхніх шарів пружно-пластичного матеріалу з порід зносу, складених головним чином з дисперсних кварцу і залізоалюмосилікатів. Останні при досягненні тиску  $P > P_{кр}$

сповзають, викликаючи критичні явища, за законами ФХГМ, згідно попередніх механізмів, частково наданих в [306].

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 твердих речовин рідкої фази на інші напружені ділянки поверхні; розкрити основні глобальні принципи фізико-механічного і нанохімічного регулювання структурних властивостей дисперсно-пористих осадів в природних і техногенних умовах з метою попередження в них критичних явищ; накреслити подальші шляхи розвитку зазначених фундаментальних проблем із застосуванням отриманих закономірностей у геологічних науках, колоїдній і біоколоїдній хімії з метою створення сучасних технологічних процесів для використання в екобіотехнологіях захисту навколишнього середовища, рудовидобувній, металургійній, нафтогазовидобувній, керамічній, будівельній та інших галузях промисловості, у сільському господарстві та у медицині для розроблення нових методик реабілітації і курортного лікування хворих, профілактики гемофілії, створення ранозагоювальних, опіколікувальних і лікувально-косметичних засобів тощо (Рис. 3.7).



Рис. 3.7. Сфери застосування залізоалюмосилікатних матеріалів

## **3.2. Наноструктурні, біоколоїдні і фізико-хімічні чинники критичних явищ в залізоалюмосилікатних водних дисперсіях**

### **3.2.1. Вступ**

Останнім часом активно досліджуються геомеханохімічні, нанохімічні, біоколоїдні та інші фізико-хімічні чинники наноструктурних трансформацій різного рівня залізоалюмосилікатних та полімінеральних утворень (Рис. 3.8), складених із залізооксидноалюмосилікатних щільних або нанокристалічних дисперсних гірських порід з домішками різних залізооксидно-гідроксидних та органічних сполук, карбонатів, фосфатів тощо [16, 20, 89, 55, 183, 334, 335]. Такі утворення на основі наноструктурованих залізоалюмосилікатних систем і матеріалів, або скорочено НЗАССМ, мають особливості, характерні тільки для них. Так, наприклад, було встановлено, що в контактній організації мікрочастинок НЗАССМ вирішальну роль відіграють проміжні ланцюгові фазові зв'язки на рівні  $>10^3-10^4$  з багатьох наночастинок, за допомогою яких окремі колоїдні та мікрочастинки об'єднуються в агрегати, або роз'єднуються в залежності від швидкості ламінарної чи турбулентної течії дисперсій і відповідають за міцність та реологічні властивості полімінеральної макроструктури [7, 17, 306]. При геомеханічному напруженні, або в умовах пластичної течії таких структур можна досягти стану, коли окремі агрегати з нано- мікро- та макрочастинок полімінеральної субстанції від'єднуються одні від одних. Відповідно в таких умовах під дією великого зовнішнього зусилля можливе повне порушення структури НЗАССМ і нерегульована масова течія дисперсій частіше з невеликою швидкістю [405] або значно рідше, але у великих масштабах – з наростаючою швидкістю, тобто в умовах прояву критичних явищ. Останні мають місце як в природних, так і в техногенних НЗАССМ [335]. Однак механізми таких головним чином нанохімічних і біоколоїдних перетворень (Рис. 3.8), відокремлення та вторинного структурування нанофазових контактів, частково розвинутих для озерних та океанічних пелагічних осадів і пелоїдів [17, 89, 306, 334, 335], ще не мають належного обґрунтування для концентрованих наноструктурованих

дисперсій та інших осадів і ґрунтів в умовах критичних процесів [335].

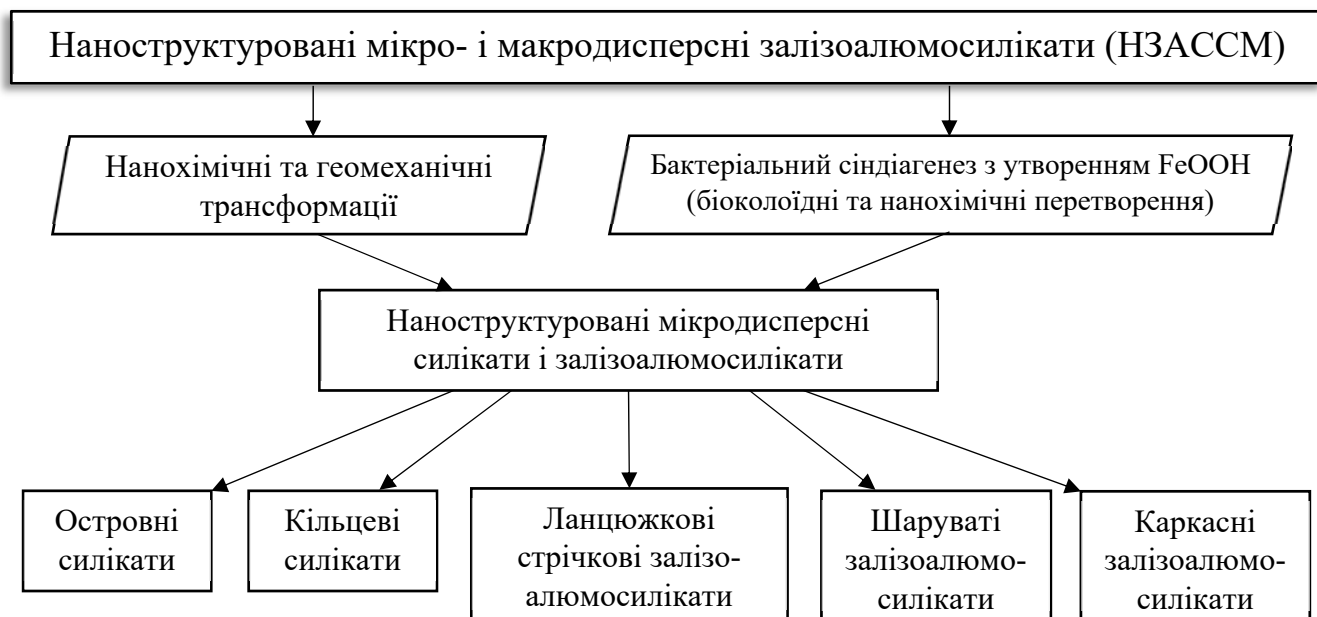


Рис. 3.8. Схема напрямку нанохімічних, геомеханічних та біоколоїдних перетворень наноструктурованих залізооксидаалюмосилікатів

Таким чином, вивчення механізмів нанохімічних і біоколоїдних процесів з транспортним переносом утворень з наноструктурованих мікроагрегатів дозволяє розширити можливості створення нанокомпозитів з підвищеними механічними властивостями для попередження критичних явищ в різних осадах і ґрунтах. Особливо цікавими з цього погляду є НЗАССМ біоколоїдного походження, до яких відносяться важливі для практичного застосування глини (структури з превалюючим вмістом алюмосилікатів у порівнянні з вмістом домішок оксидів заліза, органічних речовин, карбонатів тощо), і залізні руди (структури з превалюючим вмістом оксидів заліза у порівнянні з вмістом силікатів і інших домішок). Основними структуроутворюючими домішками таких природних полімінеральних нанокомпозицій поряд з гідроксидами заліза зазвичай є сполуки кальцію у вигляді карбонатів, а також органічні речовини – продукти метаболізму мікроорганізмів [8, 16, 17]. Тому комплексним завданням роботи було в першу чергу обґрунтування механізмів нанохімічних та біоколоїдних процесів за участю нанокластерів і наночастинок різного походження, їх контактування з

мікрочастинками та вплив на широкорозповсюджені [405, 406] масові звичайні геомеханічні і більш рідкісні глобальні критичні явища і на особливості технологій їх регулювання.

### **3.2.2. Аналіз головних фізико-хімічних властивостей різних представників ЗАССМ і НЗАССМ та попереднє моделювання критичних процесів на морських схилах і ложі океану**

Основні експериментальні і модельні дані для різних ЗАССМ і НЗАССМ наведено на Рис. 3.8-3.19 і в Табл. 3.2-3.4. Згідно [16, 17, 306, 336, 348] НЗАССМ – це головним чином колоїднодисперсні мули і донні осади тощо, складені з мінеральних та органічних речовин, що пройшли суттєве перетворення внаслідок геологічних, фізико-хімічних, хімічних, біологічних та біоколоїдних процесів (Рис. 3.8). Вони являють собою однорідну тонкодисперсну пластичну масу. Тому до них можна віднести природні колоїдні та біоколоїдні утворення різного генезу, наприклад залізорудні з великою кількістю (40 – 70%) оксидів заліза і домішками алюмосилікатів (Рис. 3.9, Табл. 3.2) та глинисті мінерали з домішками оксидів заліза, а також прісноводноглинисті ґрунти, піски та солоноводні залізовмісні дисперсні відкладення. Останнім часом як головні представники НЗАССМ активно досліджуються морські мули (Рис. 3.10-3.19, Табл. 3.3, 3.4), або пелітові відкладення прибережного та глибинного походження, доля яких серед відомих НЗАССМ досягає 70-80% [10, 349-352]. З'ясування наноструктурних, біоколоїдних, фізико-хімічних та геомеханічних механізмів їх виникнення може дати відповіді на 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 [11, 23, 342, 353].

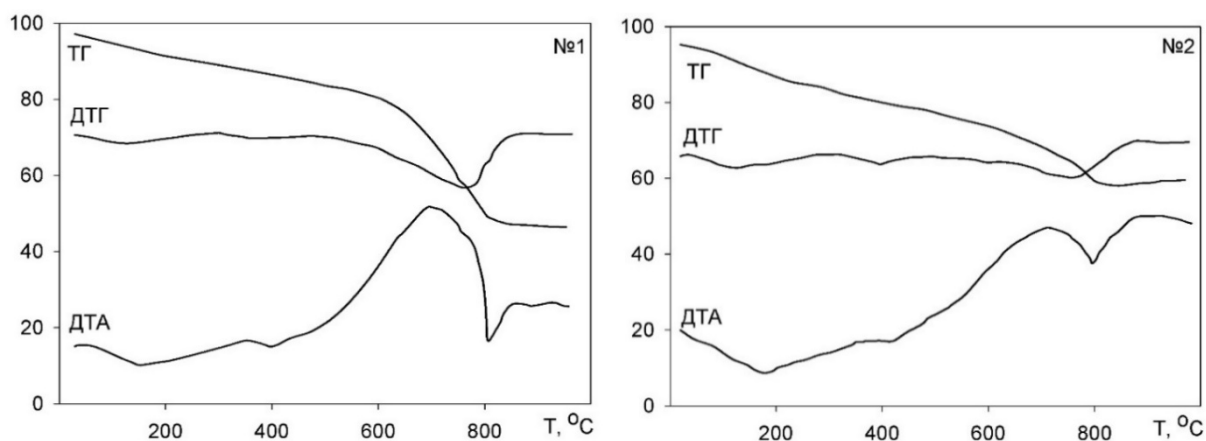


Рис. 3.9. Термограми джеспілітових мікрополікристалічних проб №1 і №2 з осадових оолітових залізорудних родовищ Приазов'я (див. Табл. 3.1)

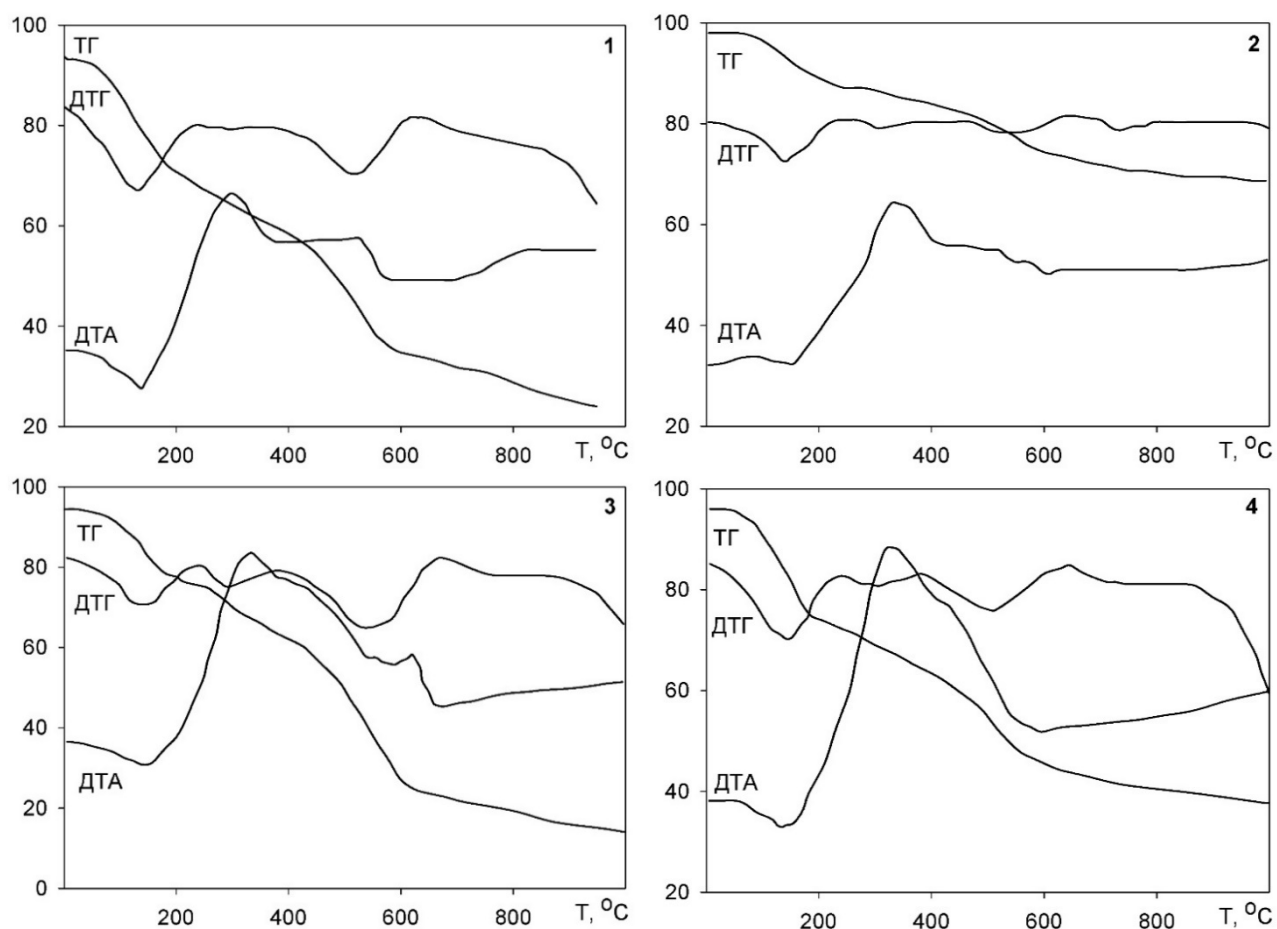


Рис. 3.10. Термограми наноструктурованих дисперсних пелітових осадів:

1 – мул озера Куяльник; 2 – мул Азовського моря з глибини 10 м, 3 – мул Чорного моря з глибини 1800 м, 4 – мул Чорного моря з глибини 2000 м

Таблиця 3.2

Гранулометричний склад суспензій НЗАССМ (осадових оолітових залізних руд Приазов'я), складених з оксидів заліза, залізоалюмосилікатів та глинистих мінералів і карбонатів

№ проби (див. Рис. 3.9)	Розмір частинок у фракціях (мкм) та їх масова кількість (%)								
	більше 1000 мкм	500 – 1000 мкм	250 – 500 мкм	100 – 250 мкм	50 – 100 мкм	25 – 50 мкм	10 – 25 мкм	1 – 10 мкм	менше 1 мкм
1	0,02	0,02	0,03	8,12	17,8	64,78	5,70	1,98	1,22
2	1,0	2,33	16,64	64,91	19,89	10,97	1,24	0,88	0,65

Таблиця 3.3

Гранулометричний склад зразків наноструктурованих пелітових осадів

Зразок (див. Рис. 3.10)	Відсотковий вміст фракцій, %				
	більше 500 мкм	500-100 мкм	100-5 мкм	5-1 мкм	менше 1 мкм
1	6,32	58,79	10,41	4,07	20,42
2	27,89	44,83	13,64	1,55	12,09
3	10,39	14,24	8,21	37,96	29,20
4	12,24	20,18	15,33	28,47	23,78

Таблиця 3.4

Характеристики зразків пелітових осадів (див. Рис. 3.10)

Показник	1	2	3	4
Об'єм 1 г сухого зразку, см <sup>3</sup>	0,8	0,8	0,8	0,9
Об'єм зразка після набухання протягом 20 годин, см <sup>3</sup>	0,9	0,9	1,0	1,05
Коефіцієнт набухання у воді, см <sup>3</sup> /г	0,1	0,1	0,2	0,15
Швидкість змочування, W <sub>вода</sub> , см <sup>3</sup> /с	3,8·10 <sup>-3</sup>	6,5·10 <sup>-3</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	2,3·10 <sup>-3</sup>
Швидкість змочування, W <sub>декану</sub> , см <sup>3</sup> /с	7,7·10 <sup>-3</sup>	7,4·10 <sup>-3</sup>	6,7·10 <sup>-3</sup>	6,8·10 <sup>-3</sup>
Міжчастинкова пористість, %	61,3	56,7	62,2	64,7
Теплота змочування по воді, Дж/г	23,3	19,2	19,9	26,4
Теплота змочування по декану, Дж/г	23,6	8,1	11,7	19,6
Коефіцієнт фільності, β	1,0	2,4	1,7	1,3

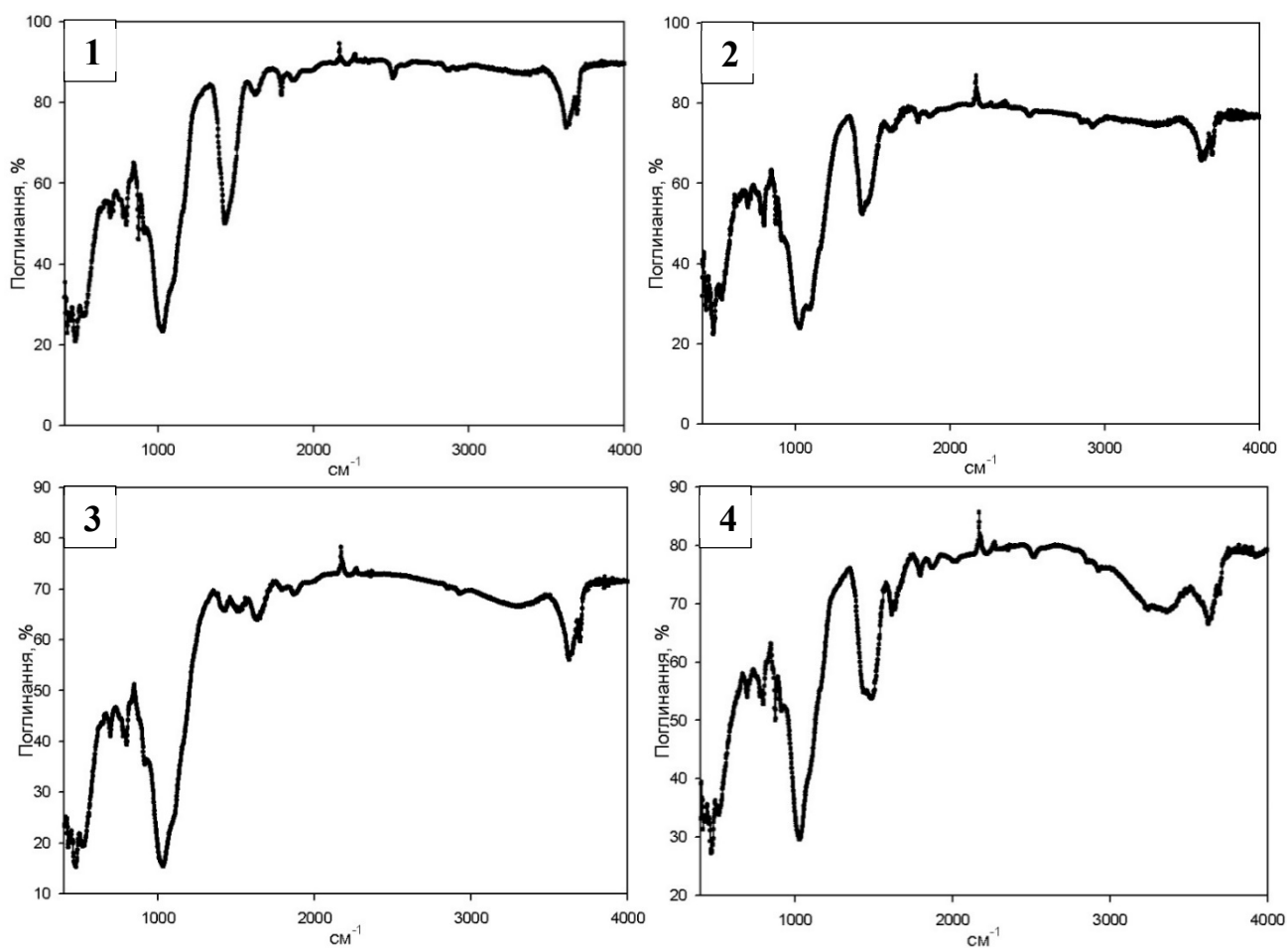


Рис. 3.11. ІЧ спектри донних мулів:

- 1 – Озера Куяльник; 2 – Азовського моря (глибина 10 м);  
3 – Чорного моря (глибина 1800 м); 4 – Чорного моря (глибина 2000 м)



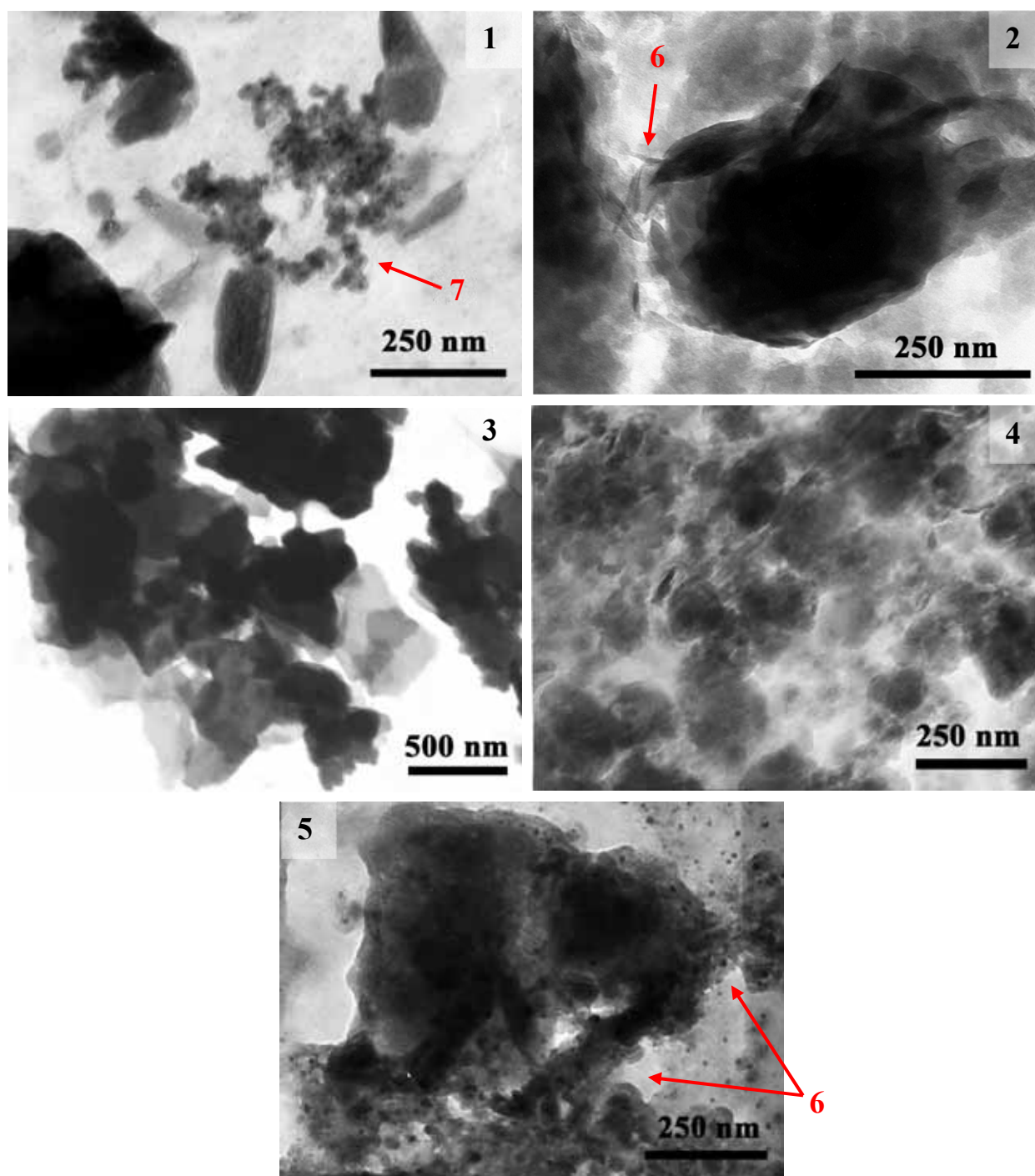


Рис. 3.12. Електронномікроскопічні знімки монтморилоніту (1), гідрослюди (2), каолініту (3), глауконіту (4) і пелітового осаду (5);

6 – зони фазових контактів; 7 – зона формування фазового контакту

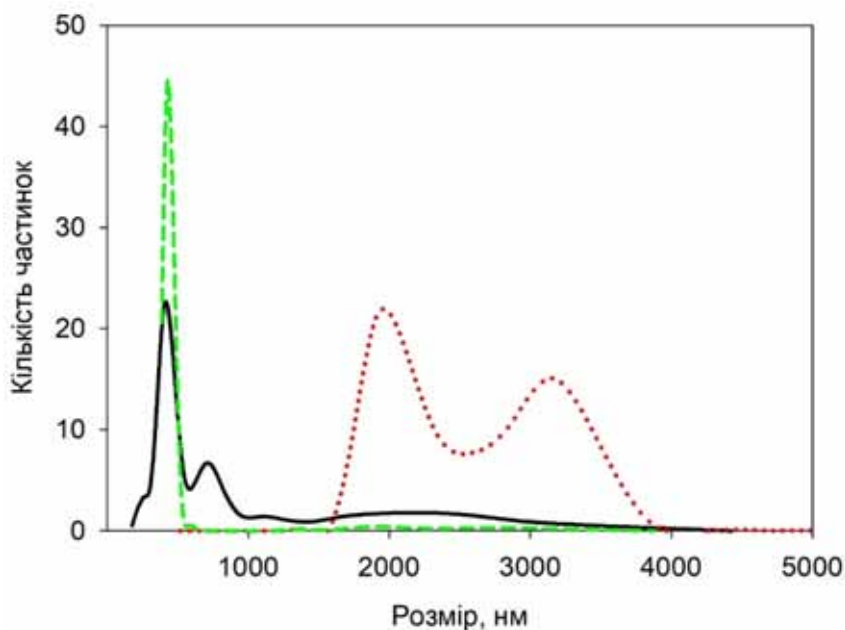


Рис. 3.13. Розподіл частинок тонкодисперсної фракції мулів за розміром (див. Рис. 3.10):

..... азовоморський мул, зразок 2; — чорноморський мул, зразок 3;

----- чорноморський мул, зразок 4

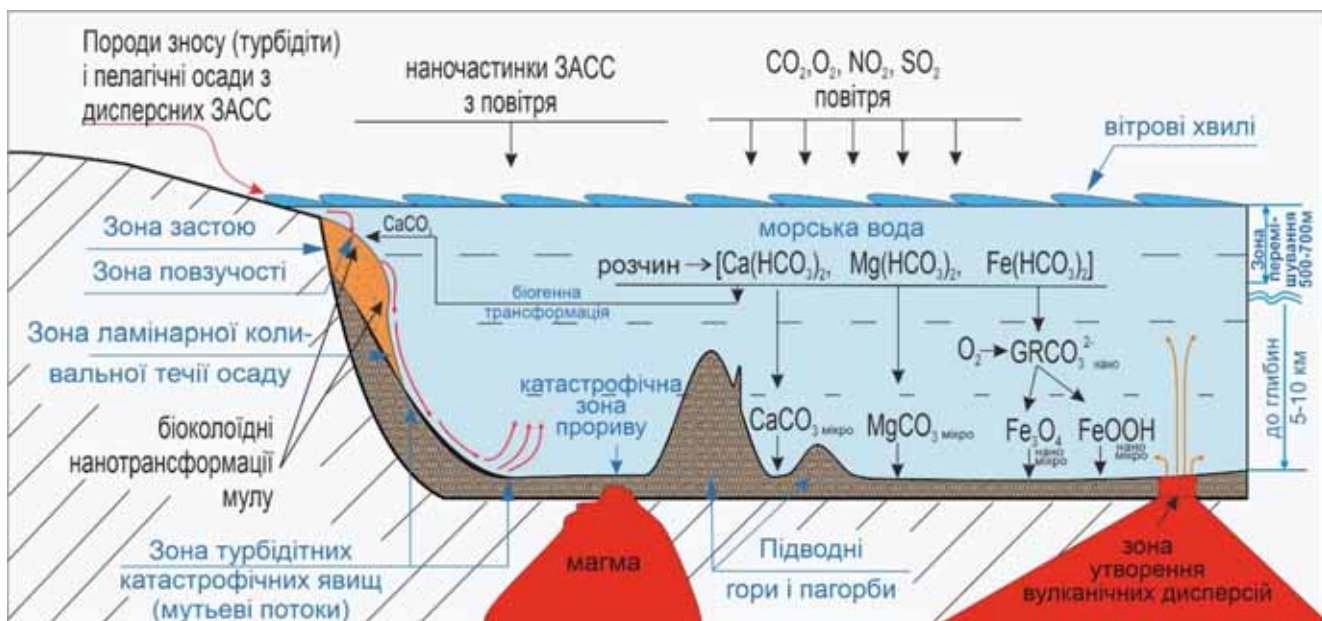


Рис. 3.14. Модель трансформаційних процесів у водоймах (морях і океанах): зносу, денудації, застою, повзучості, біоколоїдних взаємодій, ламінарної коливальної течії, турбідітних потоків, критичних вулканічних явищ і землетрусів, хімічних (мікро) і (нано) хімічних нановзаємодій; GR – Green Rust

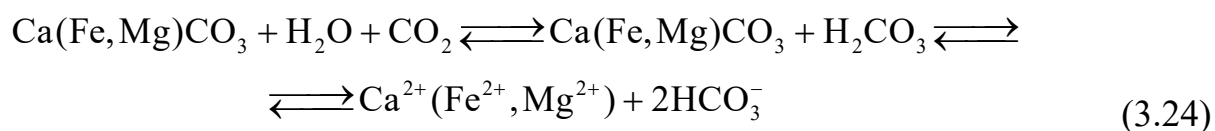
Серед НЗАСМ найбільш важливими з практичної точки зору є глини – зв'язані незцементовані осадові породи біоколоїдного походження з переважним

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 наноструктурна поведінка з точки зору геомеханічних і нанохімічних процесів найбільш вірогідно пов'язана з руйнівною роботою водних коливань та зсуву осадів в водоймищах [335, 354]. Схема вказаних процесів в морських осадах надана на Рис. 3.14. Згідно останньому в міру відступу від берегової лінії і збільшення глибини поверхневі руйнівні процеси у водоймищах, особливо морських, поступаються місцем гравітаційному осадженню і нанохімічному та біоколоїдному структуруванню осадів. При цьому матеріал, з якого утворюються осади, може мати різне походження. Основна маса його поступає з суші, перш за все, за рахунок розмивання ґрунтів у вигляді розчинених компонентів та твердих частинок різних розмірів, в т.ч. наночастинок. Осади можуть виникати і органогенним (біоколоїдним) шляхом в результаті відмирання живих організмів. Відповідно до цього виділяють теригенні, органогенні і хімічні осади, які виникають органогенним (біоколоїдним) шляхом за рахунок відмирання і трансформації залишків живих організмів [8, 10, 16, 17, 55, 89, 183, 306, 334-336, 348-351]. Осади материкового схилу (батіальна область), поверхневі зсуви яких часто є чинником критичних явищ, зустрічаються до глибин 3000 м і характеризуються великою неоднорідністю. Різко переважають тонкозернисті теригенні глинисті осади – мули, що мають в залежності від полімінерального складу і середовища різні кольори, але однакові поверхневі структури, які приймають участь в контактних геомеханічних взаємодіях (Рис. 3.11, 3.12). Важливу роль в процесах, що аналізуються, відіграють органогенні карбонатвмісні осади, що виникають поряд з гідроксидами заліза (Рис. 3.14) за рахунок накопичення і подальшого механічного і нанохімічного диспергування карбонатних раковин планктонних організмів, а також диспергування вулканічних мулів і глинистих ґрунтів зносу річок і материкових схилів [10, 183, 334, 335, 351]. Таким чином, з аналізу поведінки НЗАССМ (Рис. 3.14) виходить, що початковою стадією їх трансформації є так звані

механічні денудаційні процеси [351, 352], а також підводні переміщення [405]. До них відносяться також початкові механохімічні, нанохімічні і геомеханічні перетворення, поширені в різних водоймах, але головним чином в морях і океанах – в області шельфу і континентальних схилів. Серед таких досить складних процесів розрізняють три основні категорії: діяльність хвиль і течій, підводні обвали і роботу так званих турбідітних або мут'євих потоків [351, 352]. Згідно Рис. 3.14 хвилі, що каламутять товщу води, впливають на умови накопичення морських осадів та їх диспергацію аж до глибин порядку двох довжин хвилі, тобто до глибин 600-800 м. Але основну денудаційну роботу хвилі виконують лише на мілководді, поблизу узбережжя [10, 351, 352]. Підводні обвали поширені досить широко і захоплюють свіжі мулові осади на ділянках дна, що мають навіть незначні схили (до  $2-5^\circ$ ). На більш крутих схилах течуть і осади, що вже частково ущільнилися. Це вже справжні обвали, але все ж менш інтенсивні, ніж на суші, якщо їх швидкість не переходить кордон гіпераномальної течії. Великі і швидкі мут'єві (турбідітні) потоки виникають в областях материкового схилу і на ділянках дна з відносно крутим схилом, покритим тонкозернистими тиксотропними мулами, в умовах переходу течії від гіпераномальної до слаботиксотропної. Хвилі, що проникають під час шторму на глибину до 600 м, а іноді до кількох кілометрів, мають ефект гідравлічного удару, що вмиє розріджують 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 великій питомій вазі. Цим, зокрема, можна пояснити появу хімічно перетворених під впливом зміни рН глинистих теригенних осадів на великих глибинах [11, 23, 342, 353]. Крім того, як показано на Рис. 3.14 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 мікро- а іноді макроземлетрусів [10, 351, 352].

В ході вищезазначених процесів, як виходить з даних, наведених на Рис. 3.8-3.13, 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 осадів з активним мікробіологічним руйнуванням найбільш розчинних структур і створенням більш дисперсного матеріалу. Такі процеси, зазвичай, проходять протягом декількох десятків днів [10, 11, 17, 23, 89, 306, 334-336, 348-353]. Процеси диспергування мінералів активно протікають при практичній перевазі у воді іонів  $\text{HCO}_3^-$  і завершуються при лужних значеннях рН (вище 7) [10, 11, 23, 342, 351-354]. Пояснення цьому явищу може бути знайдено, виходячи з того факту, що присутні в природних залізооксидносилікатних матеріалах (залізовмісних пелоїдах, осадових залізних рудах, залізо-глинах) 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 [22].

Швидкість процесу диспергування НЗАССМ на основі природних глинистих і глинисто-карбонатних порід у солоній воді в значній мірі, іноді в десятки разів, може зростати в присутності регулюючого лужне значення рН вуглекислого газу, що поглинається з повітря відповідно до його парціального тиску [10, 11, 352, 354].

При переході від лужного до кислого середовища у глинистих частинок НЗАССМ спостерігається виникнення дипольного моменту за рахунок перезарядки бічних сколів, в результаті чого виникає активна коагуляція та об'ємне структуроутворення. Цей процес більш характерний для найбільш дисперсного мінералу монтморилоніту та найменш суттєвий для каолініту (Рис. 3.12). Важливим моментом є також доволі вузький інтервал значень рН, у якому відбуваються зміни структури осаду, що пояснюється наявністю порогу коагуляції при певному значенні рН. Показано, що частинки каолініту втрачають свою стійкість при  $\text{pH} \approx 8$ , монтморилоніту при  $\text{pH} \approx 6.5$ , а гідрослюди при  $\text{pH} \approx 6$  [354].

Солоність води в сполученні із зміною рН і парціального тиску вуглекислого газу також може істотно впливати на розчинність карбонатів. Так, добуток розчинності (ДР) карбонату кальцію описується рівнянням

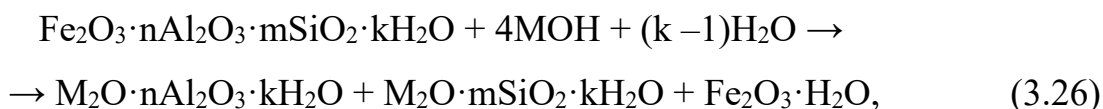
$$\begin{aligned} \text{ДР}(\text{CaCO}_3) &= [\alpha(\text{Ca}^{2+})][\alpha(\text{CO}_3^{2-})] = \\ &= [m(\text{Ca}^{2+})][m(\text{CO}_3^{2-})][\gamma(\text{Ca}^{2+})][\gamma(\text{CO}_3^{2-})] \end{aligned} \quad (3.25)$$

де  $m$  - моляльна концентрація,  $\gamma$  - коефіцієнт активності.

Виходячи з постулату про постійність значення ДР, є очевидним, що при зменшенні коефіцієнтів активності іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  їх моляльна концентрація, а значить розчинність карбонатів Ca, Mg, Fe, буде зростати. Оскільки всі солі, що не містять спільних іонів, збільшують іонну силу розчину і зменшують коефіцієнт активності, то розчинність карбонатів буде зростати пропорційно підвищенню ступеню мінералізації води. При цьому розчинність  $\text{CaCO}_3$  може зростати в декілька разів [10, 11, 352, 354]. А це в свою чергу призводить до росту диспергування мінералів, при підвищенні ступеню солоності води, про що свідчить експериментально зафіксоване зростання об'ємів осадів глинистих мінералів [354].

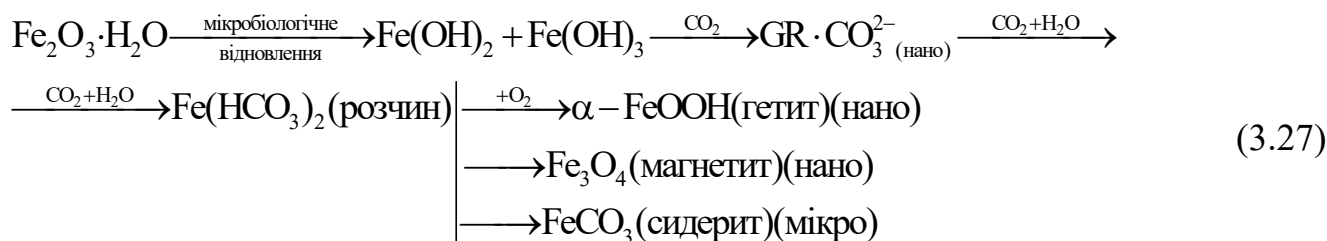
Таким чином, роль рідкої фази в процесах природного та техногенного диспергування залізовмісних глинисто-карбонатних дисперсій НЗАССМ є важливою. Інтенсивність диспергуючої дії рідини в значній мірі визначається хімічним та мінералогічним складом породи [8, 17, 20, 23, 183, 335], рН та ступенем солоності дисперсійного середовища, а також природою розчинених в ньому електролітів [354]. До цього додається ще й ефект від примусового механо- та нанохімічного диспергування, а також ефект від біоколоїдних процесів [8, 10, 306, 336, 348, 349].

Біоколоїдні наноструктурні процеси, які проходять в НЗАССМ за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів в слабо лужному середовищі, протікають за години [23] на контактній поверхні мікроколоїдних частинок згідно модифікованої загальної схеми [17, 306, 348] реакції (3.8):

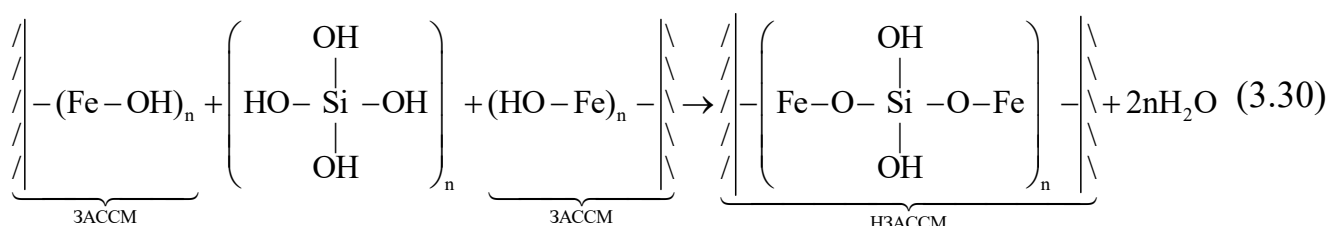
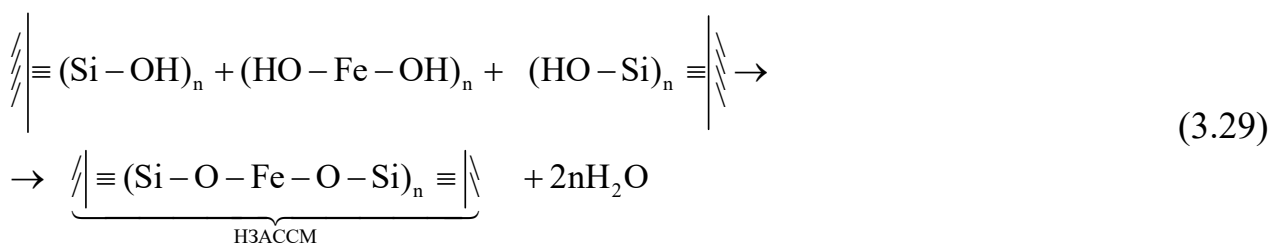
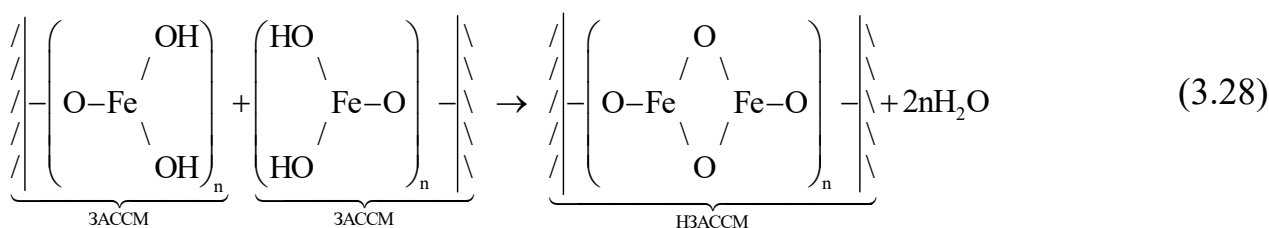


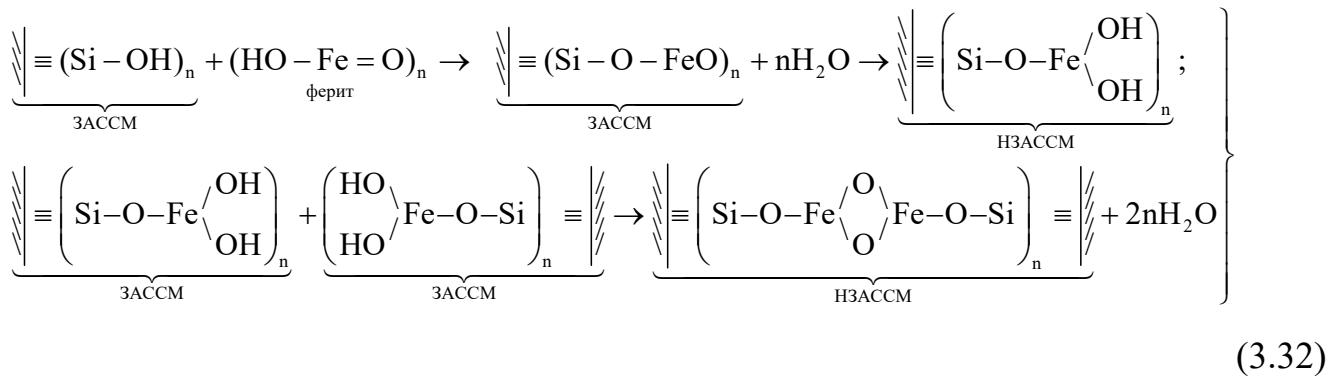
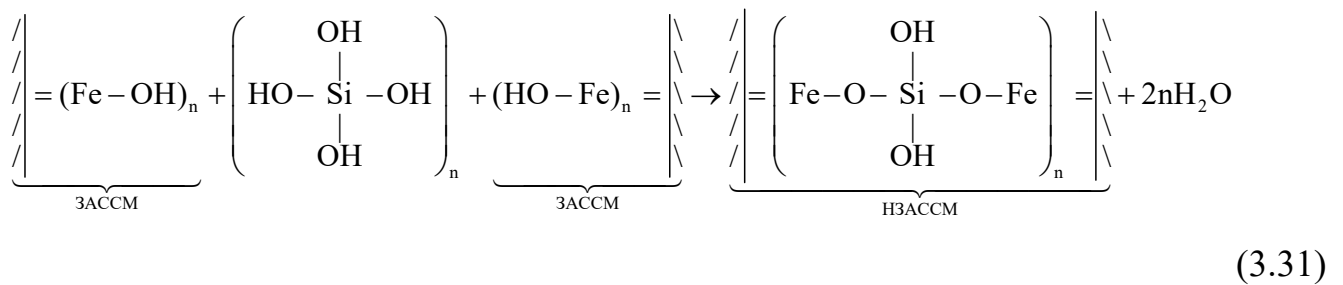
Наслідком біоколоїдного хімічного процесу (3.8) є утворення нанокластерних поверхневих залізоалюмосилікатних структур. Лужне середовище також виникає внаслідок поверхневих мікробіологічних і хімічних процесів – див. схему (3.9). Продукти реакцій (3.8) і (3.9) – нанокластери і наночастинки, розташовуються в контактних зонах поверхні (Рис. 3.12).

Ферит, утворений по схемі (3.8), реагує наступним чином:



При цьому утворюються наноструктури гідроксидів заліза, сидериту, магнетиту і гетиту.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  і  $\text{FeOOH}$  формують фазові контакти (Рис. 3.12) згідно схем реакцій:





де (...)n – нанокластер або наночастинка в фазових контактах НЗАССМ;

$\left\| \right\|$  – поверхня мікрочастинок залізоалюмосилікатів (ЗАССМ).

З моделей реакцій (3.8), (3.25) – (3.32) 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  $\text{Fe}^{3+}$  міжфазні взаємодії міцніші, ніж за участю  $\text{Fe}^{2+}$ , оскільки в останньому випадку, характерному для моделей поверхневих надохімічних реакцій (3.29) і (3.30), можливе додаткове мікробіологічне окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  і розрив міжфазних зв'язків  $-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-$  з утворенням гетиту згідно з узагальненою моделлю (3.27), а далі з утворенням магнетиту, що співпадає з висновками геологічної науки. Таким чином, біоколоїдний механізм відрізняється від раніше розглянутого неорганічного механізму [306] проміжним мікробіологічним утворенням GR (Green Rust), які перетворюються за модельною схемою (3.27) в гетит, магнетит і сидерит. При цьому роль магнетиту стає зрозумілою з Рис. 3.15, подібного до Рис. 3.2 для зразків з глибин 1800 і 2000 м, а також з Рис. 13.11,



взятому з [306]. Це пояснюється також тим, що взаємозв'язок мікробіологічних, фізико-хімічних і геомеханічних особливостей процесів самодиспергування і подальшого ущільнення подрібнених або пористих залізоалюмосилікатних оолітових та похідних від них пелітових осади і глини та наступного їх структурного ущільнення в певних умовах можна з'ясувати також при аналізі даних, наведених в [8, 16, 17]. Згідно цих даних, контактне ущільнення істотно залежить від життєдіяльності мікроорганізмів і продуктів їх метаболізму. Тому, згідно даних, наведених на Рис. 3.2 і 3.15, пелітові осади після 30–90 діб мікробіологічної обробки, яка супроводжується процесом самодиспергування і зростанням  $\eta$  і  $P$ , мають співвідношення між  $Fe^{2+}$  і  $Fe^{3+}$ , близьке до 1:2, що відповідає структурі магнетиту, зв'язки в якому найбільш міцні серед відомих залізооксидних сполук. Тому подальше наноструктурне ущільнення осади супроводжується головним чином за рахунок утворення магнетитових кластерів і наночастинок в контактних зонах більш великих мікроструктур (Рис. 3.12). Треба підкреслити, що утворення магнетиту йде в анаеробних умовах (модель на Рис. 3.6), а в умовах аеробного процесу утворюється гетит.

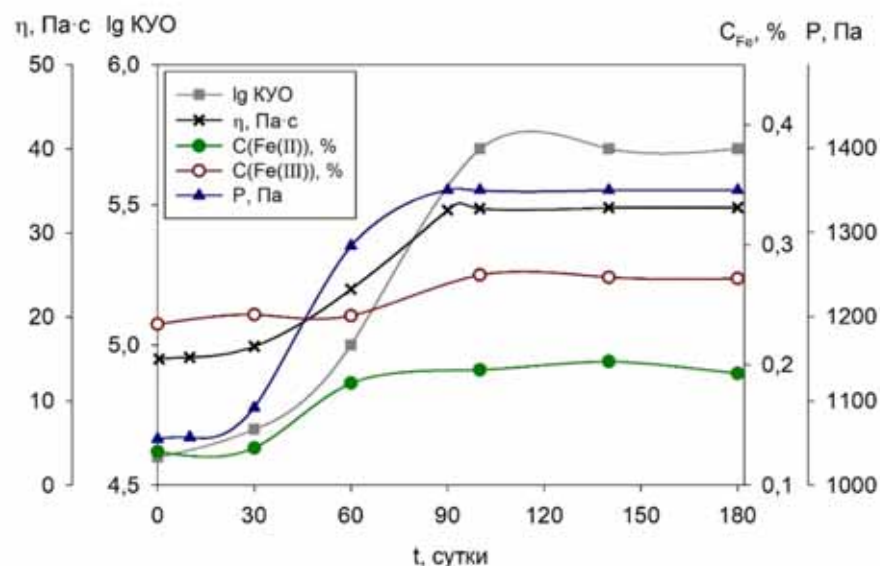
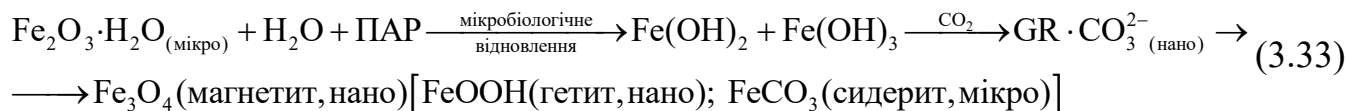


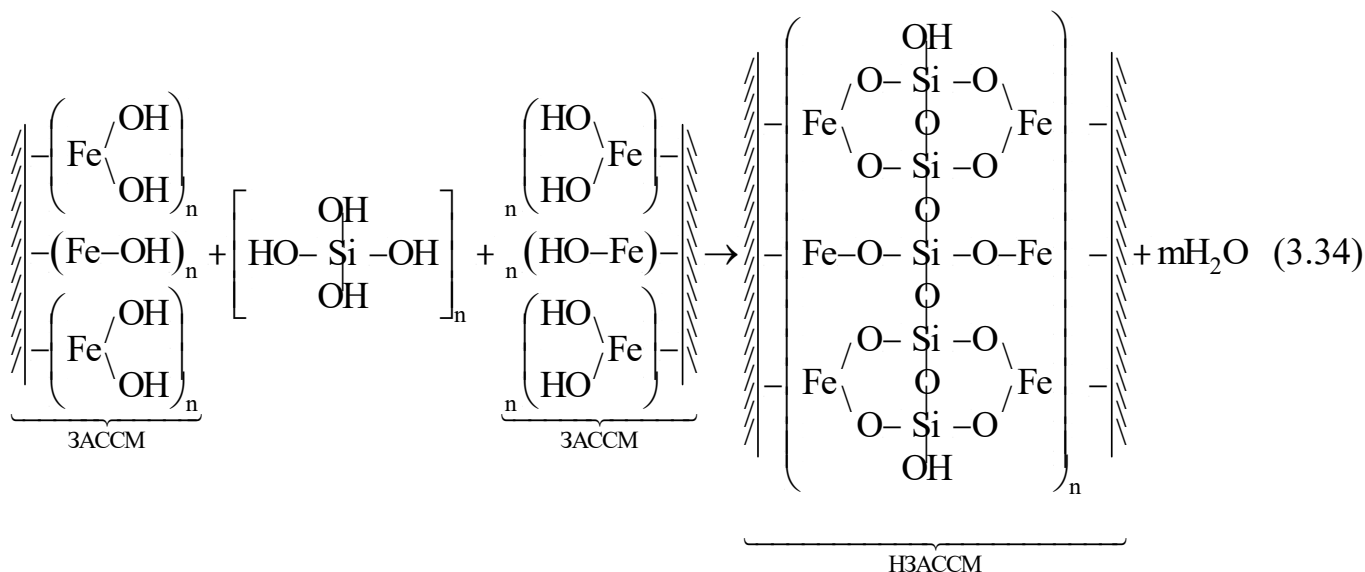
Рис. 3.15. Залежності в'язкості ( $\eta$ ), напруги зсуву ( $P$ ), концентрації ( $C$ , %)  $Fe^{2+}$  ( $C(FeII)$ ) і  $Fe^{3+}$  ( $C(FeIII)$ ) та кількості колонієутворюючих організмів ( $lg$ КУО) у чорноморських наноструктурованих пелагічних осадах, відібраних з глибин 2000 м, від часу їх витримки за вологості 46% (див. також Рис. 3.2 для зразка з глибини 1800 м)

Дані Рис. 3.2 і 3.15, а також Рис. 3.14 дозволяють надати схему (3.27) для

біоколоїдного процесу в уточненому вигляді:



А реакції (3.30) – (3.32) трансформувати наступним чином:



Ці дані, отримані для чорноморського пелоїду, відібраного з глибини 2000 м, добре збігаються з даними, наведеними в розділі 3.1.2.2 для чорноморського пелоїду, відібраного з глибини 1800 м (Рис. 3.2).

Аналіз наноструктурних явищ в НЗАССМ (Рис. 3.14 і 3.15), пов'язаних з їх загальною схемою нанотрансформацій (Рис. 3.3), дозволяє також додатково оцінити роль явищ, які встановлені за допомогою складних реологічних та інших фізико-хімічних досліджень і частково вже надруковані в [306]. З цих досліджень виходить в результаті значно розширеної додаткової інтерпретації даних, наведених на Рис. 3.2, що поряд з відомими фізико-хімічними і надохімічними процесами в дисперсних залізоалюмосилікатних осадах і глинах під дією поверхнево-активних речовин – метаболітів мікроорганізмів, кількість яких може досягати 3000 [355], проходять додаткові суттєві процеси диспергування й ущільнення. Це впливає також на утворення нових наноструктурованих

дисперсних органоглинистокарбонатних продуктів, які збагачують донні пелітові осади і глини органічними речовинами, оксидами заліза і кальцитом [16]. Як наслідок, мікро – і макродисперговані гірські породи осадів трансформуються в концентровані мазеподібні водонепроникні наноструктуровані композиції, які дислокуються переважно на схилах і дні морів та океанів. Такі композиції, структуровані нано- і мікрочастинками оксидів заліза, глин, карбонатів і органічних речовин в результаті реалізації схем нанохімічних реакцій (3.8), (3.24)-(3.35), утворюють міцні коагуляційно-кристалізаційні контактні нанофазові зв'язки, що суттєво впливає на геомеханічні властивості осадів.

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 і також суттєво залежать від глинисто-карбонатної залізоалюмосилікатної складової пелагічних осадів і пелоїдів.

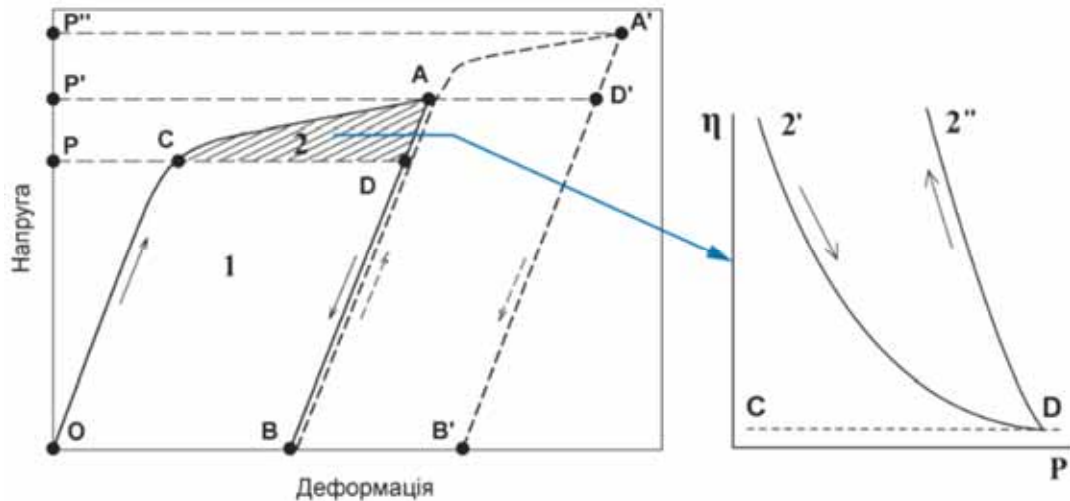


Рис. 3.16. Пружно-пластична деформація концентрованих дисперсій глинистих і пелітових осадів (НЗАССМ) (теоретичні уявлення):

1 і 2 – пружна (1) і пластична (2) деформація;  $\eta$  – структурна в'язкість; 2' і 2'' - реологічні криві ультрааномалії в'язкості при збільшенні і зменшенні  $P$  в умовах пластичної течії

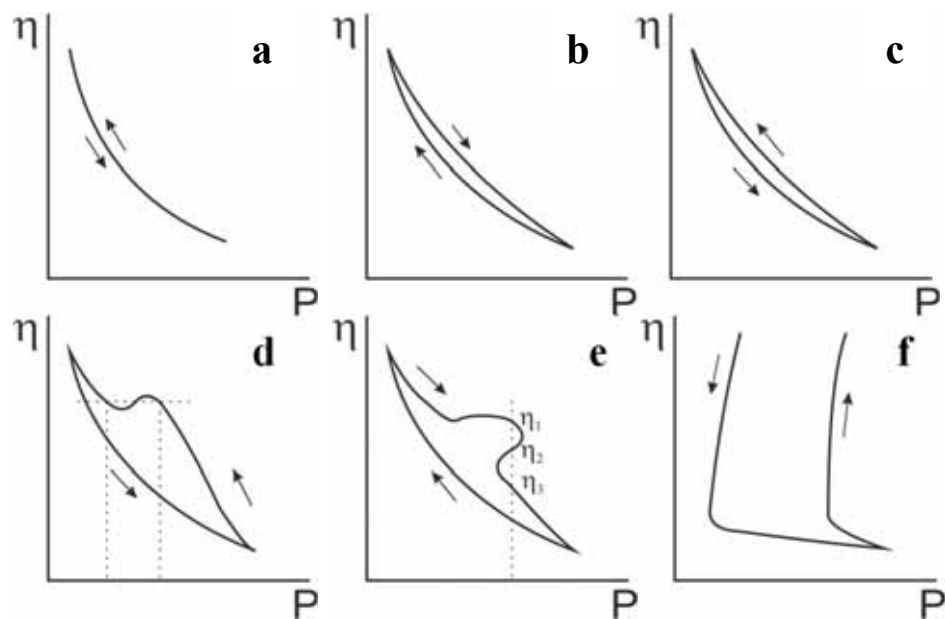


Рис. 3.17. Реологічні криві (узагальнені уявлення):

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

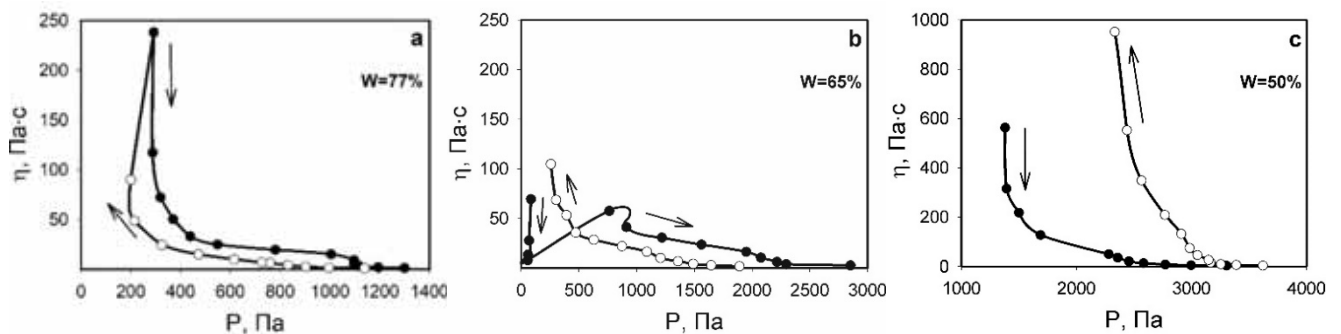


Рис. 3.18. Експериментальні реологічні криві за різної вологості ( $W$ ) для Чорноморського пелітового осаду (зразок №3, Табл. 3.2, рис.6): a – тиксотропія;

b – ультра- (1) і гіпераномалія (2) в'язкості; c – ультрааномалія в'язкості

Виходячи з викладених міркувань, для кривих навантаження-розвантаження пружно-пластичних матеріалів, типу карбонатних залізоалюмосилікатних пелітових осадів [16, 89, 220, 306, 347], до яких автори роботи [220] відносять і залізовміщуючі бентонітові суспензії в умовах прояву в них ефекту гіпераномалії в'язкості, на Рис. 3.16 і 3.17 представлено дані по впливу концентрації дисперсної фази на реологічну поведінку НЗАССМ. Як бачимо з цих рисунків, гіпераномалія в'язкості [220] характерна для більшої вологості дисперсій НЗАССМ, ніж

ультрааномалія в'язкості, яку практично вперше експериментально нами зафіксовано в 2003 році [347], але вперше пояснено в даному дослідженні (Рис. 3.18). Загалом із зростанням концентрації дисперсної фази характер течії дисперсій змінюється в напрямку тиксотропний – дилатантно-реопексний – гіпераномальний – ультрааномальний (Рис. 3.17).

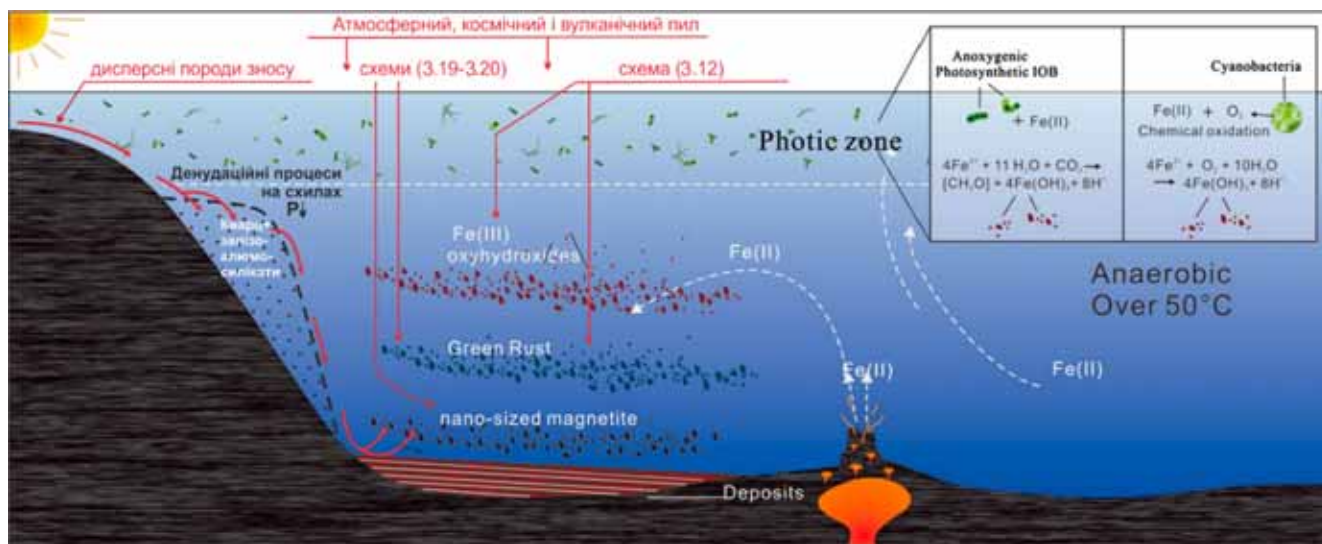


Рис. 3.19. Модифікована модель, в порівнянні з моделлю Рис. 3.6, перетворення сполук заліза в океанах [349, 350] і сучасні геомеханічні та нанохімічні і біоколоїдні процеси за участю залізоалюмосилікатів і силікатів на схилах [335] та в об'ємі різних акваторій [334]

Отримані дані, узагальнені на Рис. 3.14-3.19, також дають можливість розглянути практичне значення ефекту ультрааномалії в'язкості для трансформації НЗАСМ та денудації материкових схилів морів і океанів за допомогою біогео- і нанозмін пружно-пластичних властивостей підводних осадів, розташованих на підводних схилах водойм, і можливість попередження в них критичних явищ [10, 11, 16, 17, 20, 23, 55, 89, 183, 306, 334, 335, 348-353]. Ці результати добре збігаються з висновками, отриманими останнім часом іншими авторами [349, 350]. Дані цих авторів, також представлені на Рис. 3.19 і 3.6, а також доповнені біоколоїдними процесами, які йдуть за схемами (3.8), (3.24)-(3.34) природних ЗАСМ, та відвалів після збагачення залізосилікатних руд.

Таким чином, на основі виконаних комплексних фізико-хімічних, мікробіологічних і геомеханічних досліджень і з використанням літературних

джерел розвинуто теоретично-експериментальні уявлення про механізми трансформації залізо-алюмосилікатних складових концентрованих дисперсій, осадів і ґрунтів в умовах критичних процесів (в т.ч. в умовах природних і техногенних катастроф). Відмічено провідне значення нано-і мікроструктур в протіканні критичних явищ, головними чинниками яких є нанохімічне геомеханічне і біоколоїдне синергетичне диспергування та наступні коагуляційно-конденсаційні трансформації при пружно-пластичній течії дисперсій. Показано, для залізоалюмосилікатних дисперсій з перемінним вмістом поверхнево-активних сполук та гідратованих оксидів заліза і кремнію, що із зростанням концентрації дисперсної фази і її течії, зміна в'язкості дисперсій в залежності від напруги зсуву змінюється в напрямку тиксотропний  $\rightarrow$  дилатантно-реопексний  $\rightarrow$  гіпераномальний  $\rightarrow$  ультрааномальний характер течії. Показано, що прояв ультрааномалії в'язкості в залізоалюмосилікатних дисперсіях може призвести до появи критичних явищ – сільових 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 залізосилікатних рудних матеріалів.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Підсумки аналізу результатів досліджень наноструктурних явищ в залізоалюмосилікатних матеріалах земної кори, в тому числі критичних, і додаткових експериментальних даних щодо впливу на ці явища синергетичних нанохімічних і мікробіологічних процесів, вказують на науково обґрунтовану можливість досягти найближчим часом досить точного опису синергетичних нанохімічних і реологічних механізмів багатьох фізико-механічних критичних процесів, 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 ЗАСМ, 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 ЗАСМ й НЗАССМ і накреслено подальші шляхи розвитку вказаних фундаментальних проблем, а також надано узагальнені рекомендації щодо їх практичного використання в умовах додавання регуляторів повзучості схилів і дамб на основі модифікованих металургійних шлаків й шлаків та відвалів залізородних родовищ [334, 335, 347].

## **РОЗДІЛ 4. МЕХАНІЗМИ КОЛОЇДНО-ХІМІЧНИХ, НАНОСТРУКТУРНО-НАНОХІМІЧНИХ ТА БІОКОЛОЇДНИХ ПРОЦЕСІВ В ПЕЛІТОВИХ ОСАДАХ З ВЛАСТИВОСТЯМИ ПЕЛОЇДІВ (ЛІКУВАЛЬНИХ ГРЯЗЕЙ)**

Серед багатьох ЗАССМ і НЗАССМ пелагічні (пелітові) осади (ПО), особливо морського походження, останнім часом привертають до себе увагу дослідників. Це пов'язано з тим, як було вже показано в попередніх розділах, що ПО легко активуються в присутності біогеоценозів і отримують властивості, характерні для лікувальних грязей (пелоїдів). Не дивлячись на те, що класичні пелоїди досліджуються досить давно, морські пелагічні осади із характеристиками пелоїдів, родовища яких невичерпні, відкриті зовсім нещодавно і мають унікальні властивості [4]. Багато з них вивчені ще недостатньо, особливо синергетичні наноструктурно-нанохімічні, колоїдно-хімічні і біоколоїдні взаємодії в них. Практично не розвинені уявлення про механізми колоїдно-хімічних, наноструктурно-нанохімічних і біоколоїдних процесів в ПО, які призводять до утворення важливих для курортно-медичної практики пелоїдів (лікувальних грязей) з унікальними характеристиками. Тому узагальнені дослідження подібних ЗАССМ і НЗАССМ з розвиненою нано- і мікроструктурою беззаперечно є актуальними. Перш за все це стосується вкладу біогеоценозів в механізми трансформації характеристик і властивостей ПО на основі ЗАССМ і НЗАССМ, особливо в умовах наноструктурно-нанохімічних процесів в пелагічних осадах та біоколоїдно-хімічних взаємодій в глиновміщуючих матеріалах.

### **4.1. Наноструктурно-нанохімічні процеси в пелагічних осадах з участю біогеоценозів**

#### **4.1.1. Вступ**

Як вже відмічалось серед природних дисперсних мінеральних утворень важливе місце займають частково наноструктуровані полімінеральні залізооксидноалюмосилікатні системи і матеріали (НЗАССМ) та пелагічні осади (ПО). Деякі з них мають лікувальні властивості і їх відносять до так званих пелоїдів. В медико-біологічних і колоїдно-хімічних дослідженнях НЗАССМ, ПО і пелоїдам



завжди приділялась велика увага. В останні десятиліття пелоїди у складі НЗАССМ все ширше досліджуються фізико-хіміками з метою з'ясування їх впливу на біоколоїдні взаємодії. Такі взаємодії можна розглядати як міжфазні колоїдно-хімічні трансформації пелоїдних і аналогічних дисперсних систем під впливом процесів метаболізму мікроорганізмів. Однак з'ясування цього впливу на складні полімінеральні НЗАССМ і ПО в зв'язку з недостатньою визначеністю надійності багатопланових фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біоколоїдних методів їх дослідження в багатьох конкретних випадках залишається ще не завершеним [8, 16-18, 21, 106, 348, 356, 357]. На сьогоднішній час в загальних рисах відомо, що фізико-механічні, колоїдно-хімічні, нанохімічні трансформації і контактні міжфазні взаємодії в ЗАССМ, НЗАССМ і ПО за участю мікробіологічних процесів призводять до виникнення нових, не менш складних, полімінеральних наноструктурованих матеріалів з новими властивостями [17, 348]. До складу таких матеріалів входять головним чином оксиди заліза, алюмінію і кремнію, часто у вигляді глинистих мінералів монтморилоніту і глауконіту, а також входять в менших кількостях багато інших неорганічних і органічних компонентів [11, 16, 17, 19, 106, 348].

К подібним матеріалам і дисперсним системам типу НЗАССМ, які широко використовуються в практиці, відносяться, крім ПО, осадові залізооксидосилікатні руди, залізозміщуючі бентонітові й інші глини, пелітові морські і озерні осади, прибережні і шельфові піски й інші осадові і тверді рудні залягання і ґрунти, вміст яких в земній корі досягає 90%. Багато з них в ході їх геологічної історії трансформувались під дією мікробіологічних і вторинних тектонічних процесів. Наприклад, останнім часом встановлено, що тверді залізокварцити (джеспіліти), які є основою головних родовищ залізної руди, почали виникати 2 млрд. років назад завдяки діяльності мікроорганізмів з наступним тектонічним цементуванням виниклих дисперсних утворень [22]. Звідси виходить, що мікроорганізми відіграють значну роль в структурному формуванні різних залізооксидноалюмосилікатних матеріалів, серед них і ПО.

Оскільки практичне значення як ПО, так і інших подібних наноструктурованих матеріалів постійно зростає, то зростає увага до них дослідників, вивчаючих фундаментальні механізми мікробіологічних і біоколоїдних процесів. Тому такі дослідження є актуальними. В зв'язку з цим виникла потреба у постановці цілеспрямованих досліджень найбільш слабо вивчених наноструктурно-нанохімічних процесів, які проходять в ПО за участю біогеоценозів, а також у аналізі впливу таких процесів на медико-біологічні властивості пелоїдних осадів і їх головних неорганічних складових – глинистих мінералів і глин.

#### **4.1.2. Експериментальні результати та їх обговорення**

В роботі досліджувались глибоководні глинисто-карбонатні пелітові осади гігантського родовища пелоїдів, відібрані в західному регіоні Чорного моря з глибини до 2 км. Властивості чорноморських пелоїдів, а також взятих для порівняння пелоїдів Куяльницького лиману (м. Одеса) надані в [17, 348]. Використовували також бентонітову (монтморилонітову) глину і глауконіт у якості модельних зразків, а гідрослюду – у якості порівняльного зразка.

Хімічний склад використаного бентоніту (мас.%): 49,52 SiO<sub>2</sub>; 21,06 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2,72 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,70 CaO; 1,61 MgO; 0,37 Na<sub>2</sub>O; 0,28 K<sub>2</sub>O; 0,02 C<sub>орг</sub>. Водна суспензія бентоніту з масовою часткою вологи 57% мала наступні фізико-хімічні показники: рН 7,3; Eh +370 мВ; напруга зсуву 821 Па; липкість 1840 Па. Вміст фракції глини з розміром частинок 1-10 мкм склав 19,10%, а з розміром менше 1 мкм – 2,90%.

Хімічний склад використаного глауконіту (мас.%): 57,46 SiO<sub>2</sub>; 7,49 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 17,50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,36 FeO; 0,35 TiO<sub>2</sub>; 3,06 CaO; 2,41 MgO; 0,07 Na<sub>2</sub>O; 5,35 K<sub>2</sub>O. Водна суспензія глауконіту з масовою часткою вологи 39,5% мала наступні фізико-хімічні показники: рН 7,7; Eh+210 мВ; напруга зсуву 405 Па; липкість 1250 Па. Вміст фракції глини з розміром частинок 1-10 мкм склав 22,5%, а з розміром частинок менше 1 мкм – 6,8%.

Дослідження вибраних матеріалів, частково представлених на Рис. 4.1, 4.2 і в Табл. 4.1. проводились за допомогою рентгенофазового, сорбційного, реологічного, електронікроскопічного і хімічного методів, а також з

використанням медико-біологічних досліджень [16, 17, 21, 348, 356]. Фізико-хімічні і мікробіологічні тестування проводили відповідно до методик [358, 359].

Згідно з даними, наведеними на Рис. 4.3, в процесі біоколоїдного відновлення пелоїдних осадів симбатно змінюються показники процесу: Іg КУО, в'язкість пелоїдної суспензії і концентрація відновленого заліза. Дані Табл. 4.1 також підтверджують цей висновок. Відмічений зв'язок показників біоколоїдного відновлення вказує на те, що вивчаєми процес проходить відповідно загальному складному біоколоїдному механізму під впливом метаболізму організмів, продукти якого впливають на структурні і нанохімічні трансформації неорганічних мінеральних компонентів пелоїдів [360]. А останні відповідно впливають на реологічні характеристики досліджуваних суспензій, що підтверджують попередні дослідження біоколоїдного відновлення пелагічних осадів [102].

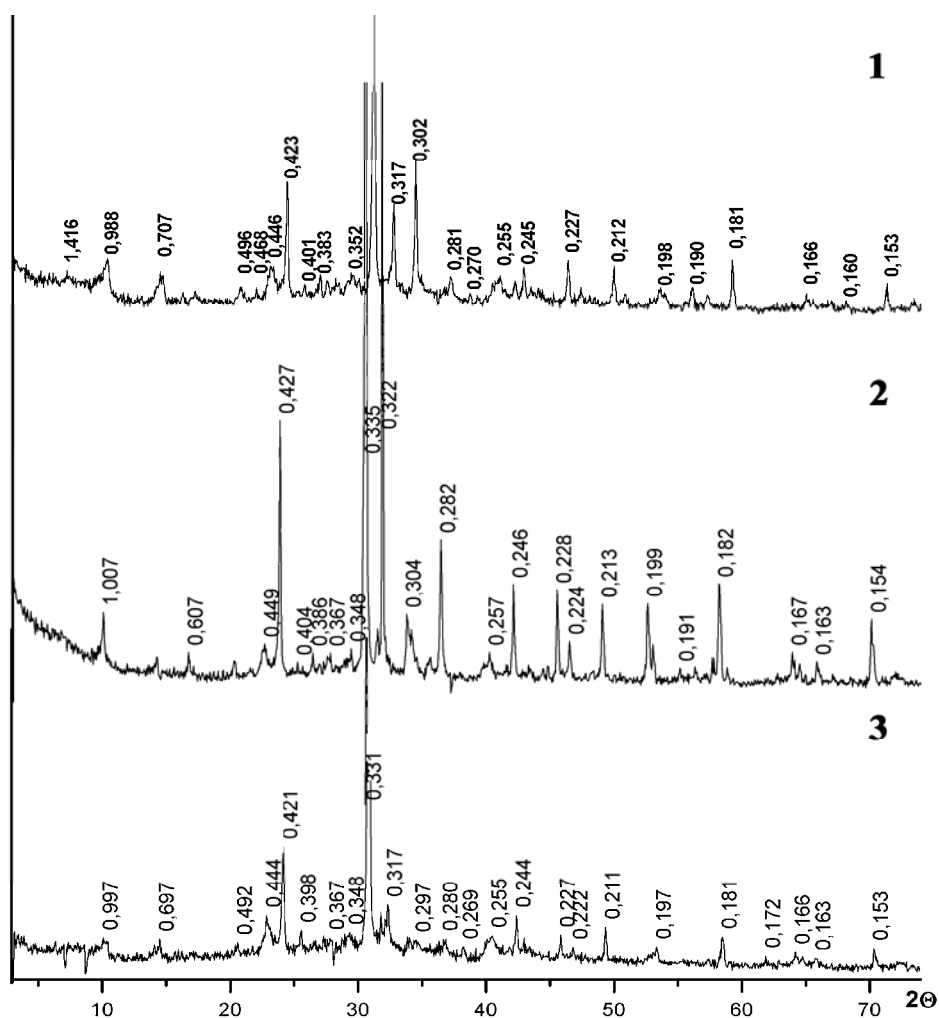


Рис. 4.1. Рентгенодифрактограми чорноморського (1), кувальницького (2) та азовоморського (3) пелагічних осадів (див. Табл. 4.1)

Таблиця 4.1

Мінерали чорноморського (1), куюльницького (2), азовоморського (3) відкладень пелагічних осадів

Пелагічний осад, №	Мінерали
1	кварц, слюда, глауконіт, хлорит, каолініт, польовий шпат, монтморилоніт
2	кварц, слюда, глауконіт, хлорит, каолініт, польовий шпат, монтморилоніт
3	кварц, слюда, глауконіт, хлорит, каолініт, польовий шпат, монтморилоніт

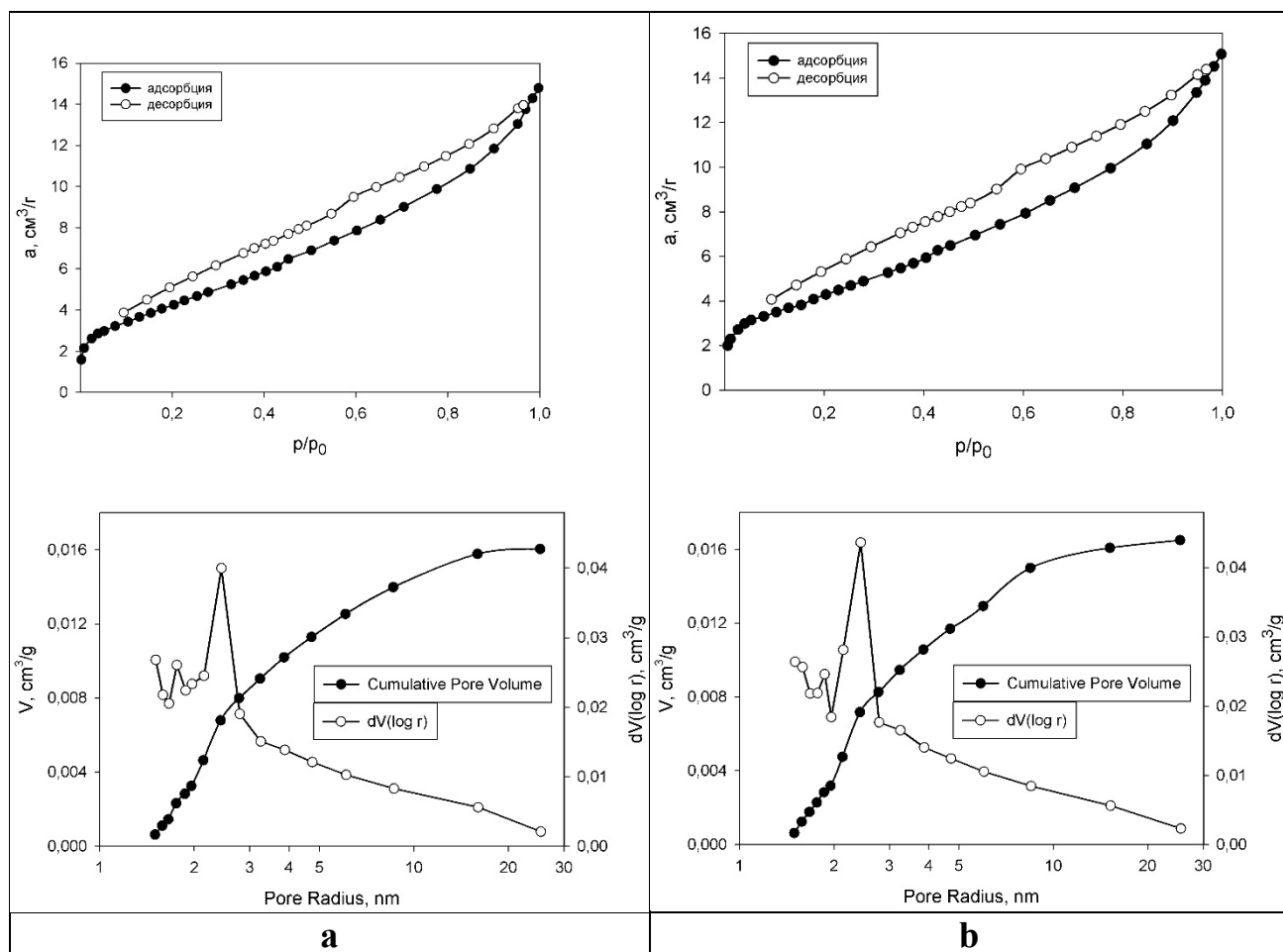


Рис. 4.2. Ізотерми сорбції азоту (а –  $p/p_0$ ) та залежності розміру пор ( $V - r$ ,  $dV(\log r) - r$ ) для двох зразків чорноморських пелагічних осадів (а і б), відібраних на різних віддалених ділянках

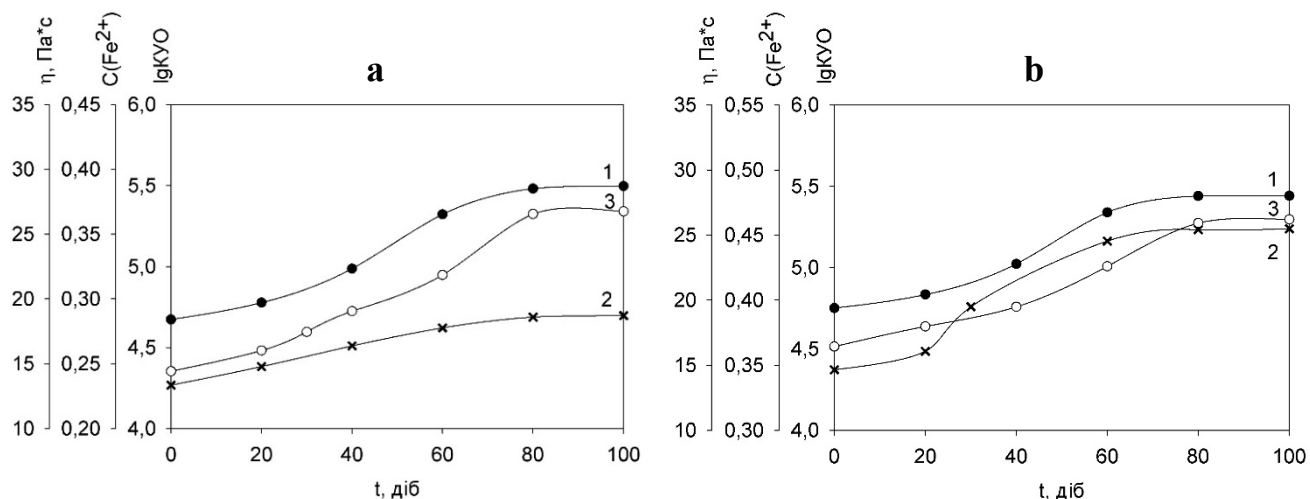


Рис. 4.3. Залежність властивостей чорноморського (а) і куюльницького (б) пелагічних осадів від терміну їх біоколоїдної обробки: 1 – кількість колонієутворюючих мікроорганізмів ( $\lg K_{YCO}$ ); 2 – концентрація відновленого заліза  $C(Fe^{2+})$ ; 3 – в'язкість ( $\eta$ , Па·с)

Таблиця 4.2

Динаміка змін середніх показників біоколоїдного відновлення куюльницьких осадів від терміну їх витримки

Термін витримки, діб	Масова частка вологи, %	Напруга зсуву, Па	Концентрація відновленого заліза, $C_{Fe^{2+}}$	pH	Eh, мВ
0	53	1211	0,35	6,9	-179
30	53	1164	0,39	6,7	-189
60	53	1149	0,44	6,8	-192
90	53	1128	0,51	6,9	-195
120	53	1187	0,50	6,9	-183
150	53	1196	0,49	6,8	-177

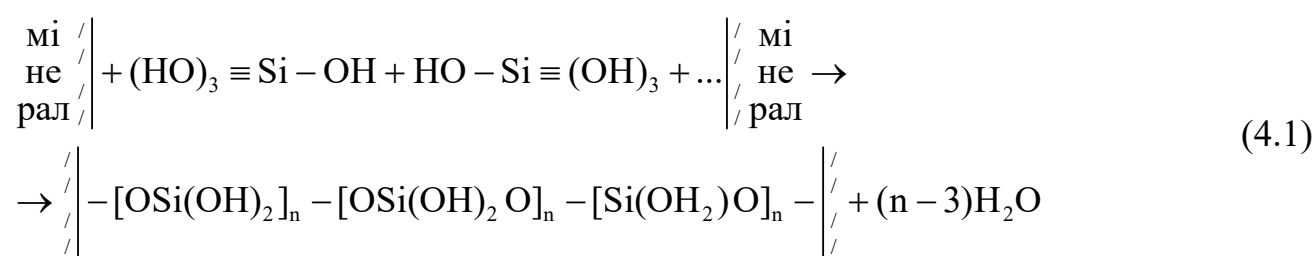
Що стосується перш за все мікробіологічних процесів, то отримані дані (Рис. 4.3, Табл. 4.2) дозволяють однозначно відмітити їх значну роль в створенні належних умов для біоколоїдного відновлення заліза, яке входить до складу пелоїдів. Це підтверджується і літературними даними, які показують, що бактеріальні реакції в доквіллі призводять до утворення нестійких наноструктур типу шаруватих подвійних гідроксидів  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$  ШПГ, або Green Rust (GR), які легко перетворюються при окисненні в лепідокрокіт, гетит і магнетит [16-20]. Так,

в [16] розглянуто процес хімічного перетворення GR типу  $GR(CO_3^{2-})$  та  $GR(SO_4^{2-})$  в  $\gamma$ -FeOOH (лепідокрокіт), а в [90, 119, 121, 122] – процеси фазоутворення за участю мікроорганізмів. В [121] досліджено взаємодію мікроорганізмів з мінералами та органічними речовинами в природних екосистемах. Встановлено, що до бактеріального механізму відновлення заліза пристосовані неферментуючі бактерії, які дихають за рахунок заліза і ферментуючі бактерії типу IRB, DIRB (Dissimilation iron-reducing bacteria). Здійснено комплексне дослідження процесів відновлення, розчинення і виділення заліза з відповідних нанодисперсних мінералів. Підтверджена провідна роль IRB у формуванні GR у природних умовах [361-364]. Механізм такого процесу зводиться до відновлення  $Fe^{3+}$  і взаємодії іонів  $Fe^{2+}$  зі структурою мінералу. Процеси у морській воді також мають свої особливості. Бактеріальні реакції в таких умовах відбуваються із участю як залізоредакуючих бактерій *Clostridium sp. uncultured*, так і сульфатредуючих бактерій *Desulfovibrio caledoniensis* (SRB). Життєдіяльність SRB активується за рахунок частинок піриту  $FeS_2$  з виникненням  $GR(SO_4^{2-})$  [122, 361, 362] DIRB уповільнює цей процес [364]. В роботах [102, 362] розглянуто механізм взаємодії SRB і DIRB. Результати, отриманні в [102], довели, що в присутності *Shewanella putrefaciens* (DIRB) утворюються  $GR(CO_3^{2-})$  і  $GR(SO_4^{2-})$ , співвідношення яких залежить відповідно від співвідношення концентрацій карбонатів і сульфатів у розчині (C). При  $C \geq 0,17$  утворюється лише  $GR(CO_3^{2-})$ , а при  $C < 0,17$  існує суміш  $GR(SO_4^{2-})$  та  $GR(CO_3^{2-})$  [102]. Звідси виходить, що в умовах контакту розчинів з повітрям отримати чисті структури  $GR(SO_4^{2-})$  досить складно, що може відповідно впливати на результати кінетичних досліджень утворення  $GR(SO_4^{2-})$  в сульфатних розчинах в зв'язку з неконтрольованим переходом  $CO_2$  повітря у розчин. Це також ускладнює і однозначне моделювання процесів формування GR в присутності деяких видів мікроорганізмів, продуктом життєдіяльності яких є  $CO_2$ .

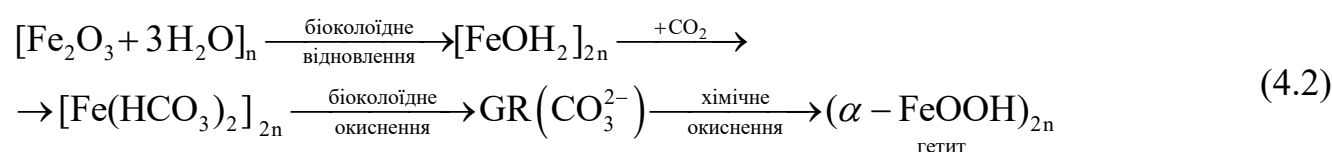
Таким чином, аналіз літературних даних вказує на те, що в природних умовах при дефіциті кисню (глибинні процеси в морській воді, в ґрунтових і підземних водах) виникнення GR обумовлене життєдіяльністю мікроорганізмів, перш за все залізоредакуючих. Оскільки в природних умовах у більшості випадків водні

розчини мають низькі концентрації іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , утворюються головним чином  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Fe}^{3+}$  ШПГ типу  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . Останні є нестійкими сполуками і тому є активними відновниками. Їх хімічна активність підвищується ще й і тому, що розмір частинок GR знаходиться в діапазоні типових нанорозмірних структур (10-100 нм). Найбільш вірогідно, що все це провокує протікання і в ЗАССМ, НЗАССМ і ПО, поряд з залізооксидними мінералами, в певних умовах ряду ще не досліджених нанохімічних реакцій з іншими залізооксидносилікатними мінералами, первопричиною яких є процеси метаболізму. Тому недоліком виконаних досліджень можна вважати відсутність належної уваги до колоїдно-хімічних механізмів трансформаційних процесів і їх роль у виникненні більш складних мінеральних і полімінеральних залізооксидносилікатних систем і пелагічних осадів.

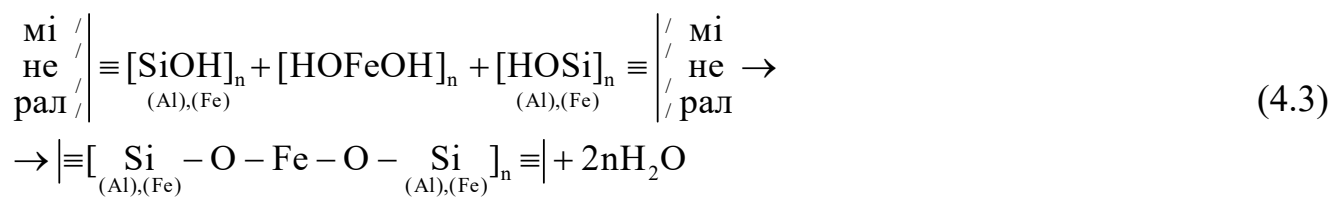
Орієнтуючись на проведені дослідження (Рис. 4.1-4.10) можна зробити деякі висновки, які доповнюють і уточнюють відомі, або обґрунтовують нові уявлення про біоколоїдні процеси в пелагічних осадах. Найбільш вірогідно, що вони супроводжуються синергетичними й симбатними нанохімічними, наноструктурними і фізико-механічними контактними міжфазними взаємодіями, обумовленими хімічними і бактеріальними процесами і реакціями, частково підтвердженими в [7, 365]:



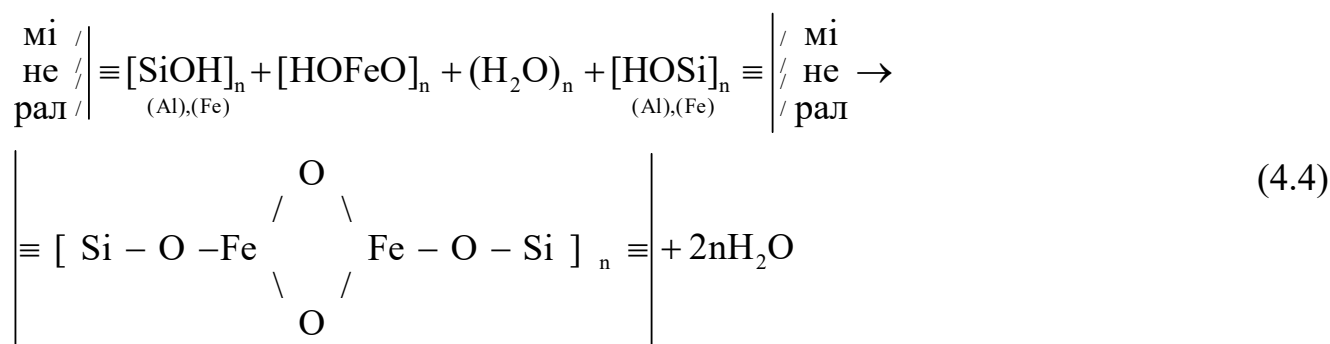
(міжфазна нанохімічна структурна поліконденсація силікатних нанокластерів і наночастинок);



(біоколоїдне відновлення-окиснення заліза за участі біогеоценозів);



(міжфазна нанохімічна контактна взаємодія і структуривання 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).

Як бачимо з наведених окремих схем процесів і реакцій, в міжфазних нанохімічних контактних взаємодіях приймають участь хімічно і мікробіологічно утворені нанокластери і наночастинок гідроксидів кремнію, заліза і алюмінію [7, 365]. Головна роль в цих процесах відводиться сполукам заліза, що підтверджують дані, наведені на Рис. 4.3 і в Табл. 4.2. При цьому, згідно схеми (4.3), нанокластерні структурні взаємодії між окремими мікрочастинками пелоїду обумовлені зв'язками O-Fe-O-Fe-O-, що не зовсім відповідає характеру зміни кривої напруги зсуву дисперсії пелоїду [365], також відображеної на Рис. 4.3. Так, із збільшенням витримки дисперсії в присутності біогеоценозу, згідно отриманим даним, росте кількість відновленого заліза і зростає напруга зсуву дисперсії, що вказує на формальне наноструктуривання дисперсії по схемі (4.3). Але більш детальне дослідження [365] показало, 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 (4.4). Згідно цієї схеми кількість зв'язків залізо – кисень зростає в 1,5 рази у порівнянні зі схемою (4.3), що вказує на вплив синергетичних явищ на міцність, стійкість і швидкість утворення контактних міжфазних наноструктурних зв'язків в системах типу НЗАССМ, що включають сполуки  $\text{Fe}^{3+}$ . В той же час, зв'язки, виникаючі по схемі (4.3), є проміжними і менш міцними. Вони менш стійкі тому, що такі структури схильні до перебудови під дією окиснювальних процесів, що ослаблює контактні взаємодії, тобто зменшує напругу зсуву. Тому на завершальному етапі біоколоїдних взаємодій, як виходить з отриманих даних і їх аналізу, тільки наногетит приймає участь у контактних наноструктурних міжфазних процесах між окремими мінеральними колоїдними і мікрочастинками ПО. Крім впливу біогеоценозів на складні біоколоїдні процеси в ЗАССМ, НЗАССМ і пелоїдних осадах, важливу роль в них відіграють і фізико-механічні процеси наноструктурування. Останні пов'язані з хіміко-мінералогічним складом глинистих компонентів ПО (Рис. 4.1), їх сорбційними (Рис. 4.2) і реологічними властивостями (Рис. 4.4-4.9), які суттєво залежать від масової частки вологи у складі відповідної дисперсії. Так, до складу пелоїдних осадів входять такі глинисті мінерали, як каолініт, гідрослюда, монтморилоніт у складі бентоніту і глауконіт (Рис. 4.1 і 4.10).

Найбільш схильний серед них до утворення наночастинок монтморилоніт, в якому вони розташовуються в контактній зоні між колоїдними частинками (Рис. 4.10d). Аналогічний, але при більшому розмірі наночастинок, характер поведінки демонструє гідрослюда (Рис. 4.10f). Мікроколоїдні частинки глауконіту складені в агрегати наночастинок, а для більш великих характерне часткове покриття їх поверхні мілкими наночастинками (Рис. 4.10e). Відповідний характер структуроутворення за рахунок глинистих частинок відмічається для пелоїдних осадів Чорного (Рис. 4.10a) і Азовського (Рис. 4.10c) морів.

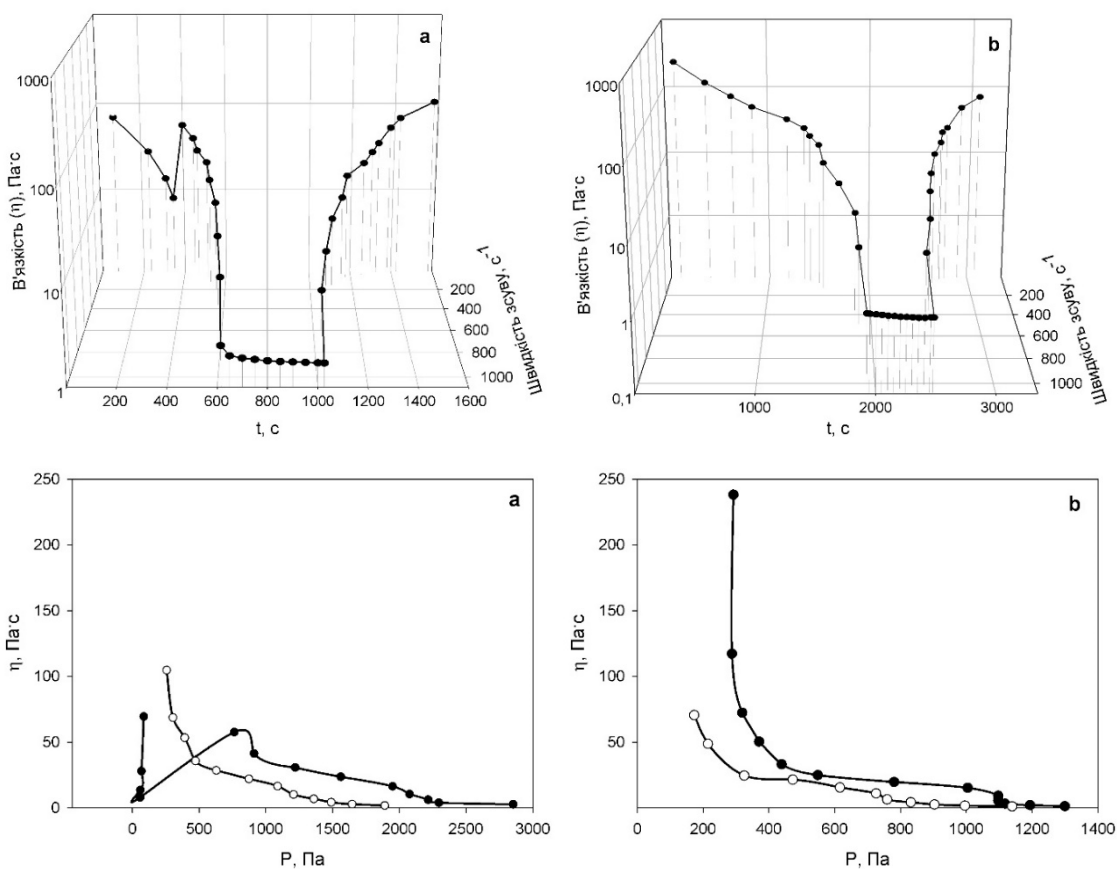


Рис. 4.4. Реограми чорноморських пелагічних осадів з масовою часткою вологи 65% (а) і 77% (б);

● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої

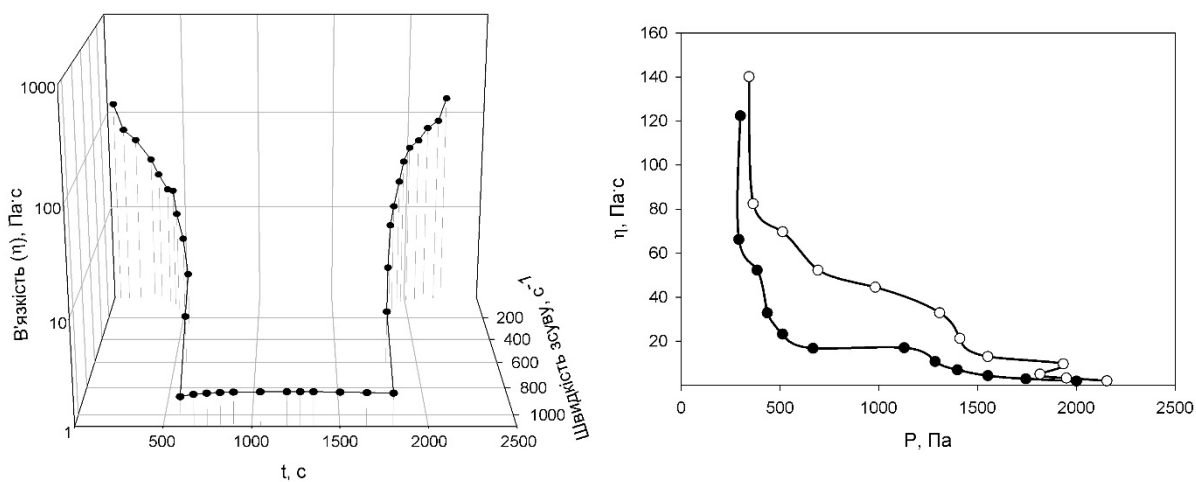


Рис. 4.5. Реограми кувальницького пелагічного осаду з масовою часткою вологи 55%;

● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої

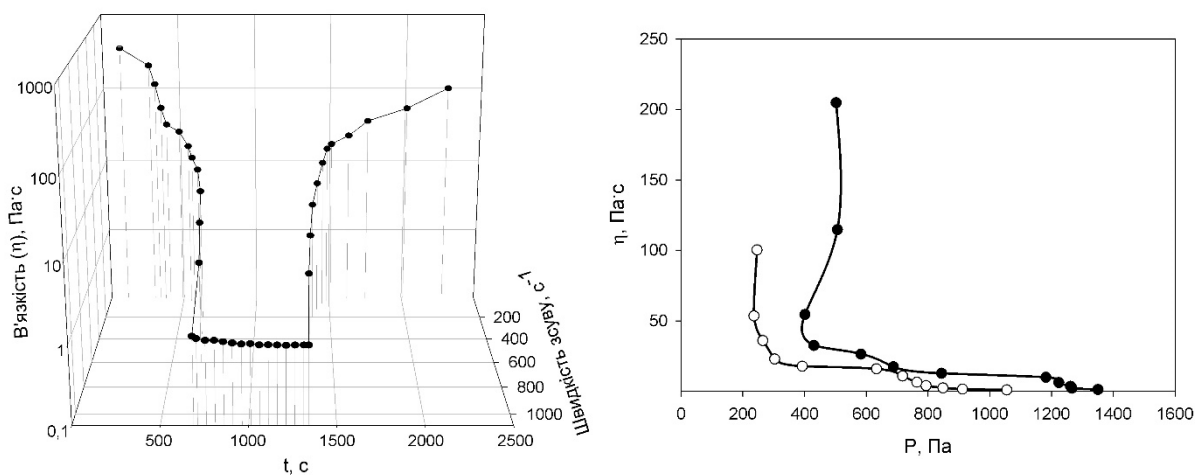
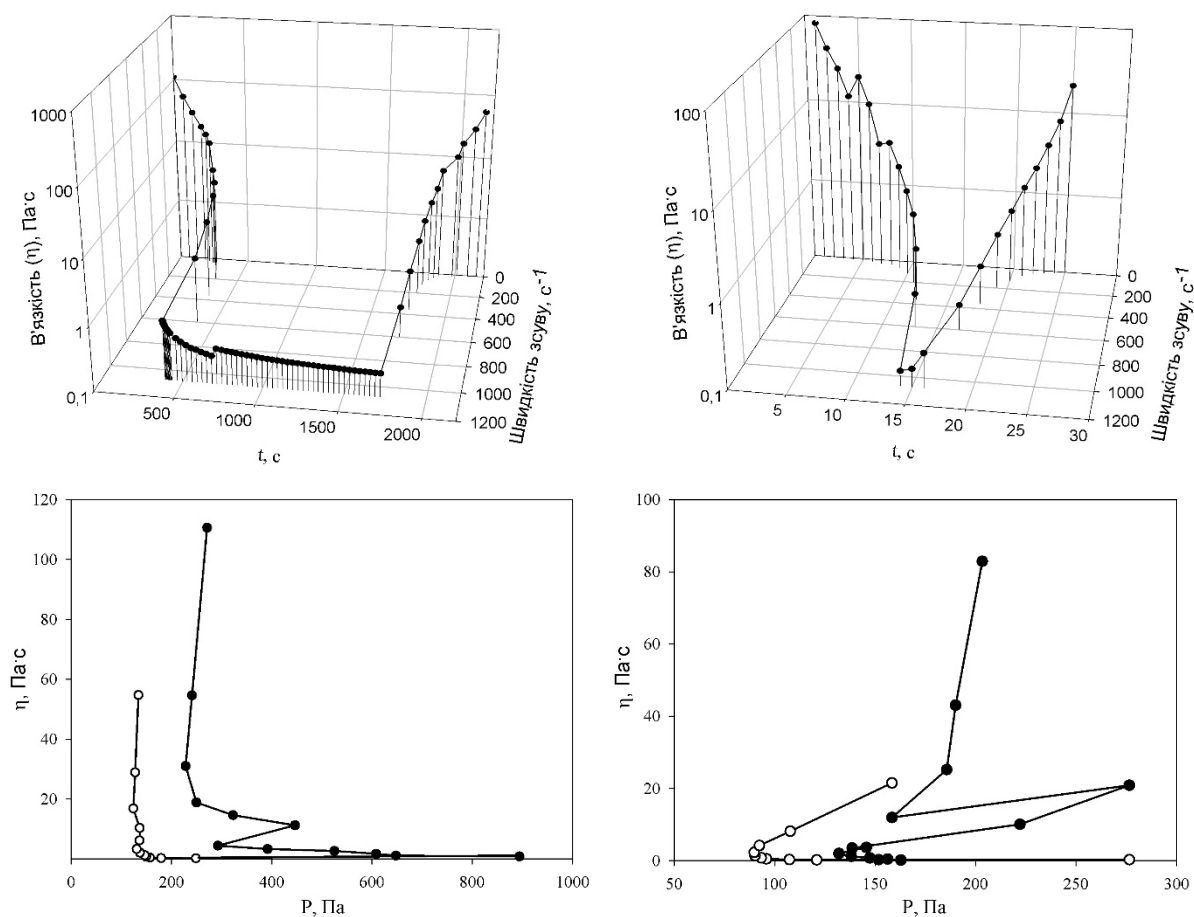


Рис. 4.6. Реограми азовоморського пелагічного осаду з масовою часткою вологи 77%;  
● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої



Нерівноважні умови (експрес зйомка)

Рівноважні умови

Рис. 4.7. Реограми суспензії бентонітової (монтморилонітової) глини з масовою часткою вологи 55%; ● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої

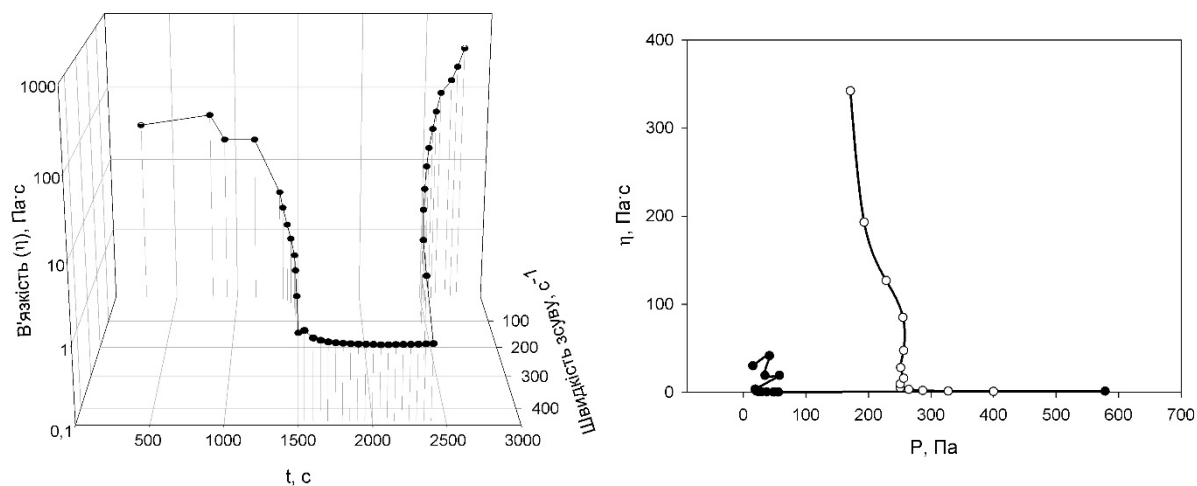


Рис. 4.8. Реограми суспензії глауконіту з масовою часткою вологи 50%;

● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої

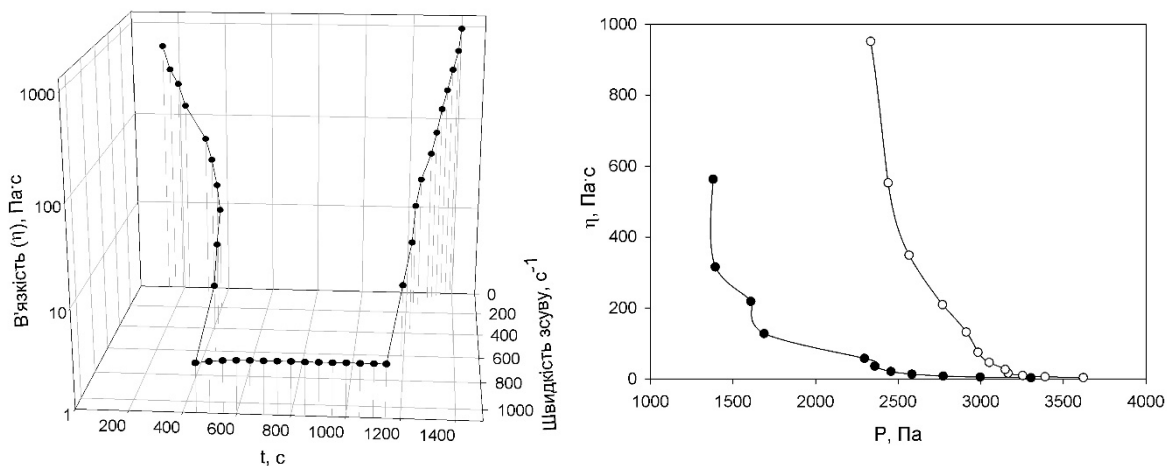


Рис. 4.9. Реограми суспензії гідрослюди з масовою часткою вологи 50%;

● – прямий хід та ○ – зворотній хід кривої

Пелоїдний осад Куяльницького лиману має у своєму складі агрегати глинистих наночастинок з розмірами 30-100 нм, які міцно з'єднані фазовими [7] контактами (Рис. 4.10b). Наведені результати підтверджуються і адсорбційними даними (Рис. 4.2), згідно з якими віддалені зразки чорноморських пелоїдів мають близькі структурно-адсорбційні властивості. Так, наприклад, ефективний радіус пор для них близький до 2,5 нм. Це свідчить, згідно стереометричних уявлень, про те, що мінімальний розмір наночастинок, формуючих пори в таких пелоїдах наближається до 4 нм. Найбільш вірогідно, що вони також з'єднані фазовими

контактами, що вже відмічено для структури куюльницького пелоїду (Рис. 4.10b). Найбільш інтенсивно на фізико-механічні властивості ЗАССМ, НЗАССМ і ПО впливає масова частка води, що входить до їх складу. Так, відносно мало концентровані суспензії чорноморських пелоїдів (35% і 23% твердої фази) характеризуються тиксотропним характером течії їх суспензій (Рис. 4.4).

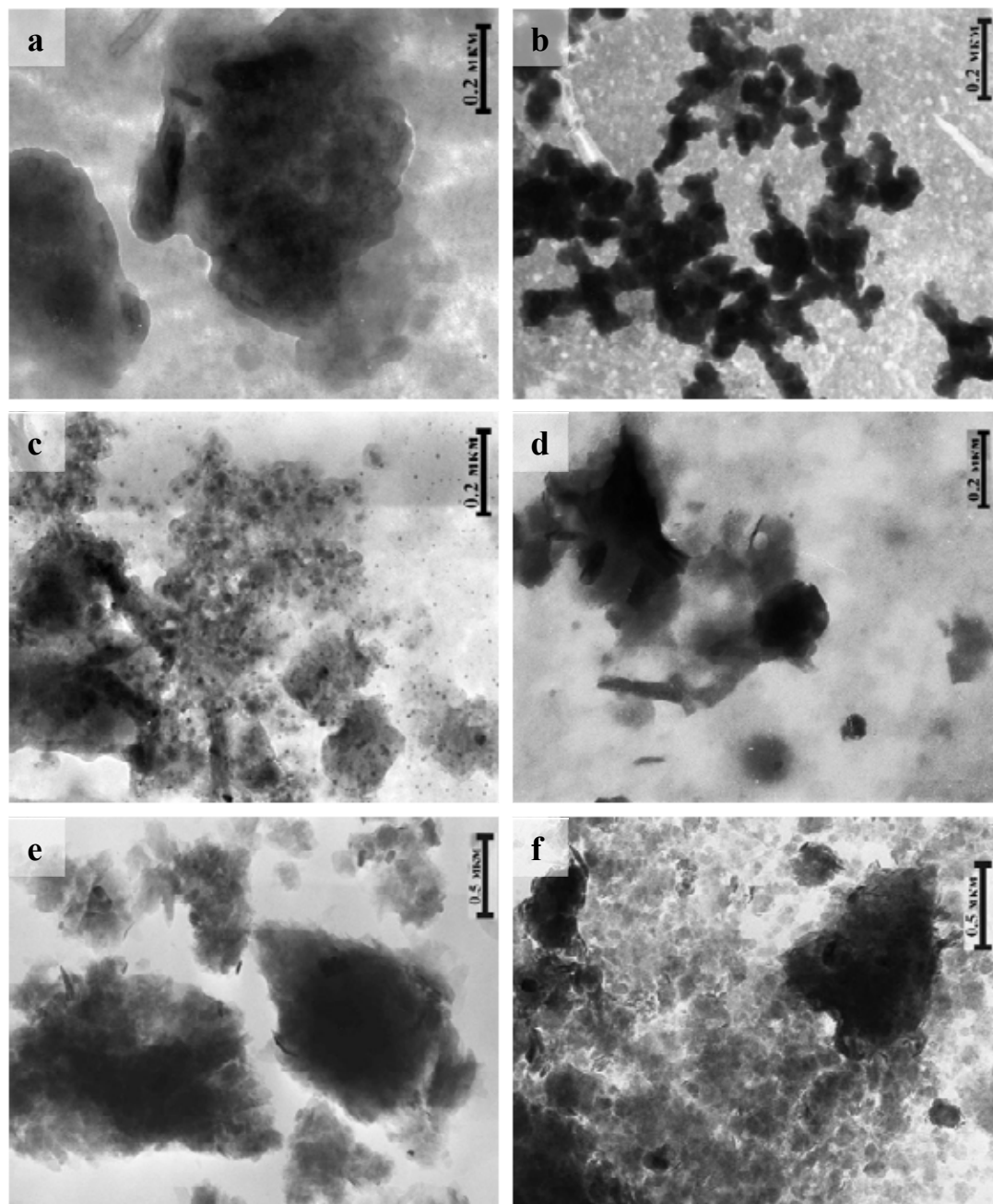


Рис. 4.10. Мікрофотографії пелоїдних осадів і глин:

а – чорноморський осад, б – куюльницький осад, с – азовочорноморський осад,  
 д - бентонітова глина, е – глауконіт, ф – гідролюда

Для куюльницького пелоїду аномальний реопексний характер течії відмічається при масовій частці твердої фази 45% (Рис. 4.5), що пояснюється, як вже відмічалось, міцними фазовими наноконтактами в агрегатах колоїдних частинок (Рис. 4.10b). Суспензії азовоморського пелагічного осаду при масовій частці вологи 77% (Рис. 4.6) характеризуються тиксотропним характером течії, подібним до малокоцентрованого чорноморського пелоїду (Рис. 4.4b). В той же час криві течії концентрованих суспензій бентонітової глини (Рис. 4.7), глауконіту (Рис. 4.8) і гідрослюди (Рис. 4.9) мають аномальний характер. Такий же характер відмічений і для концентрованої суспензії НЗАССМ з морського ПО, до складу якого входило 16% глинистих компонентів і 84% гетиту [365]. Всі ці чотири зразки мали концентрації, наближені до межі пластичності по Аттербергу, яка розділяє пластичний стан від умовно твердого (напівтвердого). Такі результати потребують додаткових пояснень із застосуванням уявлень класичної механіки.

На Рис. 4.11 наведено теоретичні криві навантаження і розвантаження матеріалу, характерні для пружно-текучого стану досліджуваного зразка. При навантаженні зразка (ділянки кривої ОСА) пружний стан твердого матеріалу переходить у текучий (ділянки СА). При знятті навантаження на ділянці АД пластичні властивості зразка зникають і повертається його пружність, характерна для твердого (напівтвердого) матеріалу в умовах незворотного процесу (точка В). При повторному навантаженні зразка (штрихова крива ВА') його пластичні властивості проявляються вже на ділянці АА' і зникають на ділянці А'D'. Розрахунковий вигляд кривих в'язкості для пластичної течії на ділянці САD, представлений на Рис. 4.11 (криві 1 і 2) показує, що зміна в'язкості зразка при навантаженні описується кривою 1 при нижчих значеннях межі текучості, ніж при розвантаженні (крива 2). Якщо порівняти ці криві (1 і 2) з відповідними аномальними реологічними кривими, представленими на Рис. 4.7-4.9 і в [365], то в першу чергу звертає на себе увагу аналогічний хід цих кривих, викликаний однаковим механізмом пластичної течії структур. Останній базується на явищі переходу системи від твердоподібного до пластичного стану в умовах синергетичного утворення фазових контактів [7]. В фазових контактах взаємодія мікро- і колоїдних

частинок по Ребіндеру обумовлена близькодійчими силами когезії або адгезії. Останні реалізуються на площі, значно перевищуючій площу елементарної ґратки. В цих умовах зціплення твердоподібних структур виникає із участю не менше  $10^3$  –  $10^4$  атомних зв'язків, тобто на нанорівні, або, по Ребіндеру, на колоїдному рівні с утворенням структурно-механічного бар'єру. На Рис. 4.10 показано такі фазові зв'язки виникають із участю наночастинок. На відміну від коагуляційних, такі зв'язки розпадаються незворотно, що і демонструють експериментальні криві на Рис. 4.7-4.9 і теоретичні криві на Рис. 4.10. Таким чином, можна вважати незаперечним, що аномальний хід реологічних кривих для концентрованих суспензій глинистих мінералів, НЗАССМ, ПО і пелоїдів обумовлений незворотнім розпадом фазових твердоподібних контактів, побудованих із блоків наночастинок на основі силікатів, алюмосилікатів і залізооксидосилікатів. Останні, як було вже показано вище, грають головну роль в цих процесах завдяки сполукам заліза в їх складі [реакції (4.1), (4.3) і (4.4)] і підсилюються метаболізмом мікроорганізмів у складі біогеоценозів: схема (4.2).

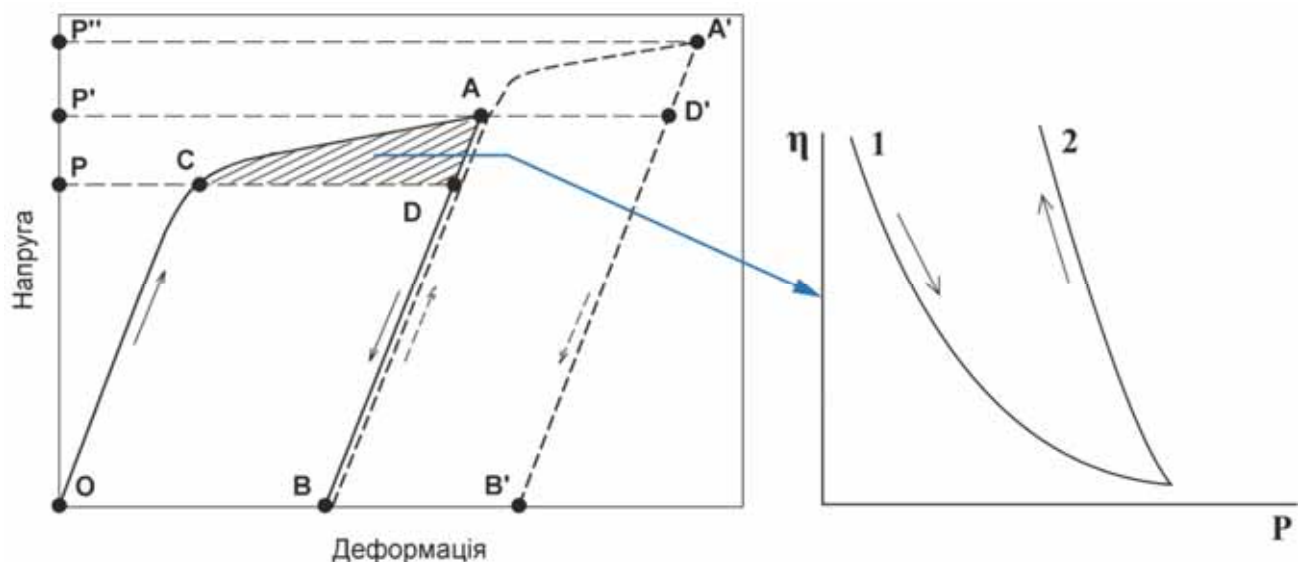


Рис. 4.11. Криві навантаження (OCA) та розвантаження (ADB) пружно-текучого матеріалу.

CAD – область пластичної течії, OC та DB – пружна деформація;

BAА'B' – повторне навантаження та розвантаження;  $\eta$  – в'язкість; CA, AA',

1 і 2 – криві навантаження і розвантаження в умовах пластичної течії

Отримані результати мають не тільки фундаментальне, але й практичне значення для наукового обґрунтування використання пелоїдних осадів і їх складових, наприклад, у якості аплікаційних матеріалів, для лікування обпалених поверхонь, ран і суглобів, в косметології, в екотехнологіях захисту навколишнього середовища і для інших цілей. Представляється цікавим використання у чистому вигляді головних мінеральних складових пелоїдних осадів – глинистих мінералів після їх обробки в біогеоценозах. Найбільш перспективними серед таких мінералів є монтморилоніт у складі бентонітів і глауконіт.

Стосовно медико-біологічних аспектів використання та впливу на біологічне середовище таких глинистих систем – досліджений бентоніт для аплікацій мав загальне мікробне число (КУО/г)  $1,1 \cdot 10^5$ ; патогенні стафілококи, кишкові ентерококи і синогнійна паличка були відсутні, що свідчить про відповідність бентоніту санітарним вимогам. Проби не проявили бактерицидної дії, але можуть служити для захисту екологічних бактерій від УФ – опромінювання або токсичних речовин завдяки неорганічним поживним речовинам (мікроелементам) і здатності до іонного обміну, а також служити мінімальним поживним субстратом для розмноження бактерій. Було встановлено, що бентоніт забезпечує лікувально-профілактичний ефект при лікуванні виразкової хвороби шлунку і гепатозі; ці ефекти виникали за рахунок адсорбційно-іонообмінної детоксикації організму з одночасним протизапальним і імунодефіцитним позитивним впливом і під дією залізооксидноалюмосилікатних наночастинок.

Відповідно глауконіт показав помірну бактерицидну дію. В пробах встановлено наявність:

1. сапрофітних бактерій, які є продуцентами каталази;
2. мікроорганізмів, які засвоюють азот;
3. олігокарботрофних бактерій;
4. гетеротрофних бактерій, які продукують поверхнево-активні амінокислоти;
5. марганець і залізоокиснювально-відновних бактерій.



Були відсутні міко- і спороутворювальні бактерії, дріжджі, актиноміцети і стрептоміцети. Найбільш ефективним глауконіт виявився при лікуванні дексаметазонового артрозу і ендогенної інтоксикації.

Крім вказаних переваг, було підтверджено, що дослідженні глини, як і вміщуючи їх пелоїди, завдяки хімічному складу (присутність заліза і мікроелементів) та надзвичайно високій адсорбуючій здатності ефективні при корекції генетично пошкодженої системи згортання крові при гемофілії [366].

Дослідження бентоніту і глауконіту в умовах моделювання їх впливу під дією біогеоценозів на властивості більш складних матеріалів – пелоїдів і пелагічних осадів дозволили встановити, що зміни їх фізико-хімічних властивостей корелюють з наноструктурно-нанохімічними перетвореннями глинистих мінералів, які проходять з участю оксидно-силікатних сполук заліза – схеми (4.1)-(4.4). Останні відповідно пов'язані із змінами лікувальних властивостей пелоїдів і глин, які входять до складу пелоїдів.

Таким чином, фізико-хімічними, колоїдно-хімічними і біоколоїдними методами, з використанням теоретичних уявлень фізико-хімічної і класичної механіки та геомеханіки, проаналізовано наноструктурно-нанохімічні процеси за участю біогеоценозів в залізооксидноалюмосилікатних системах і матеріалах (ЗАССМ) з утворенням нано- і мікроструктурних НЗАССМ. Оскільки загальним властивостям таких систем найбільш повно відповідають властивості пелоїдних осадів (ПО), у якості головних матеріалів досліджень були вибрані чорноморські і азовоморські глиновміщуючі ПО та інші пелоїди і головні залізовміщуючі глини. 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 залізоредукуючі і автотрофні бактерії, які виробляють сотні і тисячі поверхнево-активних речовин (ПАР) – амінокислоти та інші органічні 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  $Fe^{2+} \cdot Fe^{3+}$  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:  $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}FeOOH$  (лепідокрокит)  $\rightarrow \alpha\text{-}FeOOH$  (гетит), 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. Показано, 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 у якості антибактерицидних композицій і для корекції генетично пошкодженої системи згортання крові при гемофілії.

Підсумовуючи, можна відмітити, що нанохімічне структурування вивчених систем і осадів лімітується процесами метаболізму мікроорганізмів, в першу чергу залізоредукуючих і автотрофних бактерій, які продукують поверхнево-активні речовини. При цьому бактеріальні реакції призводять до переходу  $Fe^{3+}$  мікро- і макрочастинок залізовміщуючих мінералів в наночастинок 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 (ШПГ)  $\text{Fe}^{2+}\cdot\text{Fe}^{3+}$  (Green Rust) типу  $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ . Хімічна трансформація ШПГ при подальшій взаємодії з  $\text{O}_2$  повітря призводить до утворення наногетиту ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ), який в контактних зонах мікро- і колоїдних частинок силікатних або алюмо-залізосилікатних мінералів за рахунок взаємодій (4.1) – (4.3) структурує такі дисперсні мінерали по загальній схемі (4.4). Далі утворюються нові залізо-оксидно-гідроксидні алюмосилікатні речовини з новими властивостями у складі мікроструктур. Показано, що поряд з головним процесом в структурних перетвореннях 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 і геомеханіки. Показано, що реологічні процеси в концентрованих глинистих і глинисто-пелоїдних суспензіях характеризуються аномальним характером їх течії і в'язко-пластичними властивостями, близькими до межі пластичності по Аттербергу. Встановлений механізм такого процесу. Показано, що глинисті мінерали не тільки впливають на процеси практичного використання пелоїдів. Вони можуть бути основою для створення бактерицидних глинистих композицій із спеціальними властивостями, а також для створення антифільтраційних мембран при розробці різних екотехнологій, що потребує окремих досліджень.

## **4.2. Біоколоїдно-хімічні і нанохімічні процеси в пелоїдах на основі карбонат-та залізовміщуючих глинистих мінералів**

### **4.2.1. Вступ**

Глиновміщуючі пелоїди або лікувальні грязі, роль яких у лікувально-курортній практиці постійно зростає, це органо-мінеральні тонкодисперсні мулові донні відкладання водойм. Останні як правило утворюються в результаті біоколоїдного розкладання флори і фауни водойм мікроорганізмами з одночасною мікро- і наноструктурною перебудовою неорганічної основи пелоїдів внаслідок

складних біоколоїдних (колоїдно-хімічних і біохімічних) процесів [21, 23, 336, 367]. До складу глиновміщуючих пелоїдів входять мікродисперсні і нанодисперсні глинисті мінерали, карбонати, польові шпати, кварц, опал, діатоміти, мікроорганізми і мікроводорості, біологічно активні органічні речовини, сірчисті та інші сполуки [21, 336, 368-370]. Лікувальні грязі мають різні властивості, різноманітний хімічний, мінеральний та мікробний склад. Проте вони мають у багатьох випадках практично аналогічний фізіологічний і терапевтичний вплив на різні функції живого організму. Вони широко використовуються в багатьох країнах світу як лікувальні і косметичні композиції в пелоїдотерапії, косметології та медицині. У зв'язку із цим зростаючий практичний інтерес до пелоїдів приводить до виснаження їх запасів та їх якості. Ця проблема може бути вирішена як пошуком нових родовищ лікувальних грязей, так і систематичними колоїдно-хімічними, біоколоїдними і медичними дослідженнями пелоїдів відомих і нових родовищ із метою розробки наукових основ одержання нових вискоєфективних композицій та їх раціонального використання в курортній і медичній практиці.

Одним з перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є введення до складу пелоїдів і комплексне дослідження впливу на них нанодисперсних неорганічних добавок глини, сорбентів і солей [21, 336, 368-374]. Такі дослідження проводяться як на пелоїдах досить давно розроблювальних родовищ, широко розповсюджених в Україні в курортній зоні Чорного і Азовського морів, так і на нещодавно відкритих глибоководних (до 2км) донних відкладаннях Чорного моря. Було встановлено, що донні відкладання Чорного моря, які безсумнівно існують в інших морях і океанах відповідно до широко відомих геологічних механізмів утворення пелагічних осадів, мають унікальні лікувальні властивості [336]. Однак вплив на протікаючі у них колоїдно-хімічні і нанохімічні процеси при введенні в них нанорозмірних добавок практично не вивчався. Це послужило підставою для проведення цього дослідження.

#### 4.2.2. Колоїдно-хімічні характеристики пелоїдів та пелоїдних композицій

У якості зразків для колоїдно-хімічних і медико-біологічних досліджень використовували пелоїди глибоководного чорноморського родовища, підготовку яких проводили відповідно до рекомендацій [21, 23].

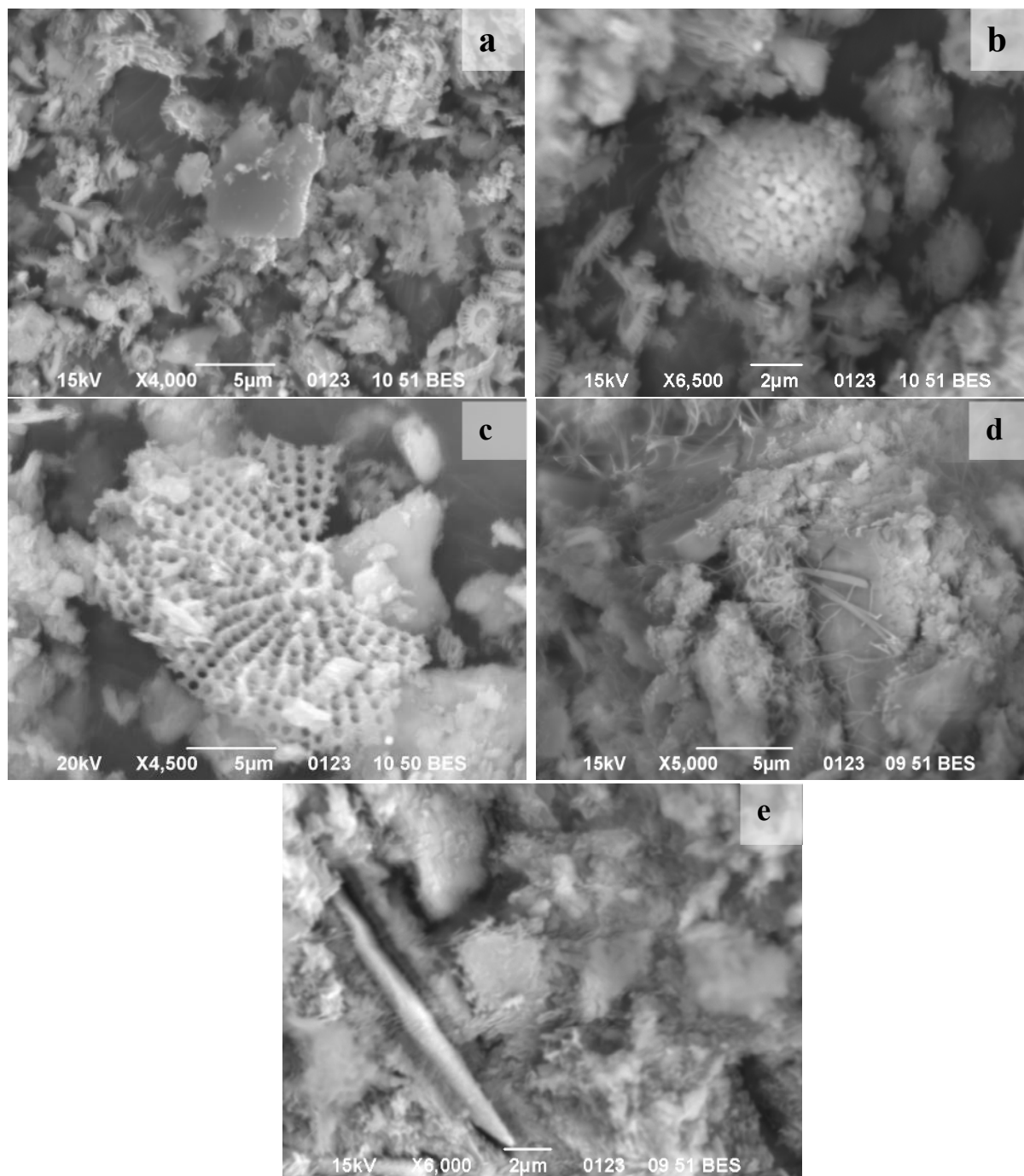


Рис. 4.12. Мікрофотографії зразків пелоїдів (а, b, с, d, е – пояснення в тексті)

Аналіз мікрофотографій зразків пелоїдів (Рис. 4.12) показав, що вони містять частинки з розмірами від 0,1 до 5-10 мкм. Мінеральна складова пелоїдів представлена глинистими мінералами, карбонатними продуктами розпаду мікроорганізмів (Рис. 4.12a), сульфідними утвореннями (центральна частина Рис. 4.12b), залишками найпростіших ракоподібних (Рис. 4.12c). На Рис. 4.12d представлена мікрофотографія пелоїдної композиції з добавкою хімічно осаджених нано- і мікрочастинок карбонату кальцію. На Рис. 4.12e представлена мікрофотографія пелоїдної композиції, в якій присутні природні нано- і мікрочастинок карбонату кальцію після енергійного турбулентного диспергування вихідної композиції. Спектральне дослідження хімічного складу окремих точок на мікрофотографіях обраних для досліджень пелоїдів показала наявність в них карбонатів, оксидів алюмінію, кремнію, заліза, а також сульфідів у широкому інтервалі концентрацій (Табл. 4.3).

Таблиця 4.3

Хімічний склад окремих точок мікрофотографій пелоїдів, обраних для досліджень

Елементи	Вміст елементів, знайдений для окремих точок мікрофотографій, мас.%										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C	19,95	3,95	12,26	21,15	48,80	4,99	17,13	7,60	12,21	12,19	9,23
O	15,04	60,29	61,23	40,66	37,87	60,00	57,71	45,96	57,00	58,76	60,36
Na	–	0,29	2,15	0,36	0,17	1,95	0,65	0,30	0,43	1,29	6,25
Mg	–	0,35	–	0,85	0,29	0,55	0,63	0,23	1,37	1,38	–
Al	–	12,76	4,36	8,37	3,31	8,11	4,26	2,88	6,72	6,27	5,81
Si	0,86	15,29	14,88	15,82	4,68	17,00	15,46	39,13	13,21	13,30	17,51
S	34,82	–	–	–	0,13	–	–	0,39	–	–	–
Cl	–	–	0,24	–	–	–	0,35	–	0,55	0,43	–
K	–	4,52	1,93	5,86	1,33	0,28	0,95	0,99	1,29	2,04	–
Ca	1,36	1,87	2,39	5,36	2,94	5,93	1,48	1,77	2,92	2,38	0,83
Fe	27,01	0,68	0,57	1,58	0,49	1,19	1,37	0,74	4,28	1,96	–
Br	0,95	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Сума	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Мікроелементний склад пелоїдів, мас.% : 0,015 Mn; 0,003 Ni; 0,0003 Co; 0,03 Ti; 0,008 V; 0,006 Cr; 0,0003 Mo; 0,0006 Nb; 0,02 Zr; 0,005 Cu; 0,002 Pb; 0,0001 Ag; 0,0001 Bi; 0,006 Zn; 0,0004 Sn; 0,0008 Ga; 0,0003 Be; 0,002 Sc; 0,02 Ce; 0,01 La; 0,003

Y; 0,08 P; 0,005 Li; 0,02 Ba. Усереднений хімічний склад використаних у роботі пелоїдів, мас.% : 54,57 SiO<sub>2</sub>; 11,35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5,54 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 8,87 CaO; 1,80 MgO; 0,02 MnO; 1,19 Na<sub>2</sub>O; 1,86 K<sub>2</sub>O; 14,71 в.п.п. (втрати при прожарюванні). У цілому, дослідження використаних у роботі пелоїдів різними фізико-хімічними методами [336] показали їх повну відповідність встановленим у лікувально-курортній практиці нормам і вимогам до колоїдно-хімічних властивостей і до складу.

Для оцінки фізіологічної дії пелоїдів робились неінвазивні дослідження *in vivo* на пацюках лінії Вістар, за якою пацюкам робили тіопенталову пробу та занурювали хвости пацюків на 2 години у випробовувані суспензії при температурі 40±1°C. По часу засинання та часу сну, за відомою методикою, оцінювали вплив на ЦНС та антитоксичну дію на печінку, тобто адаптогенну дію речовин на піддослідних тварин.

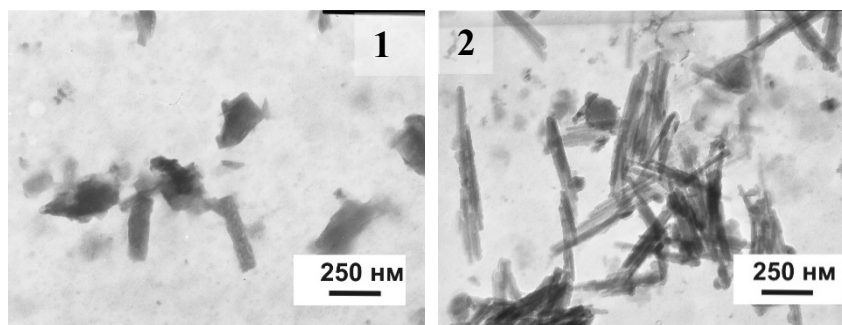


Рис. 4.13. Мікрофотографії компонентів черкаського бентоніту:  
монтморилоніт (1), атапультит (2)

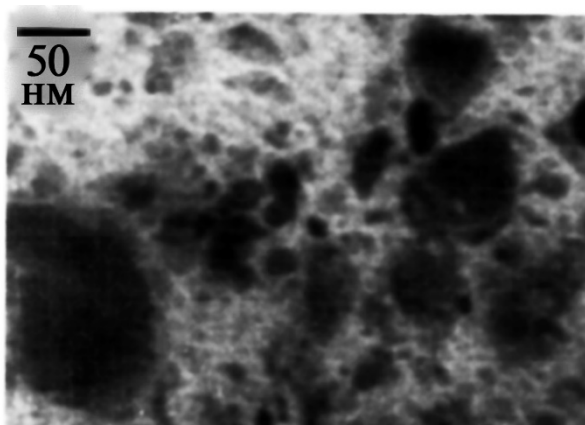


Рис. 4.14. Мікрофотографія наночастинок із бентоніту з органічним прекурсором, прожареного при 600°C



Рис. 4.15. Мікрофотографія наночастинок карбонату кальцію

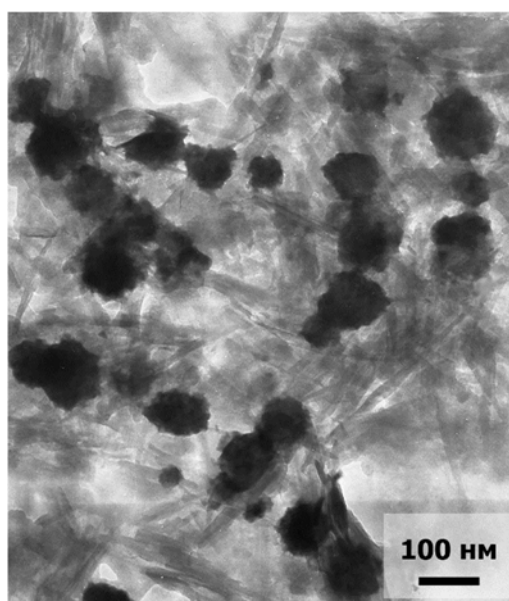


Рис. 4.16. Мікрофотографія полімінеральної глини з добавкою карбонату кальцію

В якості нанодобавок до пелоїдів використовували природну залізовмісну бентонітову глину Дашуковського району Черкаського родовища і залізовмісний сапоніт Варварівського родовища (Україна), які піддавали ультразвуковій обробці з метою утворення мікро- і наночастинок (Рис. 4.13) та вводили до складу пелоїду. Хімічний склад бентоніту, мас.% : 53,61  $\text{SiO}_2$ ; 14,02  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7,63  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,96  $\text{CaO}$ ; 4,43  $\text{MgO}$ ; 0,39  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,31  $\text{K}_2\text{O}$ ; 18,61 в.п.п. Хімічний склад сапоніту, мас.% : 46,73  $\text{SiO}_2$ ; 5,12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2,76  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 23,21  $\text{FeO}$ ; 3,87  $\text{CaO}$ ; 11,43  $\text{MgO}$ ; 0,24  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 0,26  $\text{K}_2\text{O}$ ; 13,67 в.п.п. Бентоніт піддавали також термодеструкції при  $600^\circ\text{C}$  (Рис. 4.14) за методикою [374]. Нанодисперсний карбонат кальцію, який також використовували в якості добавки до пелоїдів, готувався хімічним осадженням з розчину за методикою [375]. Розмір утворюваних наночастинок перебував у межах 20-100 нм



(Рис. 4.14-4.16). Фізіологічні дослідження із застосуванням композицій пелоїдів з наноматеріалами (Рис. 4.12) виконували, згідно з рекомендаціями [376], шляхом визначення реакції різних систем організму здорових тварин – білих пацюків лінії Вістар, на дію композицій. При цьому вплив пелоїдів і пелоїдних композицій на центральну нервову систему (ЦНС) і печінку визначали шляхом введення в черевну порожнину тварин розчину тіопенталу натрію в кількості 0,75 мг сухої речовини на 100 г маси тіла. Враховували час засипання тварин у хвилини після введення барбітурату, який характеризував вплив композицій на ЦНС. Відповідно тривалість медикаментозного сну характеризувала антитоксичну здатність печінки. Визначалися також показники сечоутворення.

#### **4.2.3. Дослідження медико-біологічної активності НЗАССМ і ПО на основі карбонатвміщуючих пелоїдів**

Дані, наведені на Рис. 4.17, показують, як впливає шкірно-резорбтивна дія природних бентонітів у складі пелоїдів на функціональний стан ЦНС і печінки піддослідних лабораторних тварин. Так, додавання 5 % і 10 % бентоніту до пелоїдів майже не впливає на час засипання і тривалість сну при проведенні метаболічної проби з барбітуратами. Це дає підставу вважати [376], що при цьому також відсутній негативний вплив такої композиції на центральну нервову систему та печінку. Збільшення концентрації бентоніту до 15 % або введення 5% сапонітової глини в пелоїдну композицію знижує метаболічні процеси в печінці, про що свідчить збільшення тривалості метаболічного сну у тварин при проведенні тіопенталової проби. При цьому функціональний стан ЦНС зберігається на рівні фонових значень.

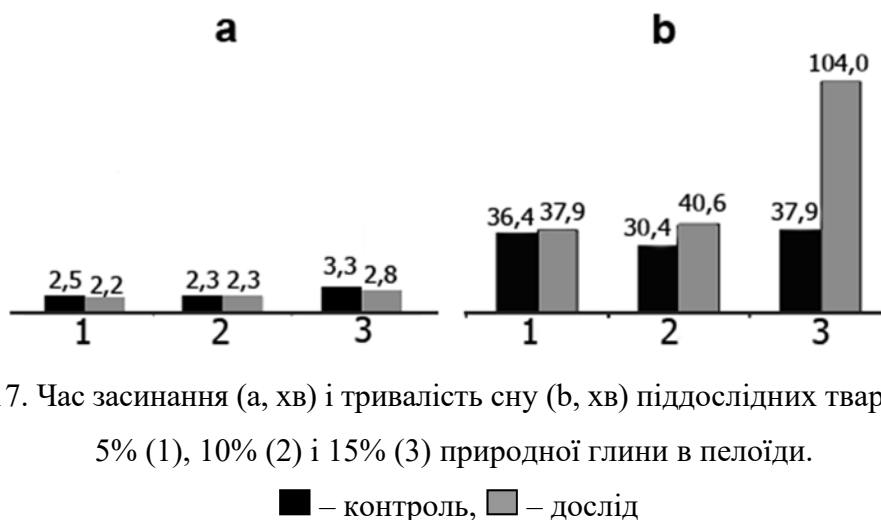


Рис. 4.17. Час засинання (а, хв) і тривалість сну (b, хв) піддослідних тварин при введенні 5% (1), 10% (2) і 15% (3) природної глини в пелоїди.

■ – контроль, ■ – дослід

Тестування функціонального стану нирок піддослідних тварин під впливом шкірно-резорбтивної дії пелоїдів з нанодобавками показало, що при додаванні 5% бентонітових глин функції нирок практично не змінюються. При збільшенні добавки глин до 10% спостерігаються негативні явища, які проявляються в зниженні швидкості фільтрації первинної сечі в клубочках нефронів. Це викликає зниження добового діурезу в 1,5 рази, добової екскреції сечі в 1,2 рази, а креатиніну – в 1,6 рази. Додавання 5% сапонітової глини до пелоїдів стимулює взаємовиключні процеси сечоутворення: фільтрацію первинної сечі та реадсорбцію води. При цьому спостерігається відсутність змін добового діурезу, а виведення креатиніну збільшується в 1,5 рази, хлоридів – в 1,3 рази. Добова екскреція хлоридів і реакція добової сечі залишається без змін.

Таким чином, проведені дослідження дають підставу вважати, що при введенні в пелоїди до 5 % природних бентонітових або сапонітових глин, їх колоїдно-хімічні властивості практично не впливають на медико-біологічні характеристики пелоїдних композицій. Дослідження впливу термодеструктурованої при 600°C бентонітової глини на біологічну активність пелоїдів (Рис. 4.18) показало, що введення такої добавки в кількості 5 і 10% помітно змінює медико-біологічні характеристики композицій. Причому вплив на ЦНС залишається практично без змін, але підсилюється антитоксична здатність печінки,

про що свідчить скорочення тривалості медикаментозного сну в 3 рази (5% бентоніту) і в 1,9 рази (10% бентоніту).

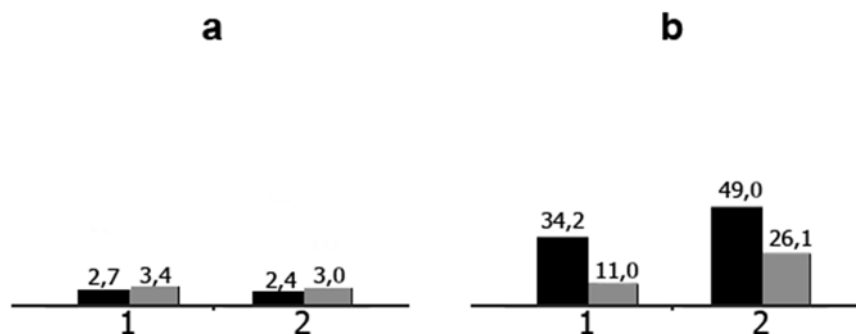


Рис. 4.18. Вплив добавки до пелоїдів прогрітого при 600°C бентоніту на тривалість засипання (а, хв) і медикаментозного сну (б, хв) піддослідних тварин. 1 і 2 – 5% і 10% бентоніту відповідно; ■ – контроль, ■ – дослід

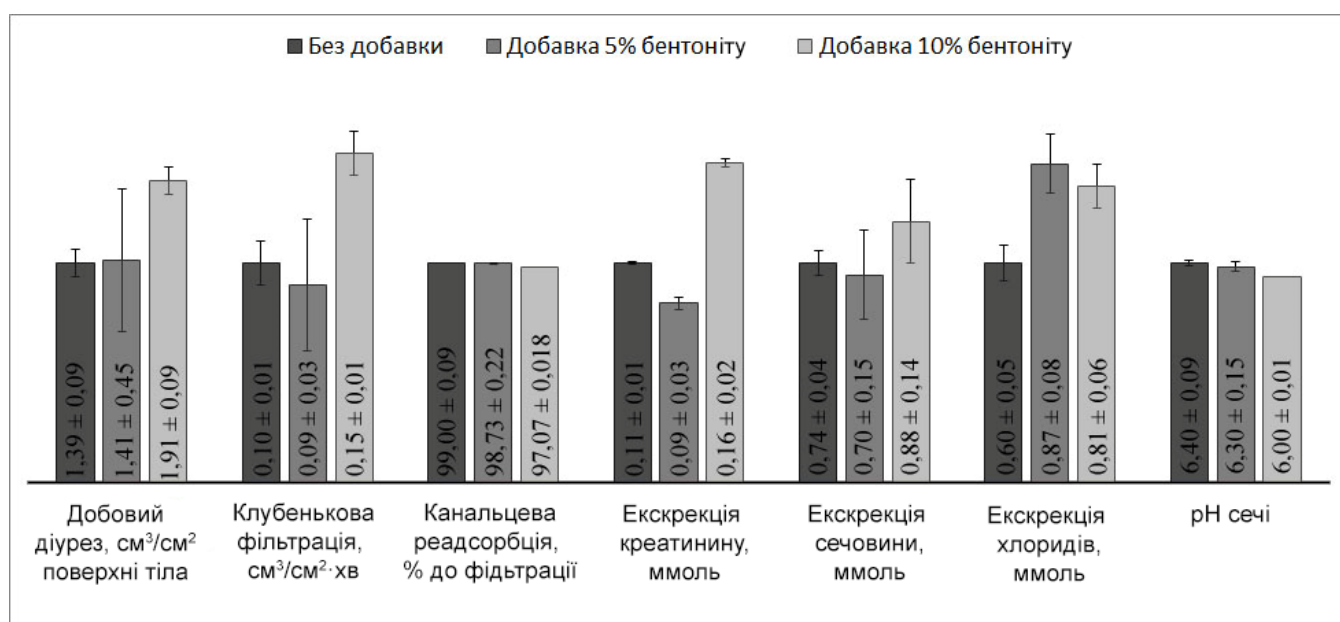


Рис. 4.19. Шкірно-резорбтивний вплив пелоїдних композицій з добавкою прожареного при 600°C бентоніту на функціональний стан нирок білих пацюків лінії Вістар

Як випливає з даних Рис. 4.19, сечоутворення в пацюків помітно поліпшується при додаванні в пелоїди 10% прожареного бентоніту. Ріст добового діурезу при цьому обумовлений ростом швидкості фільтрації первинної сечі при незмінній реадсорбції води в канальцевій структурі нирок.

Добавки (Рис. 4.20) хімічно осаджених наночастинок карбонату кальцію в пелоїди в кількості 5, 10, 15% від маси пелоїдів показали, що функціональний стан

ЦНС не змінюється, а антитоксична здатність печінки зростає в 2-3 рази. Добавки 5 і 10% карбонату кальцію не впливають на функціональний стан нирок при шкірно-резорбтивному застосуванні. При додаванні до пелоїду 15%  $\text{CaCO}_3$  зростає в 1,5 рази швидкість фільтрації первинної сечі в клубочках нефронів при зниженні кількості реадсорбованої води в каналцевій структурі нирок. Крім того, підсилюється вивідна функція нирок, про що свідчить ріст екскреції креатиніну в 1,5 рази і сечовини в 1,2 рази, а також більш активно з організму пацієнтів виводяться хлориди.

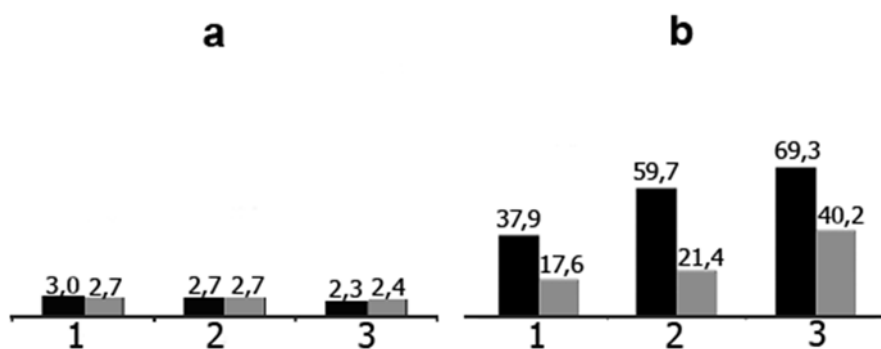
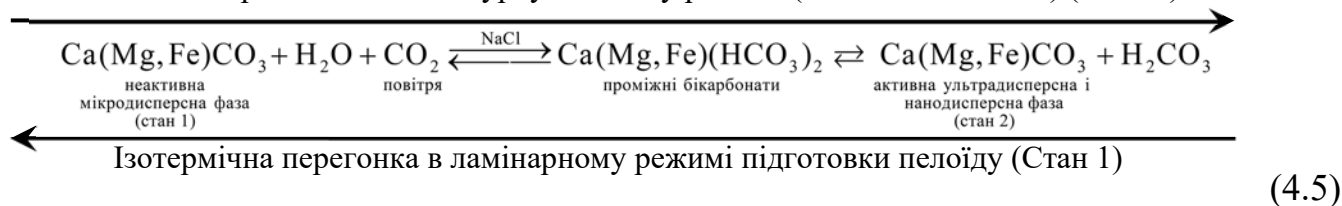


Рис. 4.20. Вплив наночастинок карбонату кальцію на тривалість засипання (а, хв) і медикаментозного сну (б, хв) піддослідних тварин. 1, 2, 3 – 5, 10, 15 % карбонату кальцію відповідно; ■ – контроль, □ – дослід

Однак такі результати отримані для пелоїдних композицій, у які штучно вводилася суспензія карбонату кальцію, що містить наночастинок. Згідно даних [380], їхня роль поступово нівелюється, тому що глинисто-карбонатні композиції в стані спокою зазнають старіння у зв'язку з процесом ізотермічної перегонки в них і переходом наночастинок в неактивні мікрочастинок (Схема 4.5, стан 1). У той же час там же [380] показано, що у відкритих дисипативних системах (в умовах турбулентного перемішування при швидкості більше  $1000 \text{ c}^{-1}$ ) може спостерігатися, у присутності  $\text{NaCl}$ , розчиненого в дисперсійному середовищі, і діоксиду вуглецю повітря, явище нанохімічного диспергування – нанохімічної переконденсації (Схема 4.5, стан 2) неактивних мікрочастинок карбонатів з утворенням відповідних активних наночастинок, наприклад за узагальненою схемою:

Нанохімічна переконденсація в турбулентному режимі (аплікація пелоїдів) (Стан 2)



Зі схеми (4.5) випливає, що, застосовуючи інтенсивне перемішування, можна диспергувати мікрочастинки карбонатів, що втримуються в природних солоних пелоїдах, також і до наночастинок відповідно до механізму нанохімічного диспергування та наступної переконденсації, який представлено в [380]. Дійсно, реологічні дослідження на модельній композиції, що містить 90 % монтморилонітової глини і 10 % мікродисперсного карбонату кальцію, приготовленої за рекомендаціями [380], показали істотні зміни параметрів у пелоїдних суспензіях після їх інтенсивного перемішування. Так, згідно даних таблиці 4.4, ефективна в'язкість 50 %-ої глинисто-карбонатної суспензії росте в умовах її тривалого інтенсивного перемішування і знижується в стані спокою, що вказує на протікання процесу у відповідності зі схемою (4.5).

Тестування реальних пелоїдних суспензій після їх інтенсивного перемішування в енергодисперсійному млині показало, що їх біологічна активність, у межах помилки вимірювань, відповідає даним, отриманим для штучно приготовлених пелоїдних композицій (Рис. 4.20).

Таблиця 4.4

Залежність ефективної в'язкості глинисто-карбонатної суспензії від тривалості перемішування

Час реологічного вимірювання після перемішування (1) або в стані спокою (2)	В'язкість 50 %-ної пелоїдної суспензії, Па·с	
	після інтенсивного перемішування (1)	у стані спокою після перемішування (2)
1 хвилина	0,23	16,50
10 хвилин	4,30	14,80
1 година	9,80	9,10
10 годин	16,80	6,50

Ці результати, безсумнівно, свідчать на користь того, що при перемішуванні реалізується механізм часткового нанохімічного диспергування мікрочастинок

залізоалюмосилікатів та карбонатів (табл.4.5) під впливом механохімічних процесів, що сприяють його здійсненню [23, 105], що, у свою чергу, впливає на колоїдно-хімічні властивості та медико-біологічну активність пелоїдів.

Дослідження впливу біоколоїдно-хімічних і нанохімічних процесів за участю мікро- і наночастинок монтморилоніту і карбонату кальцію, що входять до складу бентонітів, композицій залізовмісних глин і глибоководних морських глиновміщуючих пелоїдів, які використовуються у якості лікувальних грязей, показало, що природний бентоніт, що містить нано- і мікрочастинки та складається приблизно з 85% монтморилоніту, 5% палигорськіту (аттапульгіту), 4%  $\text{CaCO}_3$  і 6% кварцового піску, при його введенні в глинисті пелоїдні композиції до масового вмісту 10%, практично не впливає на їх медико-біологічні властивості. При введенні в пелоїди прожареного при  $600^\circ\text{C}$  бентоніту за методикою [317] або [379], до його масового вмісту 15%, медико-біологічна активність пелоїдних композицій зростає в 2-3 рази за рахунок часткового (табл. 3.1, табл. 4.5) утворення в процесі регідратації нано- і мікрочастинок. Аналогічний вплив на бальнеологічні властивості пелоїдних композицій виявляють і наночастинок карбонату кальцію, у той час як його макро- і мікрочастинок й мікрочастинок монтморилоніту в складі бентонітів практично не впливають на медико-біологічні показники пелоїдів. Обговорені механізми вивчених процесів.

Таким чином, у результаті проведеного дослідження встановлено, що біоколоїдний вплив добавок природних бентонітів і сапонітів до пелоїдів практично не змінюють біологічну активність лікувальних грязей і, отже, не погіршують бальнеологічні характеристики пелоїдних композицій. При цьому, прожарені бентоніти і кальцит при концентрації до 15% покращують біологічну активність пелоїдів.

Ці результати свідчать про те, що збільшення кількості наночастинок у пелоїдах за рахунок введення в них прожарених бентонітів і карбонату кальцію підсилює біологічну активність пелоїдів за рахунок зміни їх біоколоїдних

властивостей, а також імовірно за рахунок підвищеної сорбційної і іонообмінної здатності наночастинок кальциту та прожарених, а потім регідратованих глинистих мінералів у складі бентоніту [317, 336, 374, 377-379]. В той же час у природному бентоніті в складі пелоїдів, на відміну від прожареного, у присутності домішок кальциту і хлориду натрію пригнічується процес утворення наночастинок по механізму, описаному в [380], що не сприяє поліпшенню біологічної активності.

У результаті виконаного дослідження та аналізу накопичених відомостей про колоїдно-хімічні і нанохімічні перетворення глинисто-карбонатних структур [23, 380] показано, що наявність наночастинок у складі глинисто-карбонатних пелоїдів, що містять солоне водне середовище (ропу) і контактуючих з CO<sub>2</sub> атмосферного повітря, може суттєво впливати на колоїдно-хімічні властивості пелоїдних композицій і їх біологічну активність. Встановлено взаємозв'язок нанохімічних перетворень, колоїдно-хімічних властивостей і біологічної активності пелоїдних композицій, залежно від того, перебувають такі композиції в стані спокою, наприклад при аплікації на шкіру тварини, (термодинамічно ізольована система) або перемішування (відкрита дисипативна система), що підтверджують висновки, отримані раніше [23, 380] для інших глинисто-карбонатних колоїдних систем, дисперсійне середовище яких контактує з CO<sub>2</sub> повітря та містить розчинені солі, переважно хлорид натрію. Однак такий взаємозв'язок є досить складним, тому що до кінця не з'ясована роль глинистих мінералів у зміні біоколоїдних властивостей пелоїдів, що вимагає подальших досліджень.

### **4.3. Біоколоїдно-хімічне модифікування дисперсних морських пелітових осадів і пелоїдів мінеральними нано- і мікрочастинками**

#### **4.3.1. Вступ**

Як вже відмічалось, в останні роки постійну увагу дослідників приділено глинисто-карбонатним залізовмісним високодисперсним пелагічним осадам і пелоїдам, які мають велике практичне значення в медицині, бальнеології та косметології [381-388, 368, 371, 372]. Зокрема, до таких осадів і пелоїдів

відносяться донні відкладання морів і океанів, колоїдно-хімічні властивості яких вивчено недостатньо [53, 108] або ж недостатньо вивчалися на модельних композиціях [384, 385] – щоб виділити окремі колоїдно-хімічні та біоколоїдні елементи такої дуже складної системи.

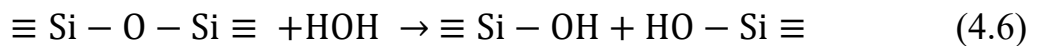
Глинисто-карбонатні мулові морські відкладання, подібні аналогічним пелоїдам солоних озер, являють собою полідисперсні полімінеральні композиції біоколоїдного походження. Вони утворюються в результаті багаторічних біоколоїдних і нанохімічних перетворень за участю мікроорганізмів і мікрободоростей, водного солоного та повітряного середовища, під впливом складних фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біохімічних процесів. Залежно від комбінації зовнішніх факторів впливу, такі процеси можуть супроводжуватися мікро- і наноструктурною перебудовою мінеральної та органічної основи пелоїдів. Так, наприклад, передбачалося, що при інтенсивному перемішуванні пелоїдів кількість наночастинок карбонатів у них збільшується, а в стані спокою – зменшується відповідно до встановленого в роботі [389] явища нанохімічного диспергування – нанохімічної перекоонденсації модельних суспензій, що містять наноструктури і мікрочастинки глинистого мінералу та карбонату кальцію – протилежному явищу ізотермічної перегонки. Процеси в глинистих мінералах [390, 391] і процеси гідратаційного диспергування термооброблених глин до наночастинок [377] також можуть суттєво впливати на біологічну активність пелоїдів. В той же час механізми таких процесів вивчені недостатньо [16, 53, 108].

Тому ціль досліджень цього підрозділу полягала в теоретичному та експериментальному встановленні механізмів і особливостей процесів утворення нано- і мікрочастинок, і наноструктур в карбонатно-глинистих пелагічних осадах і пелоїдах і встановленні взаємозв'язку біоколоїдних і колоїдно-хімічних перетворень зі змінами властивостей і біологічної активності пелоїдів, у тому числі й на модельних системах.



#### 4.3.2. Вплив закономірностей фізико-хімічної геомеханіки на механізми утворення нано- і мікрочастинок у залізооксидноалюмосилікатних глинисто-карбонатних гірських породах і пелоїдах

Формуванню пелоїдів у природних умовах передують диспергаційні геологічні перетворення гірських порід, що супроводжуються утворенням, поряд з макрочастинками, невеликих кількостей структуро-утворюючих нано- і мікрочастинок. Згідно [392], такі перетворення і вивчаються фізико-хімічною геомеханікою (ФХГМ). Оскільки вода як правило входить до складу гірських порід, що перебувають у полідисперсному стані, і піддаються спільному впливу механічних напруг і рідких середовищ, то найчастіше гірські породи і пелоїди диспергуються по механізму гідролітичного руйнування силосанових зв'язків силікатних матеріалів згідно [343]:



Під впливом механічних навантажень реакція (4.6) прискорюється, що у свою чергу приводить до полегшення розвитку нанотріщини диспергування навіть у присутності слідів води [23, 343, 392]. Частота розриву зв'язків у вершині тріщини та швидкість її росту ( $V$ ) пов'язані із прикладеним механічним зусиллям ( $P$ ):

$$V = V_0 \exp[-(U_0 - \gamma P)/RT]; \quad V_0 \approx v_0 \quad (4.7)$$

де  $v$  – дебаївська частота коливань;  $\gamma$  – активаційний об'єм, що включає фактор перенапруги  $(c/b)^{1/2}$ ;  $c$  – розмір тріщини;  $b$  – параметр кристалічної решітки;  $U_0$  – енергія активації процесу при  $P=0$ ;  $R$  – газова постійна;  $T$  – температура.

На початкових стадіях процес наступного механічного диспергування починається з реакції (4.6) і утворення принаймні нанотріщини відповідно до рівняння (4.7). Далі відповідно до умови Гіббса-Сміта [343] міжзеренна границя між зернами кристалів А і В заміщається рідиною С:

$$\sigma_{ГЗ} > \sigma_{АС} + \sigma_{ВС} \quad (4.8)$$

де  $\sigma$  – поверхневий натяг на границі газ-зерно ( $\sigma_{ГЗ}$ ), границі А і С ( $\sigma_{АС}$ ) і границі В і С ( $\sigma_{ВС}$ ).

Процес диспергування триває беззупинно і описується лінійно-параболічним рівнянням:

$$AL + BL^2 = t \quad (4.9)$$

де А и В – коефіцієнти, t – час, за який фронт проникнення рідких прошарків у вершину тріщини проходить від джерела рідини на відстань L. Лінійна частина рівняння (4.9) визначається кінетикою росту кристалізаційного тиску ( $P_{\text{кр}}$ ):

$$A = \delta RT / D_{\text{ТЖ}} c_0 P_{\text{кр}} w \quad (4.10)$$

де  $\delta$  – середній розмір зерна; R – газова постійна; T – температура;  $D_{\text{ТЖ}}$  – коефіцієнт дифузії речовини зерна в рідині;  $c_0$  – його концентрація в мольних частках; w – молярний об'єм.

Параболічна частина рівняння (4.9) визначається лімітуючою процес в'язкою течією рідини в зазорі зерен, товщина якого становить 10-100 нм. Застосування рівняння Пуазейля дає для величини В рівняння (4.9) наступний вираз [343]:

$$B = 12\eta / \delta P_{\text{кр}} \quad (4.11)$$

де  $\eta$  – в'язкість рідини.

Причому величина  $1/B$  розглядається як ефективний (умовний) коефіцієнт дифузії, який на багато порядків перевищує коефіцієнт дифузії у твердих тілах. Звідси випливає, що такі процеси гідролітичного розщеплення протікають відносно швидко. Експериментально було показано, що в пористих тілах, до яких відносяться глинисті мінерали, для здійснення таких процесів досить усього 10-20 годин [23], причому полікристалічний характер пористих структур припускає утворення частинок різних розмірів, у тому числі нано- і мікрочастинок. Подібні процеси протікають і в пелюїдних морських осадах в умовах дії високих тисків на великих глибинах, а також у зонах залягання природного газу та органо-глинистих відкладень.

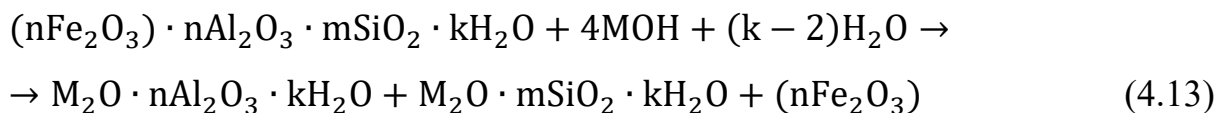
Крім розглянутого процесу руйнування силікатних систем, можливо їх хімічне диспергування під впливом води й водних розчинів [343]. При цьому кінетика геологічних процесів також підкоряється рівнянням (4.6)-(4.11). Більш пізній експериментально-теоретичний аналіз цього механізму з погляду хімічного диспергування і фізико-хімічної геомеханіки показав [23], що для пористих силікатних порід при накладенні зовнішнього механічного впливу процес диспергування може закінчуватися через кілька годин. Цьому сприяє також і

слаболужне середовище водних розчинів, а процес мікродиспергування підкоряється рівнянню:

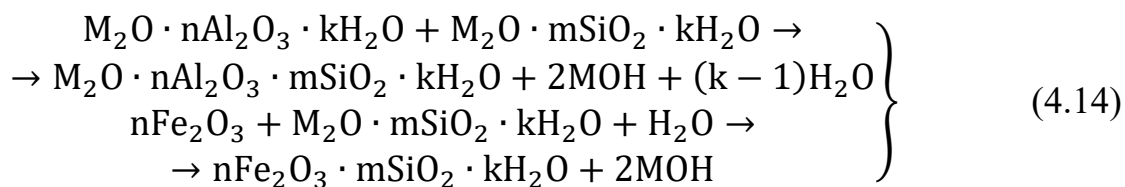
$$(S - S_0)^2 = kt \quad (4.12)$$

де  $S_0$  – вихідна питома поверхня диспергуємого тіла.

Хімічні процеси в слаболужному середовищі, характерному для багатьох пелоїдів, можуть протікати на поверхні частинок і в тріщинах, поряд з реакцією (4.6), у відповідності зі схемою:



Продукти реакції (4.13) далі реагують зі звільненням луку по схемах:



Кристалогідрат, що утворюється в нанотріщині по реакції (4.14), має більший об'єм, ніж вихідний продукт, що брав участь у реакції (4.13). Тому виникаючий кристалізаційний тиск сприяє розриву (хімічному розклиненню) тріщини, а зовнішнє механічне зусилля прискорює цей процес. Вода, що надходить до розширюваного до мікророзмірів гирло тріщини, також сприяє адсорбційному зниженню міцності (ефект Ребіндера) і частковому диспергуванню вихідного залізоалюмосилікатного (глинистого) матеріалу до структуроутворюючих нано- і мікрочастинок. Водний лужний розчин, що утворюється за схемою (4.14), знову бере участь за схемою (4.13) у хімічному розклиненні твердої речовини, що залишилася. Процес протікає, як і у випадку проникнення рідких фаз по міжзеренних границях, однак ще швидше. Для його завершення, як показали лабораторні дослідження, досить декількох годин для пористого або дисперсного матеріалу або тижнів для щільної породи [23].

Природньо, що зазначені фізико-хімічні процеси можуть протікати не тільки в гірських породах і в дисперсних глинисто-карбонатних пелоїдних композиціях у природних умовах, але й у техногенних умовах, що може бути використано для їх практичного застосування.

Поряд з фізико-хімічними процесами, у дисперсних мінеральних системах (пелоїдах) активуються за участю мікроорганізмів біоколоїдні, біологічні і біохімічні процеси [8]. Останні сприяють утворенню органічних глинисто-карбонатних структур, які, в міру відмирання живих організмів, наприклад черепашників, збагачують пелоїди карбонатним матеріалом, переважно у формі кальциту [16]. Диспергування останнього до нано- і мікрочастинок відбувається за участі вуглекислого газу повітря через проміжне утворення бікарбонату кальцію [16, 23].

Таким чином, багато пелоїдів представляють собою концентровану мазеподібну водну дисперсію, у тому числі з невеликою кількістю (2-4%) структурних нано- і мікрочастинок глин, карбонатів, і органічних речовин, що утворюються за рахунок біоколоїдної життєдіяльності мікроорганізмів і фізико-геомеханічних або геологічних процесів (табл.3.1, табл. 4.5). З великою часткою ймовірності слід допустити, що високодисперсні глини і карбонати, а також мікроорганізми в ході фізико-геомеханічних і геологічних процесів створюють комплекс специфічних лікувальних властивостей, властивих пелоїдам [16, 53, 108, 381, 382, 384, 371, 386]. Тому механізми таких процесів, особливо за участі нано- і мікрочастинок глин і присутніх у них карбонатів, підлягають більш детальному вивченню.

#### **4.3.3. Спеціальні методи підготовки зразків обраних для досліджень**

У якості матеріалів дослідження використовували маловивчені глибоководні глинисто-карбонатні пелоїди надгігантського родовища, відібрані в західному районі Чорного моря із глибини 2020 м. Пелоїди із шести точок відбору змішувалися для усереднення їх складу та зберігалися в закритих скляних банках. У якості зразка порівняння використовували досить добре вивчені пелоїди мілководного Куяльницького лиману, розташованого поблизу м. Одеса (Україна). Для одержання модельних систем застосовували бентоніт Черкаського родовища (Україна, Дашуківська кар'єрна ділянка), який очищали методом відмулювання в дистильованій воді для відділення глинистого мінералу монтморилоніту із шаруватою структурою з домішками палигорськіту, здатного диспергуватися до

утворення наночастинок із розмірами 30-40 нм. Монтморилоніт у вигляді суспензії у воді також зберігали в закритих скляних банках. Частину монтморилоніту висушували і обпалювали в повітряній атмосфері при 500-600 °С, а іншу частину подрібнювали до розміру частинок 0-63 мкм, змішували із прекурсором (лігнін) і обпалювали без доступу повітря до утворення нанопористого сорбенту за методикою [317, 393].

Обпалені зразки подрібнювали в порцеляновому кульовому млині в співвідношенні матеріал : куля : вода = 1:1,5:0,45 у присутності хімічних добавок, що утворюють нанокластери та наночастинки [23].

Використовували хімічно чисті соду та хлористий кальцій для штучного одержання наночастинок кальциту [389].

Для дослідження впливу мікро- і наночастинок на зміни колоїдно-хімічних і медико-біологічних властивостей відбір проб пелоїдів з банок робили методом «різаного кільця» за допомогою скляної стерильної трубки із внутрішнім діаметром 10 мм. Для аналізів відбирали наважки пелоїдів і змішували їх зі стерильною мінералізованою водою (28 г/дм<sup>3</sup> NaCl).

Дослідження обраних матеріалів проводилися за допомогою рентгенофазового, термогравіметричного, реологічного, електронікроскопічного, хімічного та седиментаційного методів, а також за допомогою медико-біологічних методів, описаних в [16].

#### **4.3.4. Фізико-хімічні показники, хімічний і мінералогічний склад чорноморських пелоїдів**

Основні результати визначення фізико-хімічних показників глибоководних морських донних мулів представлено в Табл. 4.5. Там же представлено порівняльні дані для мулів мілководного Куяльницького лиману. Глибоководні мули – це темно-сірі й чорні пластичні, що добре намазуються грязі, із вмістом сірководню і мають лужну реакцію середовища. Негативні значення окисно-відновного потенціалу  $E_h$  вказують на перевагу відновних процесів у таких донних відкладеннях. Масові частки води в них перебувають у границях значень, припустимих для лікувальних мулових пелоїдах (25-75%). Вони також

характеризуються високою напругою зсуву і пластичною в'язкістю, що сприяє більш міцному зчепленню пелоїдів зі шкірою людини. Причому забруднення глибоководних морських донних відкладень частинками з діаметром більше 250 мкм є незначною. Також незначний вміст в них нано- і мікрочастинок, а вміст органічного вуглецю  $C_{org}$  відповідає значенням, характерним для мулових пелоїдів (1-5%).

Наступне вивчення фізико-хімічних, мінералогічних і хімічних характеристик пелоїдів показало, що основна маса розчинних солей представлена аніонами хлору (0,92%) та сумою катіонів калію і натрію (0,53%). Головними компонентами кальцієво-магnezіального кістяка є карбонат (9,19%) і фосфат (0,39%) кальцію. Тверда основа кістяка грубодисперсного комплексу включає також часточки діаметром більше 1 мкм, що містять кристали солей, шматочки гіпсу, залишки мікросвіту рослин і живої речовини, зокрема залишки карбонатних кістяків Foraminifera (Рис. 4.21b), а також живі мікроорганізми [16]. Підвищені концентрації карбонатів в осадах залежать від вмісту в них залишків Foraminifera і меншою мірою від випадіння карбонатів із грязьового розчину в процесі діагенезу.

Таблиця 4.5

Основні фізико-хімічні показники донних відкладень Чорного моря

Показники	Точки відбору глибоководних чорноморських зразків				Куяльницький лиман
	1	2	3	4	
1. рН рідкої фази	7,35	7,52	7,40	7,05	7,20
2. Окисно-відновний потенціал	-165	-175	-150	-105	-227
3. Вологість, мас. %	64,21	51,19	71,25	77,04	58,1
4. Об'ємна маса, г/см <sup>3</sup>	1,30	1,50	1,23	1,20	1,47
5. Липкість, Па	833	971	944	555	833
6. Гранична напруга зсуву, Па	490	552	674	484	491
7. Питома теплоємність, кДж/кг·К	2,99	2,55	3,23	3,43	0,59
8. Вміст H <sub>2</sub> S, %	0,023	0,024	0,016	0,030	0,17
9. Вміст $C_{org}$ , %	2,02	0,96	3,34	3,26	2,06
10. Вміст частинок більше 250 мкм, %	0,067	0,036	0,042	0,013	0,61
11. Вміст мікрочастинок більше 1 мкм, %	2,28	2,47	2,31	2,48	2,65
12. Вміст наночастинок менше 100 нм, %	0,36	0,39	0,41	0,25	0,34

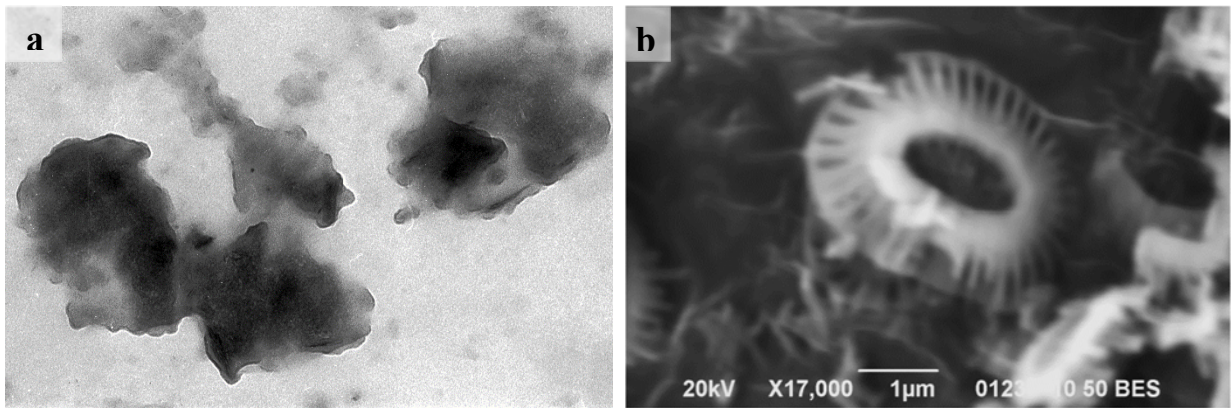


Рис. 4.21. Мікрофотографії різних фракцій пелоїдів Чорного моря

Тонкодисперсна частина пелоїдів, або їх колоїдний комплекс, що містить нано- і мікрочастинки з діаметром менше 1 мкм, складається з органічних речовин і мінеральних речовин, що розклалися і включають сірчане залізо, сульфід заліза, кремнієву кислоту, шаруваті глинисті мінерали смектитового ряду та інше. У складі гідрофільного колоїдного комплексу переважають речовини мінерального походження. Серед них найбільше впливають на в'язкість нанодисперсні і колоїдно-дисперсні глинисті мінерали, гідрати сірчаного заліза, гідротроїліт і оксиди заліза.

Відповідно до отриманих рентгенограм, результатів хімічного аналізу і аналізу даних, представлених на Рис. 4.21 і в [16], у морських пелоїдах утримується кварц (7,3 – 14,9 %), карбонати кальцію і магнію (15,2 – 26,5 %), глинисті мінерали – гідрослюда, каолінит, глауконіт, монтморилоніт (40 – 70 %), аморфний кремнезем (0,1 – 4,0 %). Спектральний аналіз окремих точок на мікрофотографіях досліджених пелоїдів показав наявність в них карбонатів, оксидів кремнію, алюмінію, заліза, а також сульфідів у широкому інтервалі концентрацій.

#### **4.3.5. Попередні мікробіологічні дослідження морських пелітових осадів і пелоїдів**

Пелоїди поряд з іншими компонентами містять мікроорганізми (Рис. 4.21b і Рис. 4.22), що контактують з мікро- і наночастинками [16]. У результаті процесів метаболізму вони утворюють продукти глибокого розкладання субстратів органічної і неорганічної природи, що значною мірою визначає біоколоїдні властивості пелоїдів. При цьому природний процес пелоїдоутворення відбувається

протягом тривалого періоду – від декількох років до багатьох сторіч на великій глибині у селективних умовах анаеробного–мікроаерофільного середовища з високим вмістом солей. Сформований в таких умовах специфічний мікробіоценоз із представників різних груп мікроорганізмів пристосовується до загального існування як автономний об'єкт, що контролює наступні основні для всіх типів природних середовищ процеси:

- розкладання органічної речовини сапрофітними та іншими мікроорганізмами з утворенням діоксиду вуглецю або метану, сірководню, аміаку в анаеробних умовах;
- сульфатредукція з утворенням сірководню в анаеробних умовах;
- перетворення сполук азоту амоніфікацією (гідроліз білків з утворенням аміаку);
- денітрифікація за рахунок анаеробного процесу відновлення сполук азоту до окису/закису й вільного азоту;
- нітрифікація в результаті окиснення аміаку до нітритів, а потім і нітратів в аеробних умовах;
- відновлення або окиснення сполук заліза й марганцю різними аеробними й анаеробними мікроорганізмами.



Рис. 4.22. Мікрофотографії мікроорганізмів у модельній глинисто-карбонатній пелоїдній композиції



Таблиця 4.6

Вміст мікроорганізмів у морських пелоїдах (КУО/см<sup>3</sup>)

Тип мікроорганізмів	КУО/див <sup>3</sup> у пелоїдах		
	вихідних	відпрацьованих	після їхнього дозрівання
1. Целюлозорозкладаючі			
- аеробні	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
- анаеробні	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$
2. Маслянокислі	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
3. Денітрифікуючі	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$
4. Сульфатредуючі	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
5. Нітрифікуючі	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$
6. Метаноутворюючі	$1 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$
7. Залізоокислюючі	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^6$
8. Амоніфікуючі			
- аеробні	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^6$
- анаеробні	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$
9. Жиророзкладаючі	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$
10. Сірководокислюючі	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$

Вміст мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп в усередненій суміші зразків досліджених морських пелоїдів наведено в Табл. 4.6 для вихідних, відпрацьованих пелоїдів і після їх мікробіологічної активації. Умовно-патогенні мікроорганізми (колі-бактерії і стафілококи) у зразках виявлені не були. Величини рН вихідного зразка – 7,4; відпрацьованого – 6,8; після дозрівання – 7,3 свідчать про здатність пелоїдів відновлювати свої фізико-хімічні властивості після мікробіологічної активації.

Динаміка зміни кількості сапрофітних мікроорганізмів пелоїдів під час їх дозрівання під шаром морської води товщиною 20 см наведена на Рис. 4.23. З наведених даних випливає висновок про те, що в процесі інкубації відбувається підвищення кількості сапрофітів до рівня їх вмісту у вихідних пелоїдах. Процес їх дозрівання закінчується після 100 діб експозиції. При введенні в пелоїди бактерій *E.coli* (доза  $10^6$  КУО/см<sup>3</sup>), вони гинуть у процесі інкубації вже протягом 9 доби.

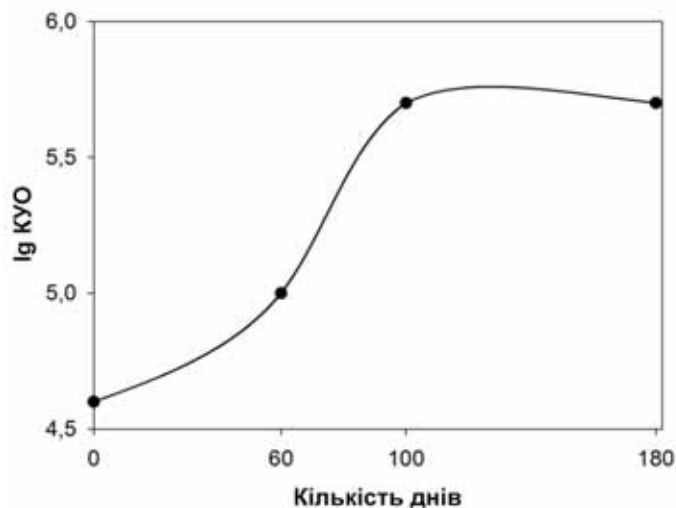


Рис. 4.23. Динаміка змін мікробіологічного складу попередньо використаних пелоїдів у процесі їх дозрівання

Досліджувані пелоїди відносяться до високобактерицидних. Ця властивість зберігається й у зразках після їх дозрівання.

Таким чином, для того щоб пелоїди можна було заново застосовувати в лікувальній практиці, необхідно відновити їхні втрачені властивості в процесі мікробіологічної активації. При цьому в пелоїдах відбувається самоочищення від патогенної й умовно-патогенної мікрофлори, яка попадає в них у процесі їх використання та зберігання. Під час активації має місце відновлення втрачених пелоїдами властивостей (вміст органічних сполук, каталазної активності, стабілізується вміст сульфат-, гідрокарбонат-іонів, сірководню та активність середовища). Ці процеси покращуються в присутності неорганічних нанодобавок. Вони розглянуті у наступному підрозділі.

#### **4.3.6. Вплив нанодисперсних неорганічних добавок на бальнеологічну активність пелоїдів**

Виходячи з отриманих результатів, донні відкладання Чорного моря, які, безсумнівно, існують в інших морях і океанах, згідно із загальним механізмом утворення пелагічних осадів [394], мають унікальні лікувальні властивості. Однак вплив на них зовнішніх факторів, у тому числі їх модифікація біологічно активними глинами і карбонатом кальцію, вивчені недостатньо [16, 53, 108].

В якості глинистих нано- і мікродобавок було використано природну бентонітову глину Дашуківського родовища (Україна). Перед введенням у зразки пелоїду її також термооброблювали з метою гідрофобізації при 600°C. Це було необхідне і для утворення мікро- і наночастинок при подальшому контакті термообробленого бентоніту з водним середовищем [393]. Розмір утворених наночастинок перебував у межах 20-100 нм (Рис. 4.24).

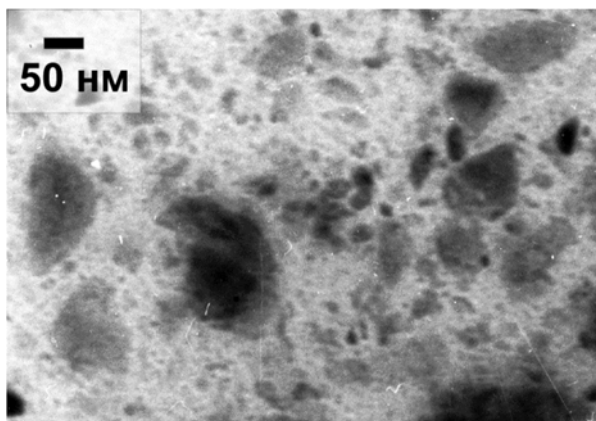


Рис. 4.24. Мікрофотографія наночастинок прожареного при 600 °С бентоніту

Фізіологічні дослідження із застосуванням композицій пелоїдів з наноматеріалами виконували шляхом визначення реакції різних систем організму здорових тварин (білі пацюки лінії Вістар) на біологічну активність композицій. Вплив пелоїдів і пелоїдних композицій на центральну нервову систему (ЦНС) і печінку визначали шляхом внутрішнього введення в черевну порожнину тварин розчину тіопенталу натрію в кількості 0,75 мг сухої речовини на 100 г маси тіла. Враховували час засинання тварин у хвиликах після введення барбітурату, який характеризує вплив композицій на ЦНС. Тривалість медикаментозного сну характеризує антитоксичну здатність печінки. Компоненти вводили в організми тварин шляхом занурення на 2 години їх хвостів у досліджувані суспензії при температурі  $40 \pm 1$  °С.

Дані, наведені на Рис. 4.25, показують, як впливає шкірно-резорбтивна дія монтморилоніту, виділеного із природного бентоніту (Рис. 4.25а) у складі морських пелоїдів на функціональний стан ЦНС і печінки піддослідних лабораторних тварин. Так, додавання 5 %, 10 % і 15 % монтморилоніту до пелоїдів майже не

впливає на час засинання й тривалість сну при проведенні метаболічної проби з барбітуратами. Це дає підставу вважати, що при цьому також відсутній негативний вплив такої композиції на центральну нервову систему та печінку. Збільшення концентрації природного бентоніту до 15 % або введення 5% сапонітової глини в пелоїдну композицію знижує метаболічні процеси в печінці, про що свідчить збільшення тривалості метаболічного сну у тварин при проведенні тіопенталової проби (Рис. 4.25b). При цьому функціональний стан ЦНС зберігається на рівні фонових значень.

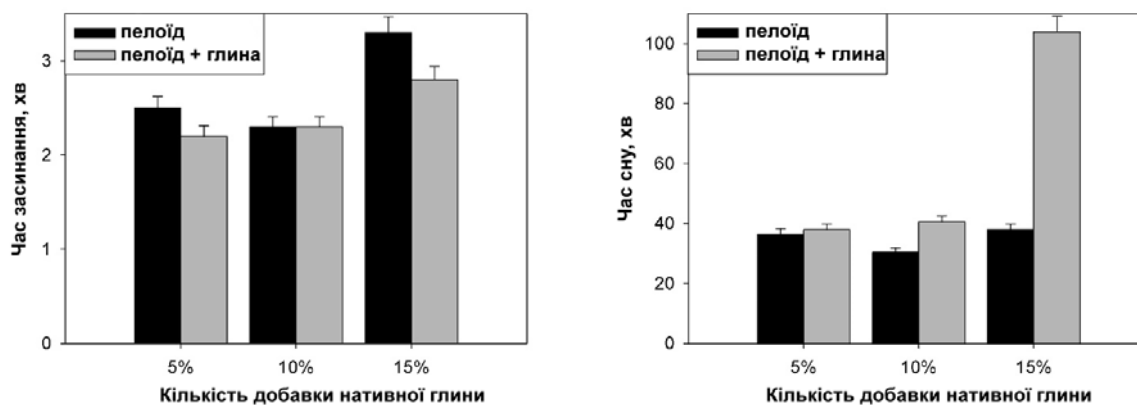


Рис. 4.25. Час засинання (а, хв) і тривалість сну (б, хв) піддослідних тварин при введенні 5%, 10% і 15% монтморилоніту, виділеного із природної бентонітової глини, у пелоїди Чорного моря

Таким чином, проведене дослідження дає підставу вважати, що при введенні в пелоїди до 10 % монтморилоніту, виділеного із природних бентонітових глин, їх колоїдно-хімічні властивості практично не впливають на медико-біологічні характеристики пелоїдних композицій. Отже, незначний і вплив гідрофільних наночастинок бентонітових глин.

Дослідження впливу термообробленого при 600°C гідрофобізованого монтморилоніту, виділеного з бентонітової глини, на біологічну активність пелоїдів (Рис. 4.26) показало, що введення такої добавки в кількості 5 – 15% помітно змінює медико-біологічні характеристики композицій. Причому вплив на ЦНС залишається практично без змін, але підсилюється антитоксична здатність печінки, про що свідчить скорочення тривалості медикаментозного сну в 3 рази

(5% бентоніту або монтморилоніту) і в 1,9 рази (10% і 15 % бентоніту або монтморилоніту). У випадку попереднього механохімічного подрібнення прожарених бентоніту або монтморилоніту в кульовому млині протягом 1 години тривалість медикаментозного сну скорочується в 3,7 (5% бентоніту або монтморилоніту) і в 2,2 рази (10% бентоніту або монтморилоніту).

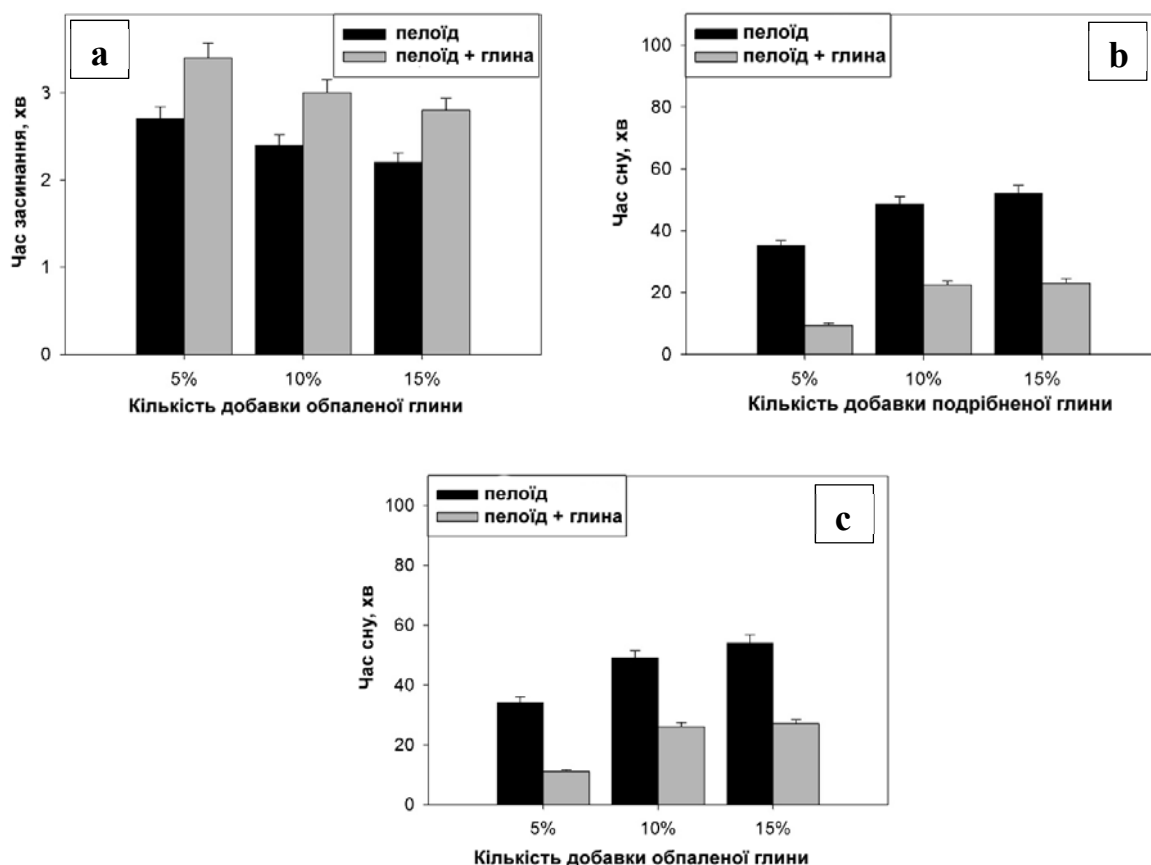


Рис. 4.26. Вплив добавки до пелоїдів прогрітого при 600°C монтморилоніту, виділеного з бентоніту (а, б), а також монтморилоніту, обробленого лігніном при 600°C і диспергованого в кульовому млині (с) на тривалість засинання (а, хв) і медикаментозного сну (б, с, хв) піддослідних тварин

Добавки (Рис. 4.27) хімічно осаджених наночастинок карбонату кальцію в пелоїди в кількості 5, 10, 15% від маси пелоїдів показали, що функціональний стан ЦНС не змінюється, а антитоксична здатність печінки зростає в 2-3 рази.

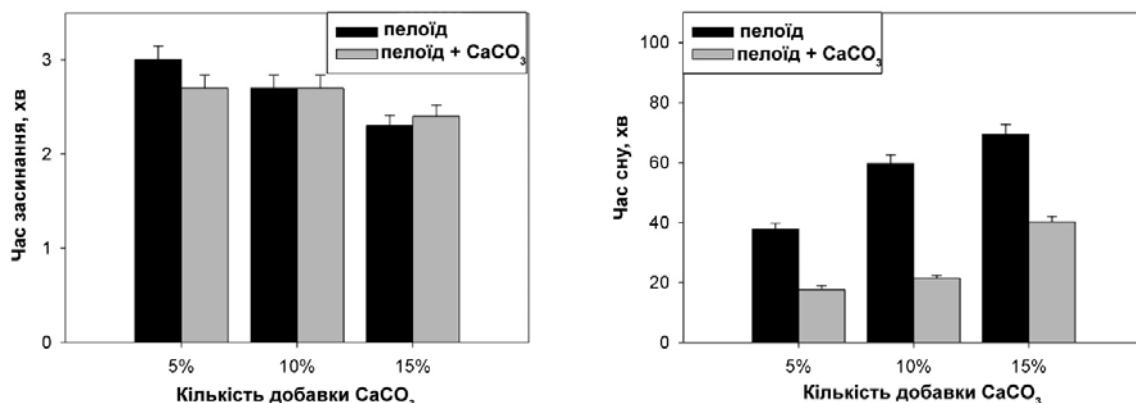


Рис. 4.27. Вплив наночастинок карбонату кальцію на тривалість засинання (а, хв) і медикаментозного сну (b, хв) піддослідних тварин

Однак такі результати отримані для модельних пелоїдних композицій, у які вводилася штучно отримана суспензія карбонату кальцію, що містить наночастинок. Згідно [389], 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 (умова турбулентного перемішування) може спостерігатися, у присутності NaCl, розчиненого в дисперсійному середовищі, і діоксиду вуглецю повітряного середовища, явище нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів з утворенням наночастинок, наприклад за узагальненою схемою (Рис. 4.28):

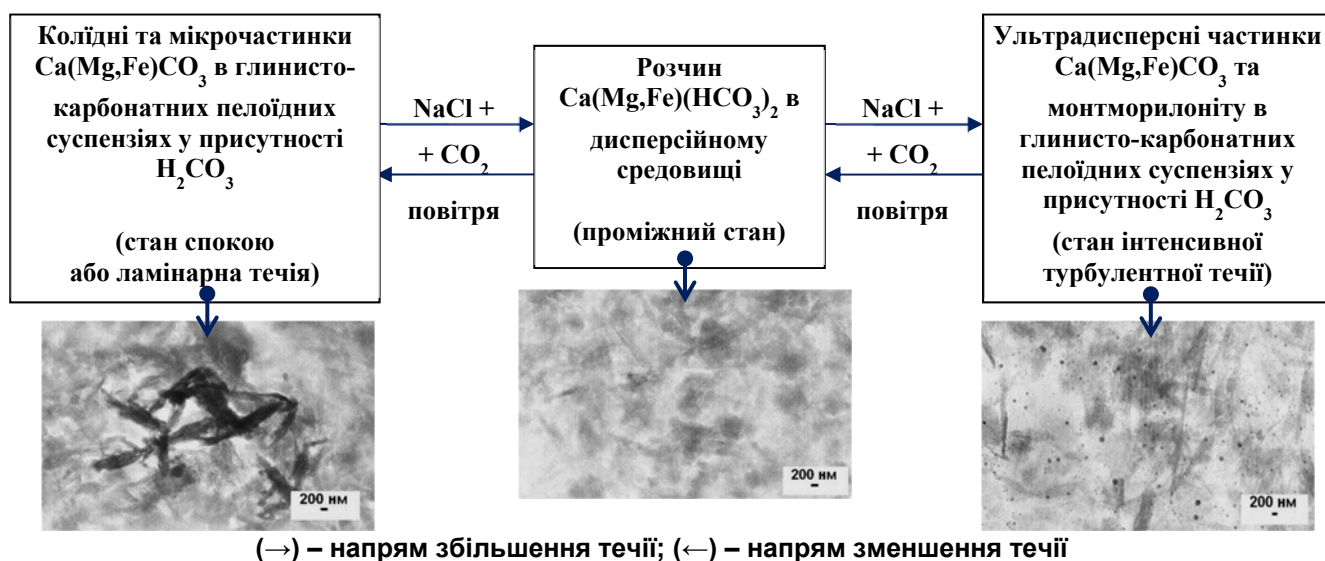


Рис. 4.28. Схема нанохімічного диспергування глинисто-карбонатної суспензії й зворотного процесу ізотермічної перегонки

Зі схеми (Рис. 4.28) випливає, що, застосовуючи інтенсивне перемішування, можна диспергувати мікрочастинки карбонатів, що втримуються в природних солоних пелоїдах, до наночастинок відповідно до механізму нанохімічного диспергування в умовах інтенсивного перемішування й наступної вповільненої переконденсації в стані спокою [389]. Дійсно, реологічні дослідження на модельній композиції, що містить 90% монтморилонітової глини й 10 % мікродисперсного карбонату кальцію показали істотну зміну параметрів пелоїдних суспензій після їхнього інтенсивного турбулентного перемішування (Рис. 4.27 і Рис. 4.29).

Тестування реальних пелоїдних суспензій після їхнього перемішування протягом 10 годин показало, що їх біологічна активність, у межах помилки вимірів, відповідає даним, отриманим для пелоїдних композицій (Рис. 4.27).

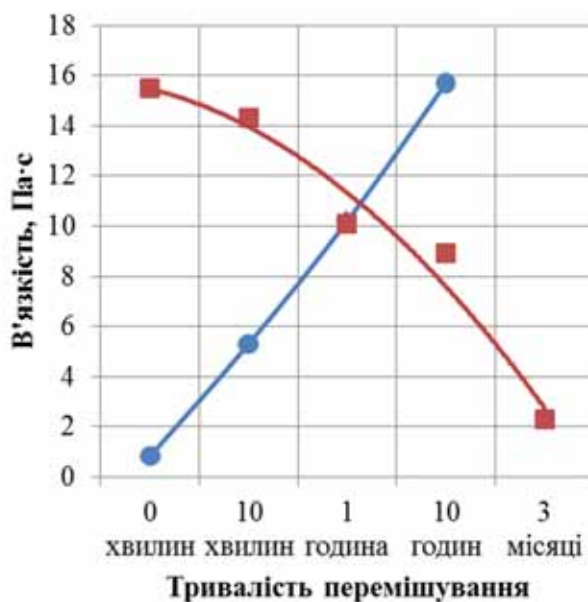


Рис. 4.29. Залежність ефективної в'язкості 50%-ої глинисто-карбонатної пелоїдної суспензії в морській воді від тривалості перемішування:

- – у стані перемішування, ■ – у стані періодичного спокою

Ці результати свідчать на користь того, що при перемішуванні реалізується механізм нанохімічного диспергування мікрочастинок карбонатів під впливом механохімічних процесів, що сприяють його здійсненню, що 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

артриту, 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.

Таким чином, дослідження фізико-хімічних і мікробіологічних властивостей і аналіз отриманих лабораторних і практичних даних свідчить 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. При оцінці антимікробної дії пелоїдів на *E.coli* досліджувані донні відкладання були віднесені до високобактерицидних, що дозволяє рекомендувати їх як лікувальні засоби при ряді захворювань. Також результати підрозділу 4.3.6 підтверджують дані їх досліджень, викладених в попередньому підрозділі 4.3.5.



## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

З використанням фізико-хімічних, колоїдно-хімічних і біологічних методів і теоретичних уявлень фізико-хімічної і класичної геомеханіки досліджено процеси нанохімічного структуроутворення із участю біогеоценозів в залізоалюмосилікатних системах, на прикладі пелітових осадов і пелоїдів та вміщуваних в них глин (бентонітових і 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 й кальцит при концентрації до 15% 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 той же час природний бентоніт, введений в склад пелоїдів, на відміну від прожареного, у присутності домішок мікрокальциту й хлориду натрію пригнічує процес утворення наночастинок кальциту, що не сприяє поліпшенню біологічної активності.

У результаті виконаного дослідження й аналізу накопичених відомостей про колоїдно-хімічні й нанохімічні перетворення в глинисто-карбонатних структурах [16, 108, 389] показано, що наявність наночастинок у складі глинисто-карбонатних пелоїдів, що містять солоне водне середовище (ропу) і контактуючих з CO<sub>2</sub> атмосферного повітря, може суттєво впливати на колоїдно-хімічні властивості пелоїдних композицій і їх біологічну активність. Встановлений 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).

## **РОЗДІЛ 5. НАНО- І МІКРОСТРУКТУРНІ ТРАНСФОРМАЦІЇ ДИСПЕРСНИХ ГІРСЬКИХ ПОРІД, ҐРУНТІВ І МУЛІВ У ЗАХИСНИХ БАР'ЄРАХ, МЕДИЦИНІ ТА КУРОРТОЛОГІЇ**

### **5.1. Вступ**

Серед природних мікро- і наноструктурованих дисперсних залізоалюмосилікатних гірських порід, широко розповсюджених у земній корі й використовуваних у різних цілях, особливе місце займають залізооксидноалюмосилікатні дисперсні гірські породи, до складу яких входять також домішки карбонатів – продуктів метаболізму мікроорганізмів. Доповнюючи дослідження, надані в Розділах 3 і 4 можна вважати, що їхні фізичні, фізико-хімічні й хімічні трансформації в земній корі також приводять до утворення дисперсних нано- і мікродіструктурованих полімінеральних композицій, що містять оксиди заліза, кремнію й алюмінію, кальцит і інші неорганічні й органічні сполуки. До основних типів таких композицій відносяться насамперед багато видів морських пелітових осадів, пелоїдів (лікувальних грязей), залізовмісних глин, ґрунтів, осадових залізоалюмосилікатно-карбонатних руд біоколоїдного походження [11, 12, 16-23]. Однак поки не достатньо розвинені модельні уявлення про трансформаційні процеси в таких матеріалах з урахуванням закономірностей фізико-хімічної геомеханіки й мікробіологічних процесів, а також уявлення про їх синергетичні нанохімічні, механохімічні й структурні перетворення із щільних гірських порід в осадові матеріали, не обговорювалися проблеми стійкості, у тому числі в критичних умовах, суспензій дисперсних гірських порід у присутності поверхневих нанокластерів і наночастинок оксидно-гідроксидних сполук заліза, алюмінію й кремнію, а також вплив мікроорганізмів і інтенсивності перемішування на фізико-хімічний стан суспензій, що важливо для їхнього ефективного застосування у вищезгаданих практичних цілях. Виходячи з викладеного, є актуальними додаткові дослідження взаємозв'язку трансформації щільних гірських порід у мікро- і наноструктуровані дисперсні гірські породи з їхніми синергетичними хімічними, геомеханічними, мікробіологічними, нанохімічними й

структурними перетвореннями, а також із процесами подальшої трансформації й раціонального використання їх водних суспензій у біогеотехнологіях бар'єрного захисту водойм, у курортології й медицині.

## 5.2. Аналіз експериментально-теоретичних результатів

У дослідженні використані електронно-мікроскопічний, термогравіметричний, рентгенофазовий, реологічний, механохімічний, хімічний і мікробіологічні методи [16, 17, 21, 23]. Електронно-мікроскопічні знімки зразків одержували з використанням електронного мікроскопа фірми «Селмі» у режимі світлового поля, морфологію зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі JSM6490LV фірми JEOL (Японія). Термограми зразків одержували в інертній атмосфері на автоматичній термографічній установці (дериватографі). Рентгенограми знімали на приладі ДРОН-УМ1 із двома щілинами Солера з фільтрованим  $\text{CoK}\alpha$  випромінюванням. Реологічні дослідження здійснювали на приладі “Rheotest 2” (Німеччина), з'єданого із ПК для запису отриманих даних. Хімічний склад зразків визначали хімічними і рентгенофлуоресцентним методами. Геомеханічні й нанохімічні процеси трансформації залізовмісних дисперсних гірських порід моделювали, використовуючи відомі закономірності фізико-хімічної геомеханіки [20]. Мікробіологічне тестування суспензій проводили відповідно до методик [21]. У якості основних зразків для досліджень використовували пелоїди гігантського родовища пелітових осадів Чорного моря й гетито-сапонітові залізоалюмосилікатно-карбонатні дисперсні осадові відкладання (Рис. 5.1 і 5.2), розташовані на півдні Азовського моря [16, 17], а також зразки щільних гірських залізооксидноалюмосилікатних порід [16] і ґрунтів.

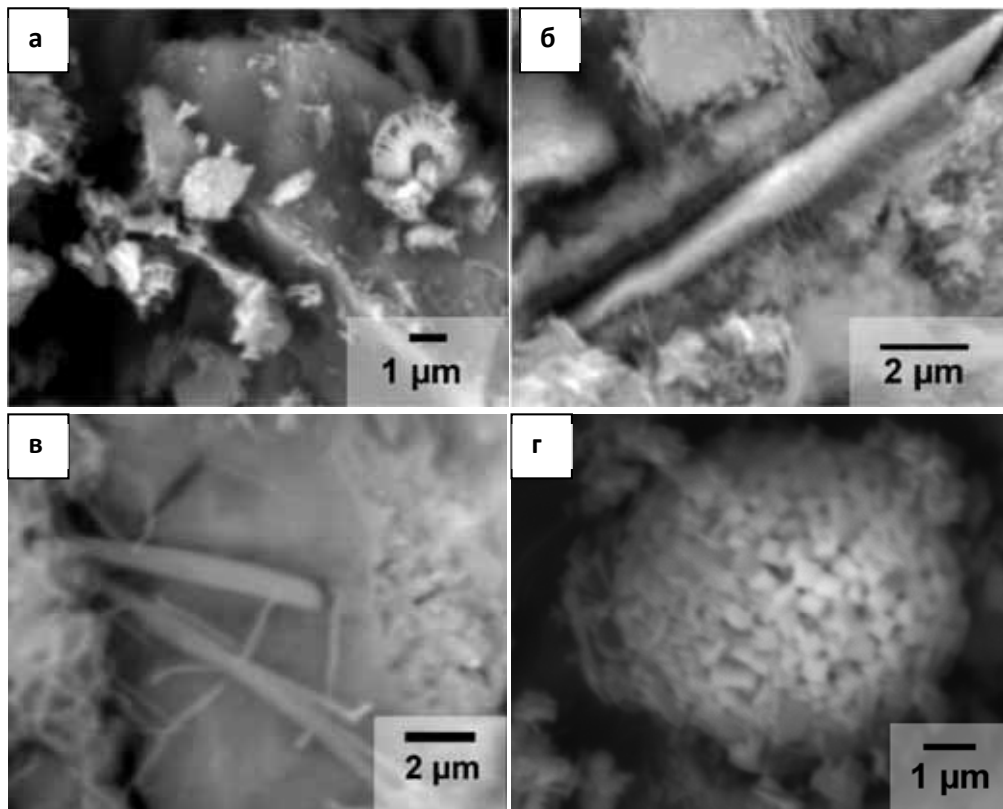


Рис. 5.1. Мікрофотографії залізооксидноалюмосилікатно-карбонатних пелітових осадів [16, 17] (пояснення в тексті)

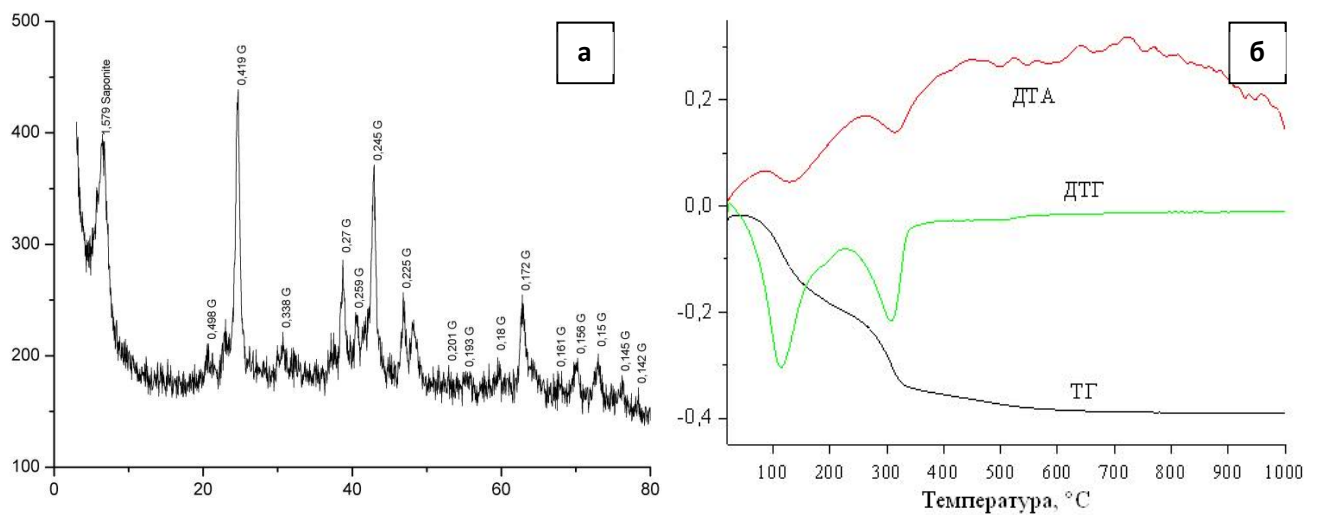
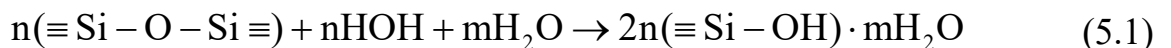


Рис. 5.2. Рентгенограма гетито-сапонітового залізооксидноалюмосилікатно-карбонатного дисперсного осадового матеріалу (а) і криві його термічного аналізу (б). G – гетит

Відповідно до теоретичних уявлень колоїдної хімії, насамперед фізико-хімічної механіки й геомеханіки [20], формуванню осадових матеріалів передують взаємозалежні з ними геологічні трансформації гірських порід, що

супроводжуються механохімічними і нанохімічними процесами утворення нано- і мікрочастинок [16, 17], а також наступними нано- і мікроструктурними контактними взаємодіями [8, 11, 12, 23, 345]. Найчастіше для аналізу подібних геологічних і подальших колоїдних і біоколоїдних трансформацій використовуються методи й закономірності фізико-хімічної геомеханіки, що враховує важливу роль води в механохімічних процесах диспергування гірських порід [17, 20]. Останні містять нанотріщини і піддаються спільному механічному впливу товщі земної кори та хімічно активного, а також поверхнево-активного рідкого середовища [20]. Як правило, гірські породи і продукти їх наступних трансформацій [11, 12], диспергуються по нанотріщинах за механізмом гідролітичного руйнування силосанових зв'язків силікатних структур:



Під впливом механічного навантаження нанохімічна реакція (5.1) прискорюється при потраплянні води в нанотріщини та збільшенні в них об'єму гідратованої фазової силікатної структури, що приводить до розриву тріщин і диспергуванню гірської породи у присутності навіть слідів води і тим більше – в присутності в ній поверхнево-активних речовин [17, 20, 23]. Такі процеси гідролітичного розщеплення щільних гірських порід протікають відносно швидко (десятки тисяч років) [20]. Також в загальному вигляді було показано, що в пористих і попередньо диспергованих за вищевказаним механізмом матеріалах, до яких відносяться також залізооксидно-алюмосилікатно-карбонатні осадові мінеральні утворення, для здійснення подібних процесів досить й декількох діб або годин [23]. Ці уявлення додатково вказують на зростання синергетичного впливу на складні трансформації ЗАСМ (Розділи 3 і 4). При цьому полікристалічний характер пористих структур припускає утворення при диспергуванні частинок різних розмірів, у тому числі нано- і мікрочастинок. Використовуючи уявлення нанонауки також можна стверджувати [23], що невелика кількість (0,05-0,1 %) лужних силікатних поверхнево-активних нанокластерів можуть додатково збільшувати диспергуючу здатність їх водних розчинів стосовно гірських матеріалів різної природи, у т.ч. залізооксидно-силікатно-карбонатних, як за

рахунок спільного впливу механічних зовнішніх навантажень, так і внутрішніх напружень самодиспергування, що виникають у результаті хімічних процесів поліконденсації  $\equiv\text{SiOH}$  груп, які супроводжуються зростанням об'єму гідратованих силікатних структур. Такі напруги пов'язані з механо- і нанохімічними явищами [23, 345], зокрема із протіканням нанохімічного процесу (1) та інших більш складних реакцій [23]. Результатом зазначеного комплексного впливу механічних сил, хімічних і нанохімічних реакцій, а також поверхнево-активних речовин органічної та неорганічної природи є синергетичне скорочення процесу диспергування щільних гірських порід від тисяч років до декількох годин [23]. Дані, отримані при використанні в якості модельних активаторів диспергування неорганічних силікатних ПАР, експериментально підтверджують такий висновок, (Рис. 5.3 і Рис. 5.4).

На Рис. 5.3 представлено експериментальні результати, що показують, як залежить в'язкість суспензії залізооксидної алюмосилікатної гірської породи подрібненої до розміру частинок менше 63 мкм від хімічної будови різних поверхнево-активних силікатних нанокластерів.

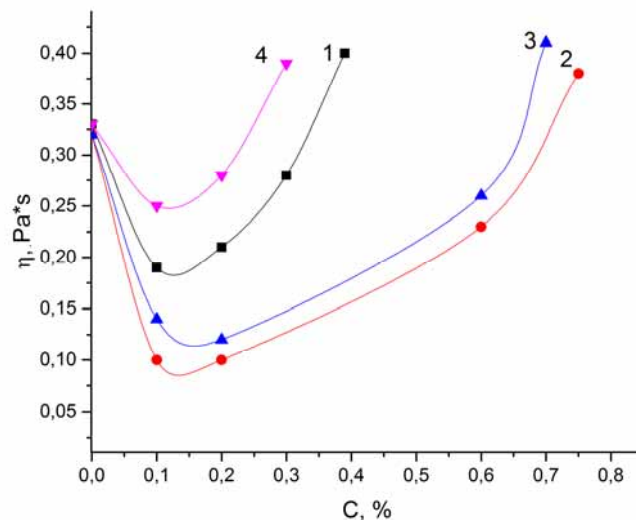
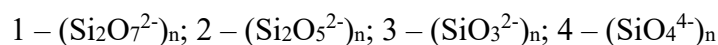


Рис. 5.3. Вплив хімічної будови силікатних нанокластерів на в'язкість ( $\eta$ ) 50%-ої суспензії попередньо подрібненої залізооксидноалюмосилікатної гірської породи Криворізького родовища залізних руд залежно від концентрації (C) нанокластерів наступної хімічної будови:



Отримані дані показують, що для істотного зниження в'язкості суспензій, при якій досягається максимальна швидкість диспергування, досить всього 0,1-0,2 % силікатних ПАР. На Рис. 5.4 представлено дані по кінетиці диспергування у воді в порцеляновому кульовому млині фракції залізооксидної силікатної гірської породи з вихідним розміром частинок менше 1 мм до кінцевого розміру частинок менше 0,063 мм. Ступінь подрібнення визначали (% мас.) як співвідношення в подрібненому матеріалі маси частинок з розміром менше 0,063 мм до сумарної маси частинок.

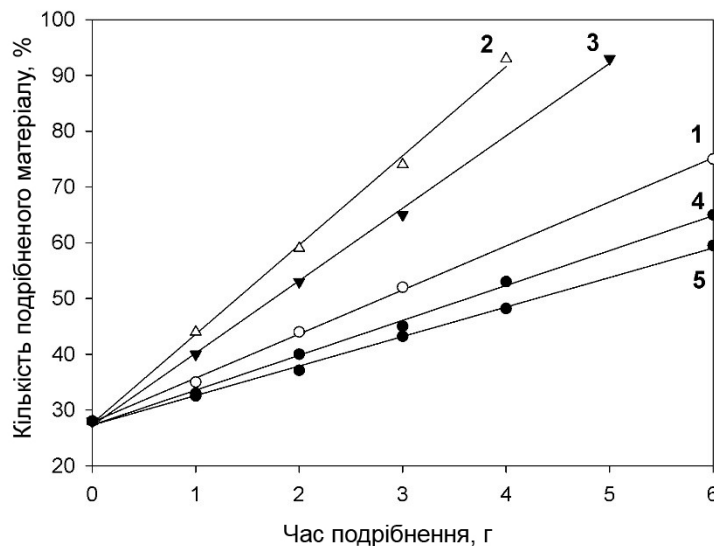


Рис. 5.4. Кінетика диспергування у воді залізооксидноалюмосилікатної гірської породи (попередньо подрібненої до розміру частинок менше 1 мм), до розміру частинок менше 0,063 мм при вмісті у воді силікатних нанокластерів різної будови в кількості 0,2 %. Хімічний склад нанокластерів: 1 –  $(\text{Si}_2\text{O}_7^{2-})_n$ ; 2 –  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ ; 3 –  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ ; 4 –  $(\text{SiO}_4^{4-})_n$ ; 5 – без нанокластерів

Представлені на Рис. 5.4 дані дозволяють зробити висновок про те, що хімічна будова силікатних нанокластерів суттєво впливає на швидкість і ймовірно на механізм механо- і нанохімічного диспергування попередньо подрібненої залізооксидноалюмосилікатної гірської породи. Так, максимальна швидкість подрібнення досягається для дисилікатного  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  і метасилікатного  $(\text{SiO}_3^{2-})_n$  нанокластерів. Механізм впливу таких нанокластерів на диспергування залізооксидноалюмосилікатних глинистих суспензій частково обговорювався в [23], що допускає можливість

подальшого його уточнення в спеціальному дослідженні. Так, аналіз кінетичних залежностей (Рис. 5.4) дозволяє зробити деякі додаткові висновки щодо характеру процесів, що протікають. Наприклад, було встановлено [17, 23], що досліджувані процеси диспергування підпорядковуються рівнянню:

$$(S - S_0)^2 = kt \quad (5.2)$$

де  $S$  і  $S_0$  – поточна і вихідна зовнішня питома поверхня диспергуємого матеріалу;  $k$  – умовна константа швидкості гетерофазного процесу;  $t$  – тривалість процесу.

Але оскільки питома поверхня ( $S$ ) пропорційна середньому діаметру ( $d_{\text{сер}}$ ) частинок матеріалу, що подрібнюється, то рівняння (2) може бути представлено у вигляді:

$$(d_{0\text{сер}} - d_{\text{сер}})^2 = k't \quad (5.3)$$

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 (5.2) придатне для аналізу фізичних процесів диспергування не тільки щільних, але й пористих частинок матеріалу, що подрібнюється, тому що внутрішня питома поверхня, що залежить від пористості, у цьому випадку практично не впливає на швидкість диспергування. У випадку ж диспергування пористих частинок під впливом механо- і нанохімічних 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 (5.2) і (5.3) оцінити внесок нанохімічних реакцій, які супроводжують механохімічне диспергування, у загальний ступінь диспергування. Отже, такий підхід дозволяє експериментально перевіряти та обґрунтовувати теоретичні закономірності фізико-хімічної геомеханіки, представлені в роботі [20], що узагальнила результати багаторічних досліджень.



Таким чином, завдяки розглянутим процесам і закономірностям підтверджено уявлення, відзначені також геологічною наукою, про те, що колоїдний стан речовини є характерним для багатьох мінеральних речовин і систем, особливо в зоні гіпергенезу [11, 18, 19]. Причому, внаслідок подібних процесів диспергування гірських порід [8], осадові нано- і мікроструктуровані утворення дисперсних матеріалів концентруються на дні солоних озер, морів і океанів, розсіпні – на дні рік і узбережжі морів, а родовища вивітрювання – на поверхні континентів [8, 11], переважно у формі ґрунтів.

Природним є те, що зазначені фізико-хімічні геомеханічні трансформації як щільних, так і подрібнених і пористих осадових гірських порід, супроводжувані утворенням нано- і мікрочастинок, можуть протікати не тільки в природних, але й у техногенних умовах, виявляючи помітний вплив на поведінку відповідних екосистем. Існування ж останніх у значній мірі визначається як процесами геомеханічного диспергування гірських порід, так і процесами життєдіяльності різних мікроорганізмів [18, 21, 22]. При цьому додатково активуються, під впливом виділяємих мікроорганізмами багатьох біологічно активних і поверхнево-активних речовин, біоколоїдні взаємодії, обумовлені спільними колоїдними, біологічними і біохімічними трансформаціями біогеоценозів живої та неживої речовини [8].

Наведені дані також вказують на залежність процесів від умов осадоутворення, що відбуваються, як правило, в дельтах річок, солоних озерах, лиманах, морях і океанах [11, 12, 18]. За даними [8, 21], ці процеси істотно залежать і від біоколоїдних (мікробіологічних і колоїдних) перетворень в дисперсіях пелітових осадів мінеральних речовин. Утворені, згідно з уявленнями біогеохімії, в результаті селективної взаємодії мікроорганізмів з мінеральними частинками біогеоценози або біокосні агрегати трансформуються в ооліти, що становлять основу осадових залізооксидносилікатних та інших рудних родовищ [8, 11]. Осадові родовища містять в неорганічному каркасі біокосних агрегатів або оолітів також і органічні речовини – продукти життєдіяльності мікроорганізмів поряд з живими організмами (Рис. 5.1). Процеси метаболізму останніх супроводжуються

утворенням безлічі органічних речовин, в тому числі біологічно активних і наноструктурованих поверхнево-активних (ПАР) [8, 17, 18, 21, 22].

Однак при цьому роль живих мікроорганізмів в процесах диспергування і трансформації дисперсних мінеральних осадів у водному середовищі при температурі навколишнього середовища нижче 38°C залишається недостатньо зрозумілою [8, 21]. На Рис. 5.1 представлені мікрофотографії мінеральних речовин, що містяться в пелітових осадах Чорного моря поряд з мікроорганізмами і продуктами їх метаболізму, зокрема з Foraminifera (Рис. 5.1а), ціанобактеріями (Рис. 5.1б і 5.1в) і продуктом життєдіяльності сульфатредуючих бактерій – гідротроїлітом (Рис. 5.1г).

Представлені структури містять нано- і мікрочастинки мінералів, які частково утворилися в результаті життєдіяльності мікроорганізмів (Рис. 5.1 і 5.5). Причому ПАР, що виділяються при цьому, сприяють активізації гідролітичного механізму розклинюючого диспергуючого впливу на більші частинки мінералів [20]. Отже, в результаті процесів метаболізму утворюються продукти, які в значній мірі визначають біокоолоїдні властивості пелітових осадів (Рис. 5.5).

Дослідження ролі мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп [17] в зразках пелітових осадів свідчить про їх здатність відновлювати свої фізико-хімічні властивості, а зміна в'язкості і межі текучості при дозріванні осадів протягом 90-100 діб – про реалізацію гідролітичного механізму диспергування [20] під впливом продуктів типу ПАР, що виділяються мікроорганізмами в ході відновлювальних процесів  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  з подальшим окисненням  $Fe^{2+}$  (Рис. 5.5).

Так, з даних наведених на Рис. 5.5 виходить, що кількість  $Fe(II)$  у дисперсійному середовищі зростає на 0,07 % у період відновних процесів (30-100 діб). У цей же період синхронно зростає вміст  $Fe(III)$  на 0,035 % за рахунок часткового окиснення відновленого заліза киснем повітря з переходом його в наногетит, що дає в сумі 0,105%  $Fe$ . Отже, при загальному вмісті в матеріалі осаду 2,7 %  $Fe$  в перерахуванні на елементарне залізо, частка поверхневого руйнування мінералів, яка пропорційна частині відновленого заліза, причому переважно до наночастинок [395], досягає 4 % за 90-100 діб. Це суттєво впливає на зростання

границі текучості і в'язкості суспензії за рахунок зростання кількості залізооксидногідроксидних нано- і мікрочастинок при диспергуванні та вказує на посилення контактних взаємодій між частками мінеральної речовини і на ущільнення карбонатвміщуючого пелітового осаду при відсутності його перемішування, тобто в умовах, характерних для природних процесів.

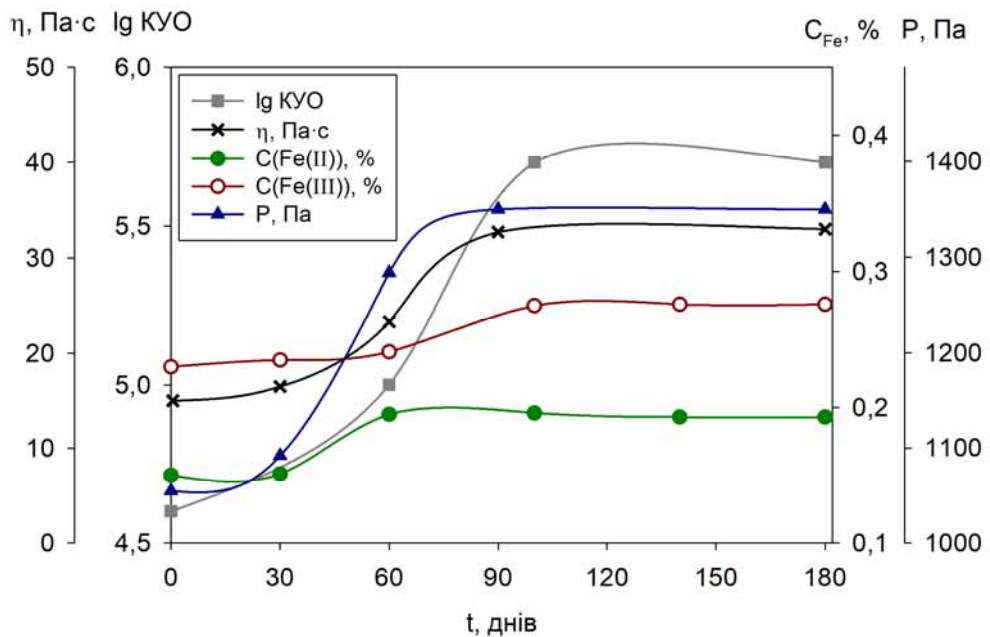


Рис. 5.5. Залежності в'язкості ( $\eta$ ), границі текучості ( $P$ ) і мікробіологічного складу ( $\lg KYO$ ) частково деактивованих суспензій залізо- і карбонатвмісних пелітових осадів від кінетики відновлення їх активності, а також від зміни співвідношення Fe(II) і Fe(III) у дисперсійному середовищі при вологості 50%

При цьому природні процеси осадоутворення в результаті спільних хімічних і геомеханічних трансформацій, що супроводжуються утворенням ущільнюючих осад нано- і мікрочастинок, відбуваються в період від декількох років до багатьох сторічч під шаром мінералізованої хлоридно-натрієвої води в умовах анаеробного середовища. Формується в таких умовах і додатково ущільнюючий осад специфічний мікробіоценоз із представників різних груп мікроорганізмів [17]. Він пристосовується до спільного існування в анаеробних умовах як автономний об'єкт, що контролює розкладання органічної речовини сапрофітними та іншими мікроорганізмами з утворенням діоксиду вуглецю або метану, сірководню, аміаку;

сульфатредукцію з утворенням сірководню або гідротроїліту в анаеробних умовах; перетворення сполук азоту амоніфікацією (гідроліз білків з утворенням аміаку); денітрифікацію за рахунок анаеробного процесу відновлення сполук азоту до окису/закису та вільного азоту; нітрифікацію в результаті окиснення аміаку до нітритів, а потім і нітратів в аеробних умовах; відновлення або окиснення сполук заліза і марганцю різними аеробними та анаеробними мікроорганізмами [17].

Розглянуті фізико-хімічні геомеханічні процеси диспергування осадів залізооксидносилікатних полімінеральних структур і їх біоколоїдних трансформацій під впливом сформованих біогеоценозів [8, 17, 20], дозволяють зробити висновок про те, що виникаючі в результаті життєдіяльності мікроорганізмів карбонати [17, 18] приводять до формування залізооксидно-алюмосилікатно-карбонатних осадів. Останні, як було показано в Розділі 3 і 4 [16], змінюють свої реологічні властивості залежно від інтенсивності їх перемішування в ламінарному або турбулентному режимі під впливом характеру нанохімічних перетворень не тільки  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  і  $=\text{Fe-O-Fe}=\text{}$  структур, але й карбонатів. При цьому вплив хлоридно-натрієвих розчинів, близьких по вмісту до морських, практично не розглядався [380, 395]. Відсутні результати дослідження подібних процесів для залізооксидних і кремневісних утворень [396-398]. У зв'язку із цим, розглянутий вплив оксидів заліза та кремнію на реологічну поведінку суспензій залізовмісного кварцового піску, що входить до складу практично всіх осадових залізооксидносилікатних дисперсних гірських порід і продуктів їх трансформацій за участю природних біоценозів. В якості модельного зразка обрано залізовмісний річковий пісок, підданий сухому подрібнюванню до розміру частинок менше 0,1 мм. Як показали попередні дослідження, у такому піску вміщувалися гідроксиди та карбонати  $\text{Fe}^{2+}$ , розташовані в контактних зонах кварцових частинок, утворенні в результаті природних мікробіологічних процесів (див. Рис. 5.5). Отримані результати представлено на Рис. 5.6 – для суспензій, попередньо перемішаних 24 години при максимальній швидкості зсуву ( $\gamma$ )  $1074 \text{ c}^{-1}$  з наступним поступовим її зниженням до  $\gamma=1 \text{ c}^{-1}$  і фіксацією в автоматичному режимі напруги зсуву (P) і в'язкості ( $\eta$ ) при різних значеннях параметрів.

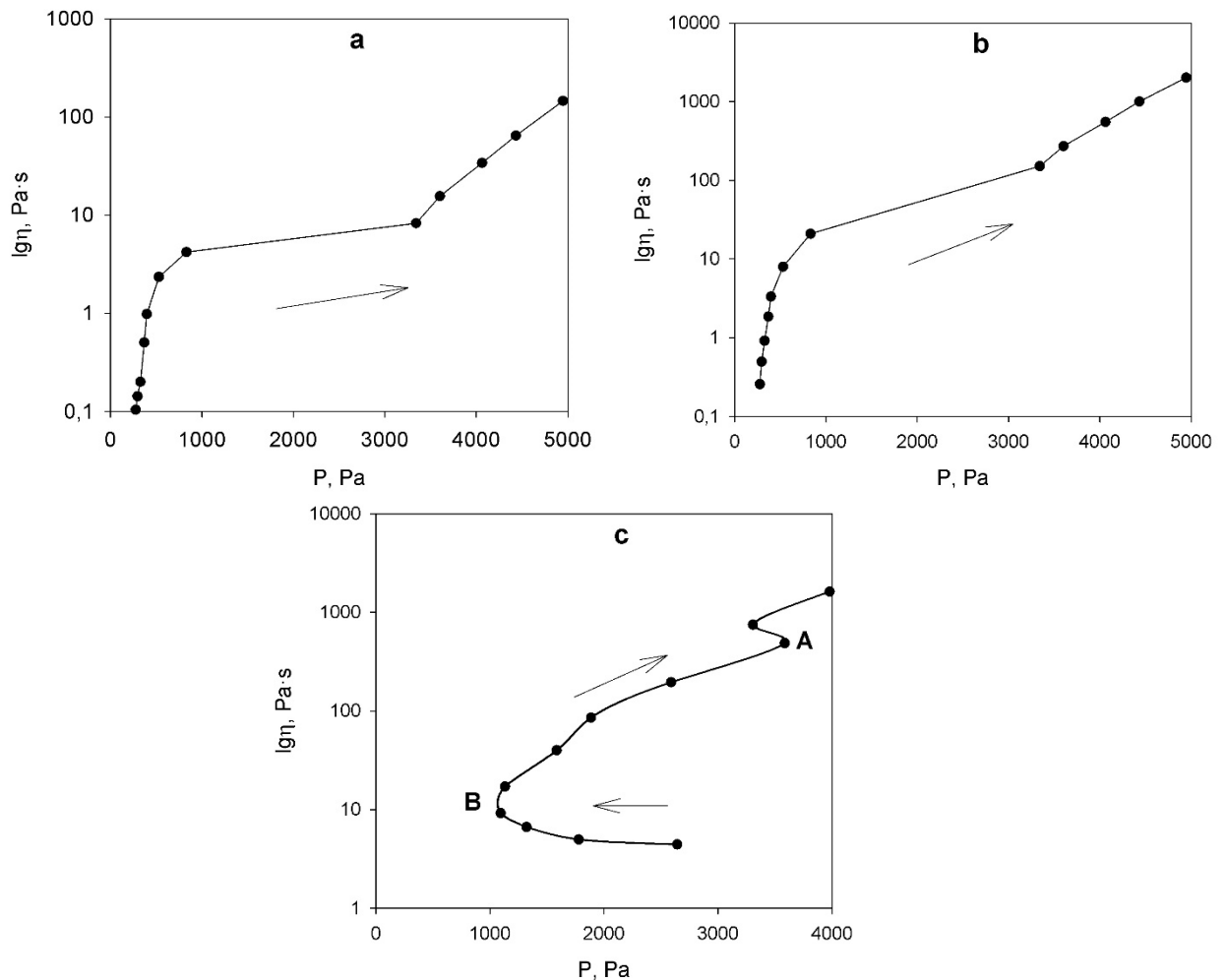
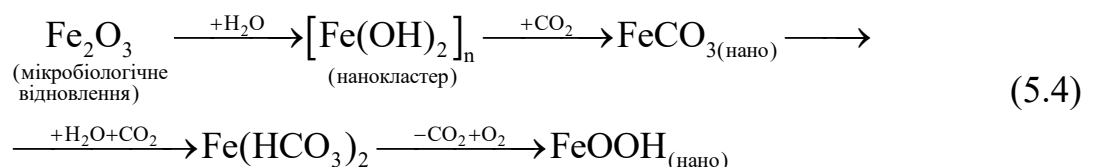


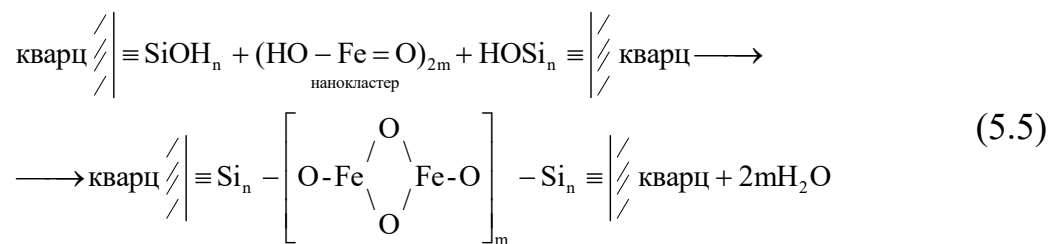
Рис. 5.6. Залежність в'язкості від напруги зсуву для суспензій кварцового піску після попереднього перемішування 24 години при  $\gamma=1074 \text{ c}^{-1}$ : а – пісок, відмитий кислотою від оксидів заліза, вологість суспензії 23,4%; б – вихідний пісок, вологість суспензії 23,4%;  
 с – вихідний пісок з розміром частинок  $<0,05 \text{ мм}$ , вологість суспензії 26,4%

Отримані аномальні криві для суспензій (Рис. 5.6) узгоджуються з даними робіт [16, 396], у яких показано, що зміна напруги зсуву від швидкості зсуву проходить через мінімум, що відповідає точці В, а потім через максимум (точка А) (Рис. 5.6с). Цей ефект пояснюється надохімічними перетвореннями гідроксидів-оксидів заліза в контактних зонах кварцових (Рис. 5.6) або інших силікатних частинок (Рис. 5.5) за участю  $\text{CO}_2$  повітря, що також утворюється при мікробіологічних процесах, за необоротною схемою:



Як видно зі схеми (5.4), мікробіологічно відновлений  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  перетворюється в нанокластери  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , а потім через проміжне утворення наноструктурованого  $\text{FeCO}_3$  і розчинного  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  переходить у наногетит.

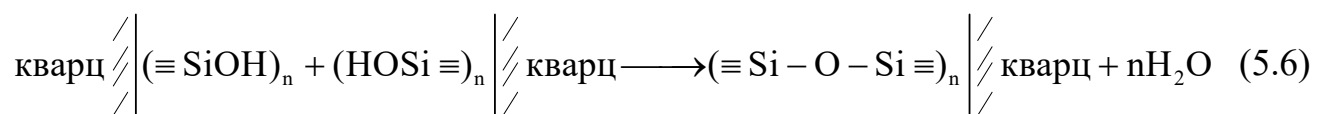
Утворення наногетиту в контактних зонах кварцових мікрочастинок приводить до збільшення в'язкості суспензії при високій швидкості зсуву ( $\gamma$ ) у випадку її зростання від  $\gamma=1 \text{ з}^{-1}$  до  $\gamma=1074 \text{ з}^{-1}$  (Рис. 5.6b) за рахунок прискорення процесу (5.4) і наступної коагуляційно-конденсаційної взаємодії  $\equiv\text{SiOH}$ -груп поверхонь сусідніх кварцових частинок із проміжними гетитовими наноструктурами за містковим механізмом:



де  $m \gg n$

Такий механізм підтверджується й результатами, представленими на рис. 5.6с, з якого випливає, що процеси (5.4) і (5.5) проходять при попередньому подрібнюванні кварцової суспензії протягом 24 год при високій швидкості зсуву ( $1074 \text{ с}^{-1}$ ). Тому точка В відсутня на кривих Рис. 5.6а і Рис. 5.6b, тому що у водному розчині суспензії вже відсутні сполуки двовалентного заліза, які було повністю трансформовано в твердофазний гетит.

Дані Рис. 5.6а показують, як впливає видалення поверхневих сполук заліза в контактних зонах кварцових частинок – також, як і у випадку, представленому на Рис. 5.6b, точка В на кривій Рис. 5.6а відсутня, що пов'язано з неможливістю реалізації механізмів (5.4) і (5.5). При цьому реалізується перехід до іншого типу взаємодій у контактних зонах (Рис. 5.6а), що супроводжуються зниженням  $n$ :



На Рис. 5.7 представлено результати реологічних досліджень хлоридно-натрієвих ( $18 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$ ) суспензій високодисперсних наноструктурованих природних залізовмісних бентонітової і гідрослюдиної глини та грубодисперсного

пелітового чорноморського записоченого осаду, відібраного в районі устя Дунаю. Вміст в них  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  було на рівні 3-5 %. Як видно із представлених кривих (Рис. 5.7 а, b, с), переважний вплив на характер реологічних кривих мають наноструктуровані глинисто-силікатні високодисперсні компоненти [16, 365, 396], у той час як вплив процесів, які відбуваються в контактних зонах кварцових частинок за участі гетиту, нівелюється та виявляється другорядним. В той же час суспензія осаду з високим вмістом гетиту (Рис. 5.7d) проявляє нестандартні гіпераномальні (ультрааномальні) властивості, подібні до властивостей суспензій кварцового піску (Рис. 5.6), що свідчить про визначальний вплив на в'язкість такої суспензії механізму контактних взаємодій за схемами (5.4) і (5.5). Однак наведені результати не дозволяють повністю оцінити багатопараметричний вплив окремих механічних, біолоїдних, нанохімічних, реологічних та інших факторів на складний механізм зазначених процесів.

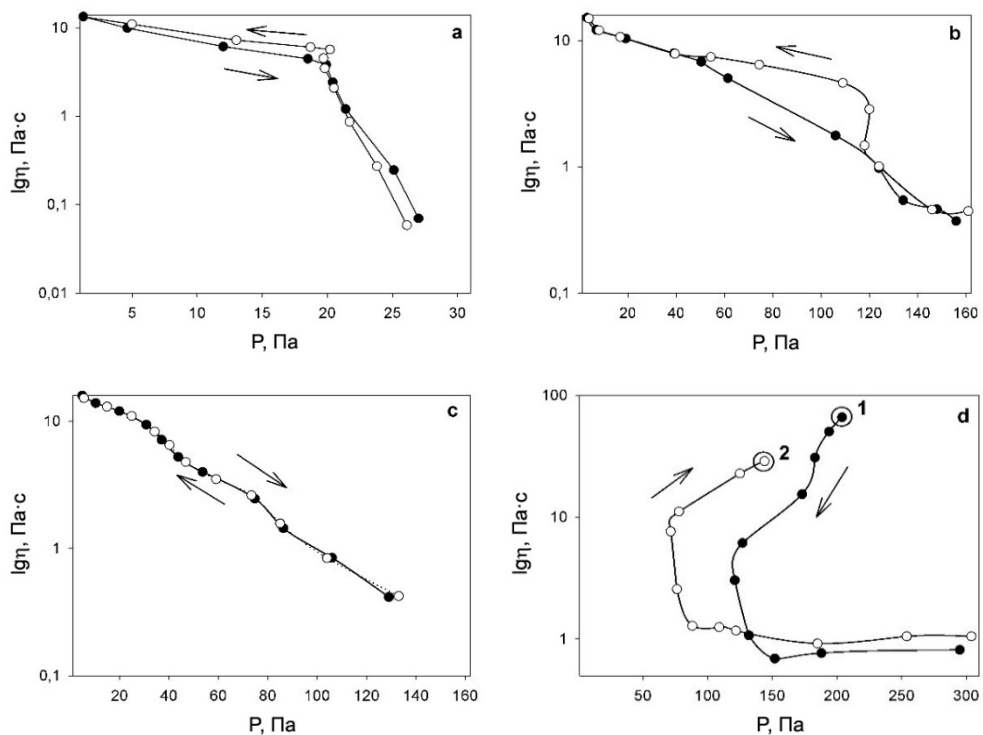


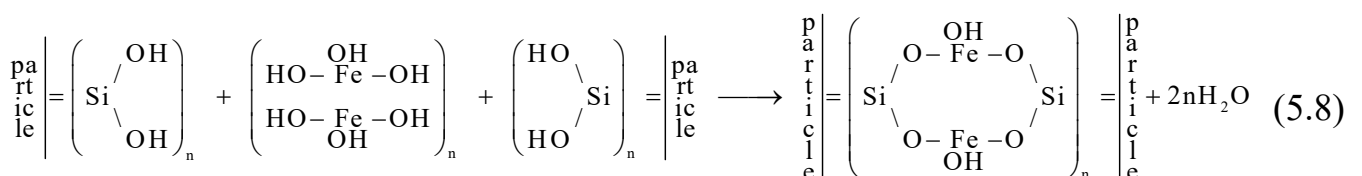
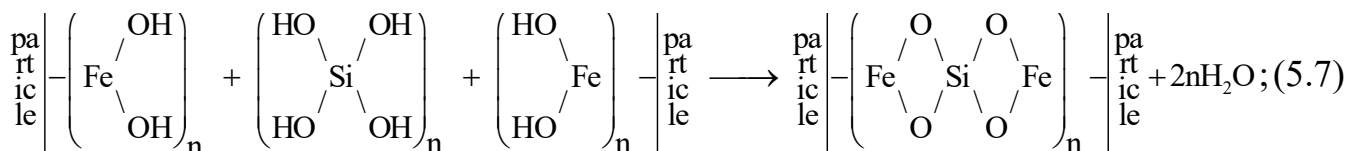
Рис. 5.7. Залежність в'язкості від напруги зсуву суспензій записоченої бентонітової глини (а); записочених гідрослюдиної глини (b), шельфового донного осаду Чорного моря (с) і гетито-сапонітового осадового рудного матеріалу з високим вмістом заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  59,1 %) (d).

Вологість суспензій: а – 70%; b – 67%; с – 66%; d – 46%

-●- прямиий хід, -○- зворотний хід реологічних кривих

Такий механізм можна уточнити, використовуючи дані, наведені в публікаціях [365, 396], а також використовуючи сучасні уявлення колоїдно-хімічної науки в області фізико-хімічної механіки та реології [7]. Порівнюючи дані, наведені в [365] і в цьому дослідженні, слід зазначити, що реологічна крива (Рис. 5.7d) для суспензії гетито-сапонітової руди, близької по складу до складу руди, використаної в [365, 396], практично ідентична аналогічній кривій, наведеній в [365], що вказує на високу достовірність отриманих результатів. При цьому точки перегину на кривій Рис. 5.7d пояснюються проявом нестандартної гіпераномалії (ультрааномалії) в'язкості, викликані утворенням у зонах контакту дисперсних частинок нанорозмірних залізооксидносилікатних структур (фазових контактів [7]) у результаті мікробіологічних [21] (Рис. 5.5) і наступних нанохімічних і механохімічних процесів. З погляду фізико-хімічної механіки [7] точки перегину пояснюються переходом від в'язко-пластичної до пружно-пластичної течії суспензій (зворотний хід кривих) або від пружно-пластичної до в'язко-пластичної течії (прямий хід кривих). Верхні точки 1 і 2 кривих Рис. 5.7d відповідають мінімальній швидкості зсуву, що дорівнює  $1 \text{ c}^{-1}$ , і свідчать про те, що в цих умовах суспензія є вже пружним тілом, по внутрішній поверхні якого «проковзує» внутрішній циліндр реовіскозиметру, що також підтверджувалося й візуальними спостереженнями.

Згідно уявлень сучасної фізико-хімічної механіки [7] такий процес обумовлено, наприклад для кривої 2 Рис. 5.7d, переходом від слабких коагуляційних взаємодій до більш міцних коагуляційно-конденсаційних взаємодій, зростанням в'язкості суспензії і проявом нестандартної гіпераномалії (ультрааномалії) в'язкості у результаті протікання нанохімічних реакцій:





чим і пояснюються точки перегину на кривих Рис. 5.7d.

### 5.3. Наукові основи екологічно прийнятних біогеотехнологій бар'єрного антикритичного захисту водойм за допомогою композицій, складених із ЗАССМ і НЗАССМ

Отримані дані, а також результати представлені на Рис. 5.6 і Рис. 5.7, дозволяють управляти процесами біогеотехнологічного захисту водойм за рахунок додаткового ущільнення антифільтраційних захисних екранів, виконаних з пелітових залізооксидноалюмосилікатно-карбонатних осадів, що містять мікроорганізми. Як показали практичні випробування, швидкість фільтрації води через такий екран знижується в 6-7 разів, що дозволяє в 6-7 разів збільшити об'єм води, що надходить у водойму при заданій швидкості фільтрації.

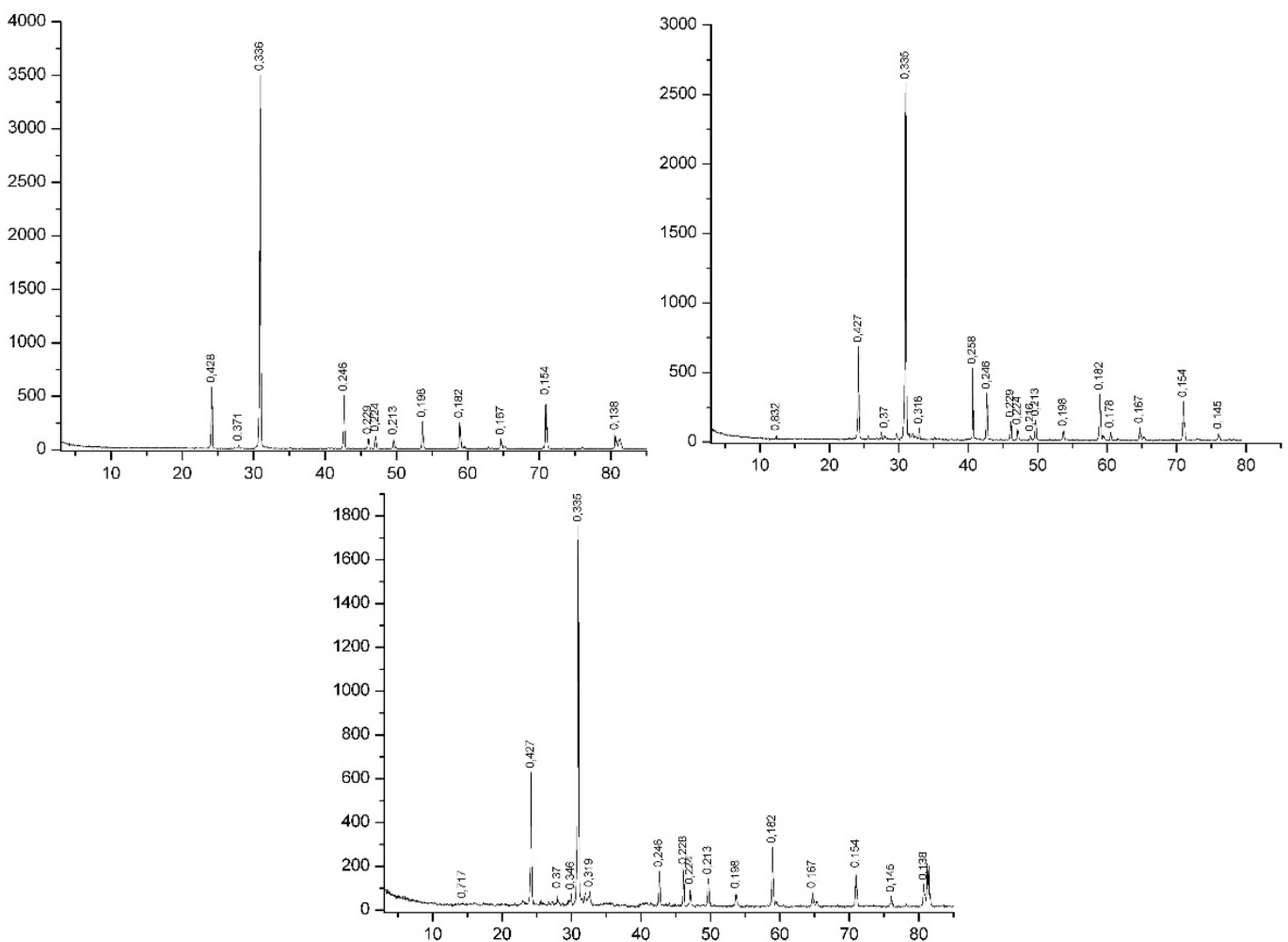


Рис. 5.8. Рентгенограми піску річкового (а), сірого лісового ґрунту (б), чорнозему (в)

Головні реологічні і фізико-хімічні характеристики різних ґрунтів, що входять до складу композицій матеріалів для бар'єрних щитів і донних екранів, наведено далі. При дослідженні реологічних параметрів зразків ґрунтів (Табл. 5.1) їх суспензії готувались так, щоб вони мали оптимальні значення вологості (границя текучості по Аттербергу [397]). При цьому враховувалося, що границями консистенції по Аттербергу є: 1) границя текучості, що розділяє рідкий стан від пластичного стану; 2) межа пластичності, що розділяє пластичний стан від напівтвердого (пружного). Ці межі виражаються у відсотках вмісту води до ваги сухого зразка. Оптимальна вологість суспензій зразків визначалася методом капілярного змочування (вимірювання змочування/набухання), тому що за цим методом зразок набирає максимальну кількість води, вище якого система нестійка.

Аналіз рентгенограм (Рис. 5.8) показав, що основним мінералом для всіх трьох ґрунтів є кремнезем, тому річковий пісок було додатково взято для складання гелевих ґрунтових композицій у захисних екранах. У сірому лісовому ґрунті виявлено домішки амфіболів і сільвину. У чорноземі – сліди каолініту та сільвину.

Аналіз зразків (Табл. 5.1) проводився також по моделі Шведова-Бінгама. Міжчастинкову (міжагрегатну) взаємодію знаходили по моделі Кесона:

$$\bar{F} = \frac{6d^2 P_0 (\ln \eta_{\text{відн}})^2}{[\ln(1 - \varphi)(\eta_{\text{відн}}^{1/2} - 1)]^2},$$

де  $\varphi$  – об'ємний вміст дисперсної фази,  $\eta_{\text{відн}} = \eta_{\text{пл}} / \eta_0$  – відносна в'язкість,  $d$  – розмір частинок,  $\eta$  – відносна в'язкість.

Таблиця 5.1.

## Реологічні параметри ґрунтів і гелів

№ з/п	Зразок	Середній розмір частинок	Вологість	Динамічна границя плинності	Найменша пластична (бітгамівська) в'язкість	Міжчастинков а взаємодія
		мм	W, %	Рк2,Па	η, Па·с	F, Н
1	Пісок	0,05	18	946,7	5,7	1,0·10 <sup>-7</sup>
2	Пісок	0,05	26	186,5	14,2	8,8·10 <sup>-7</sup>
3	Чорнозем	0,063	35,4	18,0	6,4	7,54·10 <sup>-8</sup>
4	Сірий лісовий ґрунт	0,063	33,6	74,0	8,7	2,78·10 <sup>-7</sup>
5	Дернисто-підзолистий ґрунт	0,063	33,2	63,6	6,8	2,9·10 <sup>-7</sup>

Структурно-механічні властивості оцінювали за допомогою умовно-миттєвого модулю зсуву  $G_1$ , що відповідає пружній деформації, що виникає при навантаженні системи і спадає після розвантаження (зняття напруги зсуву) зі швидкістю звуку. Еластичний модуль зсуву  $G_2$  відповідає розвитку повільної еластичної деформації. Для оцінки деформації зсуву під дією постійної напруги зсуву використовували модель Максвела-Шведова-Кельвіна. Згідно цієї моделі (при  $P = \text{const}$ ) деформація зсуву ( $\dot{\epsilon} = \epsilon/a$ ) описується рівнянням.

$$\epsilon' = \frac{P}{G_1} + \frac{(P - P_{k1}) \cdot t}{\eta_1} + P \frac{1 - \exp\left(-t \frac{G_2}{\eta_2}\right)}{G_2},$$

де  $a$  – відстань від пластинки до стінки кювети;

$P$  – напруга зсуву;

$P_{k1}$  – умовна статична межа текучості, або пластична міцність;

$\eta_1$  і  $\eta_2$  – відповідно, найбільша пластична в'язкість та в'язкість повільної еластичної деформації;

$G_1$  і  $G_2$  – відповідно, модулі зсуву швидкої та повільної еластичних деформацій.

Цей метод, трохи краще показує реальну ситуацію, тому що зразки використовували у вихідному стані, тобто не подрібнювали.

Зразок поміщали разом із пластинкою в кювету та давали вистоятися в екзикаторі з водою одну годину. У деяких випадках залишали на ніч.

Отримані дані наведено в Табл. 5.2

Таблиця 5.2.

Дані отримані на приладі Вейлера-Рєбіндера (у статичних умовах)

№ з/п	Зразок	Вологість	Модуль повільної еластичної деформації	Модуль повільної еластичної деформації	Рівноважний модуль деформації	Статична границя плинності	Найбільша пластична (шведівська) в'язкість
		W, %	G <sub>1</sub> , кПа	G <sub>2</sub> ,кПа	G, кПа	R <sub>к1</sub> ,Па	η, МПа·с
1	Пісок	18	897	194	160	83	67,8
2	Пісок	24	288	108	78	44	64,6
3	Чорнозем	36	49	9	8	16	1,2
4	Сірий лісовий ґрунт	36	20	20	10	6	0,4

Спостереження за водоймою, вибраною для дослідження, протягом ряду років показали, що мікробіологічні і біоколоїдні процеси, що тривають в основі водойми, сприяють подальшому ущільненню донного захисного екрану та зниженню швидкості фільтрації.

Отримані результати також знайшли застосування в курортології для активізації обмінних процесів при використанні лікувальних грязей [16], у медицині при профілактиці та лікуванні гемофілії, вогнепальних поранень, травмованих суглобів [396].

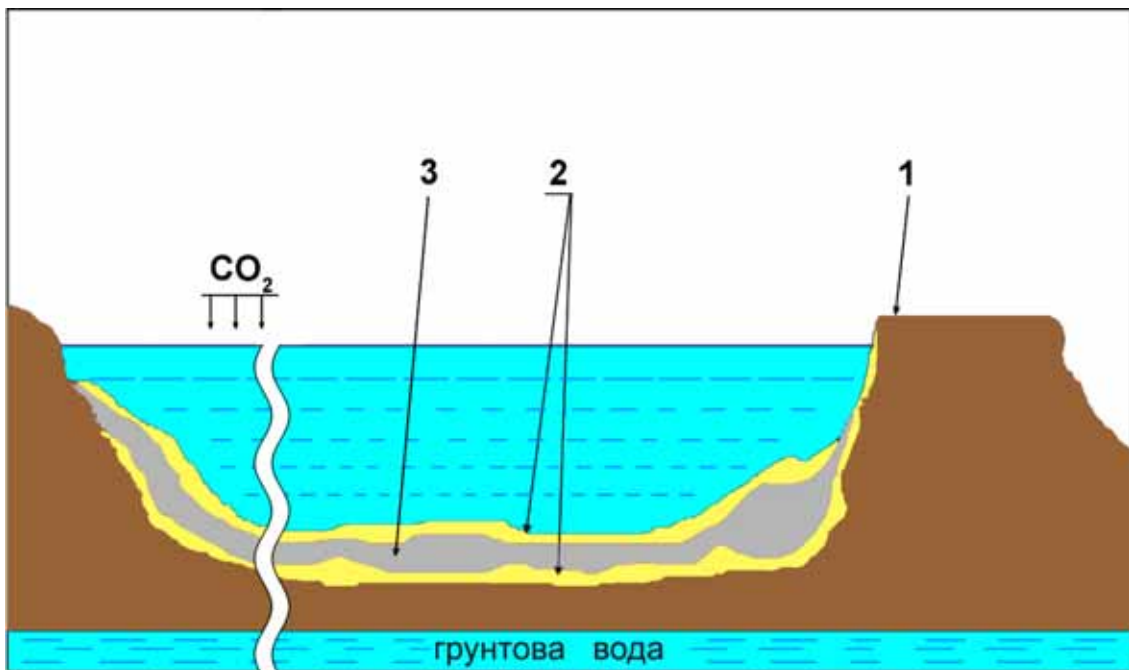


Рис. 5.9. Схема бар'єрного захисту водойми з мінералізованою водою з використанням біогео- і нанотехнологій. 1 – гребля, 2 – бар'єрний щит (екран), 3 – наноструктурований залізооксидно-алюмосилікатно-карбонатний мікробіологічно активний матеріал

Отримані в роботі експериментальні дані та зроблені узагальнення дозволяють оптимізувати багато технологічних процесів за допомогою науково обґрунтованих рекомендацій і практичних розробок, наприклад у бальнеології, а також шляхом керування біотехнологією бар'єрного захисту водойм (Рис. 5.9). На рисунку в розрізі показано тіло реальної греблі (1) у м. Кривий Ріг (Україна), що виконує роль основного бар'єрного щита, який містить ґрунтові глинисті полімінеральні матеріали. Основа водойми та огороження дамби захищені додатковим бар'єрним щитом, що містить переважно бентоніто-гідрослюдисті глини з добавками лужних силікатних зв'язуючих матеріалів (Рис. 5.9, шар 2). При заповненні водойми шахтною водою з мікробіологічними добавками, випадаючі в осад зважені, переважно залізооксидносілікатні матеріали (залізні руди або аргіліти відповідно залізорудних або вугільних підприємств), також утворюють мікробіологічно активний шар 3 (Рис. 5.9). Шар 3, контактуючи із шаром 2, утворює характерні для кожного шару біоценози (біогеоценози) мікроорганізмів, які беруть участь у мікробіологічних, нанохімічних і фізико-механічних процесах, що обговорювалися при розгляді даних, представлених на Рис. 5.3-5.7. В результаті

таких комплексних впливів на бар'єрний щит відбувається його ущільнення в умовах відсутності макромеханічного впливу, опір щита механічним критичним зсувам зростає в 2-3 рази і знижується швидкість фільтрації шахтної води в ґрунтові води додатково на 50-60 % у результаті біоколоїдних процесів. Додатково відбувається і мікробіологічне очищення шахтної води, що також приводить до зниження її негативного впливу на навколишнє середовище. Така науково обґрунтована регульована біогеотехнологія бар'єрного захисту водою гарантує найбільш високі протикритичні характеристики бар'єру та ефективну охорону навколишнього середовища з виконанням умов «зеленої хімії». При цьому є можливим безперервне заповнення водою водою і її злив, які забезпечують 6-7-кратне зниження швидкості фільтрації шахтної води крізь бар'єрний щит. За іншим варіантом виконується сезонне заповнення водою водою після його спорожнювання навесні і змішування шахтної води з талими водами. У літній і частково в зимовий період відбувається біологічне очищення води від шкідливих органічних речовин і важких металів за участю паралельних синергетичних мікробіологічних, нанохімічних і фізико-хімічних процесів збільшення ефективності бар'єрного захисту водою. При цьому з'являється можливість збільшити в 6-7 разів об'єм води, що зберігається у водою та збільшити гарантовану стійкість бар'єра з 3-5 до 10-15 років. Наступною весною біологічно очищена вода, що містить тільки мінерали типу хлоридів лужних і лужно-земельних металів, скидається з талими водами. Розроблена біогеотехнологія в рамках «зеленої хімії» дозволила збільшити об'єм шахтних залізородних вод, що зберігаються в промисловій водою м. Кривий Ріг (Україна), з 2 до 12 мільйонів кубометрів з гарантією їх екобезпеки протягом 10-15 років (див. Додаток 3).

В результаті проведеного дослідження запропоновано моделі фізико-механічних, нанохімічних, колоїдних і біоколоїдних процесів трансформації залізооксидносилікатних гірських порід, що супроводжуються утворенням нано- і мікродисперсних пелітових осадів, пелоїдів (лікувальних грязей), глин, осадових залізосилікатно-карбонатних рудних матеріалів. Обговорено роль у цих процесах мікроорганізмів і виділяємих ними поверхнево-активних продуктів

життєдіяльності. Розширено уявлення про роль хімічних процесів утворення нанокластерів заліза і кремнію в зміні міцності контактних зон мікрочастинок полімінеральних дисперсних систем. Показано, що в присутності хлориду натрію (морська вода, ропа озер) для малозалізистих глинисто-піщаних систем спостерігається дилатантно-тиксотропний характер течії, а при високому вмісті заліза у формі наноструктурованого гетиту спостерігається гіпераномальний ріст в'язкості залізосилікатних суспензій і посилення контактних взаємодій. Розглянуто застосування, з врахуванням встановлених явищ, залізооксидносилікатних пелоїдних композицій у спорудженні захисних бар'єрів, у медицині і курортології. Механізм цих явищ реалізується також у бальнеології для активації метаболічних процесів, що пояснюється при аналізі даних, представлених на Рис. 5.5. Згідно цим даним метаболічні процеси активізуються в інтервалі витримки пелоїдів 30-60 діб (ріст  $IgKYO$ ). У цьому ж інтервалі також активізуються процеси диспергування і ущільнення осадів (ріст в'язкості  $\eta$  і напруги зсуву  $P$ ), що підвищує ефективність захисних бар'єрів, як вже було розглянуто. У випадку використання пелоїдів у бальнеології звичайно відбувається апплікаційне нанесення суспензії вручну на ушкоджену ділянку шкіри пацієнта в умовах змінних реологічних параметрів або ж проводиться, на підставі даних Рис. 5.5 і рис. 5.7, попереднє перемішування суспензії механічним шляхом (у мішалці) при точно заданих параметрах, визначених у результаті оцінки знятих реологічних кривих (Рис. 5.7). Так, з даних наведених на рисунку випливає, що в цьому випадку криві залежності в'язкості суспензій від напруги зсуву суттєво змінюються в умовах максимального прояву дилатансії, реопексії, гіпераномалії в'язкості або нестандартної зміни гіпераномалії в'язкості (ультрааномалії). Згідно [7, 365, 396] ці явища приводять до перебудови мікро- і наноструктури з утворенням в умовах перемішування «пухких» агрегатів, що полегшує умови дифузійного переносу через прошарки вільного дисперсійного середовища субстратів для активації метаболізму мікроорганізмів і наступного більш ефективного переносу продуктів метаболізму до зон контакту пелоїду з ушкодженою ділянкою шкірної поверхні пацієнта при його бальнеологічному лікуванні. Експериментальною перевіркою такої бальнеологічної процедури в

умовах Одеського Інституту курортології повністю підтверджена ефективність розглянутого науково обґрунтованого методу лікування пацієнтів.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

На підставі результатів електронно-мікроскопічних, термогравіметричних, рентгенофазових, реологічних, механохімічних і мікробіологічних методів дослідження запропоновано моделі фізико-механічних, механохімічних, нанохімічних, колоїдних і біоколоїдних процесів трансформації 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 виділяємих 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 амфифільні 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 залізооксидно-алюмосилікатних пелоїдних композицій, з врахуванням встановлених явищ, у спорудженні стійких до критичних явищ захисних бар'єрів, у медицині та курортології. Показано також провідну роль нано- і мікроструктур у процесах геомеханічного і біоколоїдного диспергування гірських залізооксидносилікатних порід типу ЗАССМ і НЗАССМ, пелітових осадів, пелоїдів і ґрунтів. Встановлено, що в процесах біоколоїдного диспергування беруть участь біогеоценози живої і неживої речовини, в яких процеси метаболізму супроводжуються виділенням величезної кількості біологічно- і поверхнево-активних речовин, що прискорюють мікроколоїдні та наноструктурні трансформації залізооксидноалюмосилікатних матеріалів. Запропоновано моделі нанохімічних контактних взаємодій дисперсних мінеральних частинок за участю гідроксидів заліза.

## **РОЗДІЛ 6. НАНО- І МІКРОДИСПЕРСНІ СТРУКТУРИ В ПРОЦЕСАХ ТРАНСФОРМАЦІЇ, РОЗДІЛЕННЯ КОМПОНЕНТІВ ЗАЛІЗОАЛЮМОСИЛКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ І ЇХ ВІДНОВНОГО ВИПАЛУ**

### **6.1. Термомеханохімічні, нанохімічні та наноструктурні процеси в залізоалюмосилкатних рудних матеріалах**

#### **6.1.1. Вступ**

До однієї із практично важливих груп природних наноструктурованих матеріалів типу ЗАССМ і НЗАССМ відносяться широко розповсюджені в земній корі (більше 25%) біоколоїдні залізооксидно-алюмосилкатні рудні матеріали (ЗСРМ) і продукти їх техногенної переробки, у тому числі такої, що протікає у відновних умовах за високих температур як в природних, так і в техногенних умовах. ЗСРМ містять полідисперсні і полімінеральні утворення на основі оксидів заліза, кремнію і алюмінію, а також, у вигляді домішок, інші неорганічні та органічні компоненти [11, 17, 18, 19, 20, 23, 88, 399, 407]. До основних типів таких ЗСРМ відносяться наноструктуровані залізні осадові руди біоколоїдного походження та високозалізисті глини, що містять кварцовий пісок і польові шпати у якості основних домішок, а також домішки-забруднювачі сировини, до яких відносяться сполуки сірки, фосфору, миш'яку та ін.

Практичне значення ЗСРМ постійно зростає у зв'язку з виснаженням якісних рудних родовищ, а області їх застосування відповідно розширюються. Це привертало і продовжує привертати увагу багатьох дослідників до раціональних способів переробки ЗСРМ, у тому числі до високотемпературних процесів [11, 17, 19, 20, 23, 88, 106, 108, 315, 399, 400, 401, 407]. В той же час поки не досить розвинено уявлення про роль фізико-хімічної геомеханіки і мікробіологічних закономірностей у процесах нанохімічного, механохімічного та структурного перетворення ЗСРМ. Не обговорювалися проблеми трансформації ЗСРМ із наступним формуванням нанодисперсних структур, їх високотемпературного розділення, збагачення, очищення та практичного використання. Недостатньо

вивчено роль домішок силікатів, сполук сірки, фосфору, миш'яку тощо також і в нанохімічних перетвореннях ЗСРМ. В той же час подальше вивчення зазначених перетворень створює нові можливості для науково обґрунтованого керування ними.

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. Це і послугувало підставою для проведення роботи, описаної в цьому розділі.

### **6.1.2. Експериментально-аналітичне обговорення результатів**

Електронно-мікроскопічні знімки зразків ЗСРМ одержували на електронному мікроскопі фірми «Селмі» у режимі світлового поля, а морфологію зразків досліджували на растровому електронному мікроскопі JSM6490LV фірми JEOL (Японія). Термограми зразків одержували в інертній атмосфері. Рентгенограми знімали на приладі ДРОН-УМ1 із двома щілинами Солера з фільтрованим  $\text{CoK}\alpha$  випромінюванням. Реологічні дослідження здійснювали на приладі “Rheotest 2” (Німеччина), з'єданого із ПК для запису даних. Хімічний склад зразків визначали рентгенофлуоресцентним методом. Фізико-геомеханічні і нанохімічні процеси трансформації ЗСРМ у природних і техногенних умовах моделювали, використовуючи методи фізико-хімічної геомеханіки [20], а їх відновлення до магнетиту або металізованого продукту – в умовах, описаних в [315, 400, 401]. Мікробіологічне тестування суспензій ЗСРМ проводили відповідно до методик [21]. У якості основного зразка для досліджень використовували усереднений по складу високодисперсний пелітовий залізооксидносилікатний матеріал (Приазов'я) осадового біоколоїдного походження, що містив, мас.% : 39,87 Fe; 8,71 Mn; 0,95 Ca; 0,28 Mg; 3,89 Al; 7,81 Si; 0,45 Ti; 0,05 V; 0,98 P; 0,21 S і 0,12 As, а також інші залізовмісні матеріали [17, 106, 108, 315, 400, 401].

Реологічне дослідження типового рудного залізооксидносилікатного матеріалу [17] (Рис. 6.1) показало, що течія його концентрованих суспензій

характеризується нестандартною аномалією (ультрааномалією) в'язкості, яка пояснюється впливом на реологічні процеси в ЗСРМ мікро- і наночастинок в зонах механохімічної і нанохімічної трансформації коагуляційно-конденсаційних контактів [23]. Дифрактограма зразка (Рис. 6.2) вказує на аморфну високодисперсну будову ЗСРМ. До його складу входили гетит, сапоніт, кварц, сульфіді, нанодисперсні домішки фосфатів і арсенатів алюмінію та заліза, що мають мікробіологічне походження [17, 22].

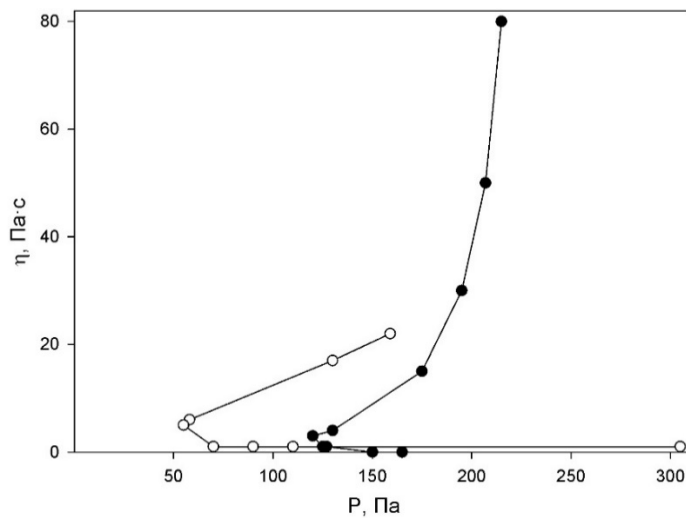


Рис. 6.1. Залежність в'язкості ( $\eta$ ) від напруги зсуву ( $P$ ) осадового ЗСРМ біолоїдного походження. Вологість суспензії 46%. (●) – «прямий» і (○) – «зворотний» хід кривих

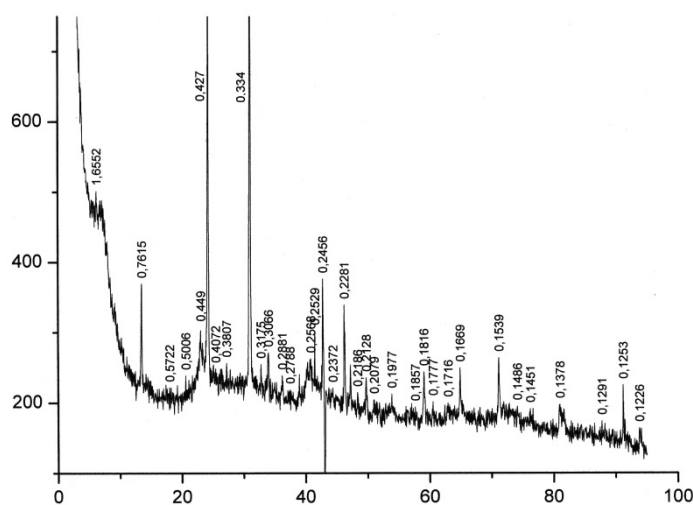


Рис. 6.2. Рентгенограма осадового ЗСРМ біолоїдного походження

Згідно отриманим термограмам, одна з яких представлена на Рис. 6.3, а також даним аналогічного рентгенофазового дослідження інших зразків [401], процеси відновлення ЗСРМ починаються вище 450°C і протікають по сумарній реакції  $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_{4(нано,мікро)} + CO$  до 990-1000°C [108, 399].

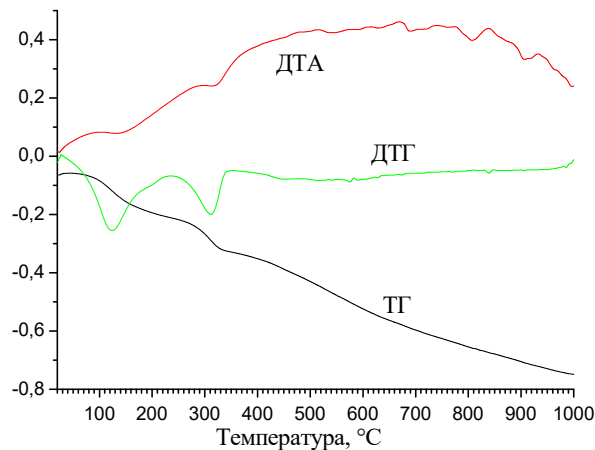
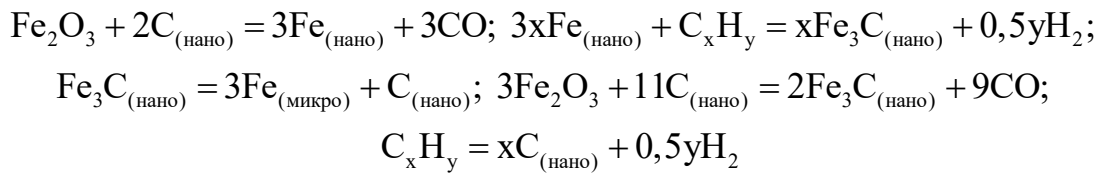


Рис. 6.3. Термограма суміші ЗСРМ з вугільним порошком при співвідношенні 4:1

Вище цієї температури магнетит відновлюється до вюститу ( $FeO$ ), а потім в інтервалі 1050-1150°C протікає активний процес металізації за реакцією  $FeO + C = Fe + CO$ . Оскільки процес металізації з утворенням на поверхні магнетиту наночастинок металевого заліза починається вже при температурах 500-700°C, то таке залізо бере участь в утворенні наноаморфного вуглецевого відновника ( $C_{нано} + Fe_3C_{нано}$ ) з летучих вуглеводнів, що утворюються в присутності  $H_2O$  при термічному розкладанні вугілля [108]. Процес протікає за механізмом «низькотемпературного» (500-1000°C) карбідного циклу за участю наночастинок, що сприяють у техногенних умовах каталітичній трансформації  $Fe_2O_3$  ЗСРМ у нано-, а потім у мікродисперсний магнетит, на поверхні якого концентруються наночастилки арсенатів і фосфатів [315]. Відповідно в природних умовах трансформації, високодисперсний магнетит і термодеструктуровані силікати, що утворюються спочатку з осадових ЗСРМ в результаті процесів спікання за високих температур і тиску у земній корі, перетворюються у залізокварцити (джеспіліти) [22], або у імпрегновані нановуглецевими частками залізосилікати (шунгіти) [402]. Нанохімічні процеси, що йдуть в описаних умовах при 500-1000°C, у тому числі за

механізмом «низькотемпературного» карбідного циклу [106], можуть бути охарактеризовані наступними хімічними реакціями [106, 315]:



Аналогічні реакції, що протікають вище 500°C на каталітично активній поверхні заліzosилікатних структур типу сапонітів, нонтронітів і інших дисперсних залізовмісних силікатних мінералів, що входять до складу ЗСРМ у вигляді домішок, приводять в умовах природної трансформації та при надлишку вуглецю в земній корі до утворення наноструктурованих шунгітів [402], а в техногенних умовах – до науглецьованих нанопористих сорбентів [377].

Наведені дані ясно вказують на залежність описаних процесів від умов осадоутворення, що відбуваються як правило в океанах і морях [11, 18- 22, 88, 106, 108, 318, 400, 401], оскільки дисперсність ЗСРМ визначає напрямок і ефективність їх перетворень [106, 108, 315, 400, 401]. За даними [21], ці процеси також суттєво залежать від біоколоїдних (мікробіологічних і колоїдних) процесів у дисперсіях пелагічних осадів ЗСРМ. Утворювані, згідно з уявленнями біогеохімії, в результаті селективної взаємодії мікроорганізмів з мінеральними частинками біогеоценози або біокосні агрегати трансформуються в ооліти, що являють основу осадових залізооксидносилікатних та інших рудних родовищ біоколоїдного походження [11, 21, 22]. Осадіві ЗСРМ містять у неорганічному каркасі біокосних агрегатів або оолітів також й органічні речовини – продукти життєдіяльності мікроорганізмів поряд з живими організмами. Процеси метаболізму останніх супроводжуються утворенням безлічі органічних речовин, у тому числі наноструктурованих поверхнево-активних речовин (ПАР) [18, 22]. Подібні органічні компоненти беруть участь у вищеописаних високотемпературних відновних процесах трансформації в земній корі та у трансформаціях ЗСРМ у техногенних відновних умовах поряд з дисперсним вугіллям або газоподібними вуглеводнями, що надходять також із зовнішніх джерел [106, 108, 315, 400, 401]. Однак при цьому роль живих

мікроорганізмів у процесах трансформації осадів ЗСРМ у водному середовищі і температурі навколишнього середовища нижче 38°C залишається не досить ясною.

Дослідження ролі мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп [17], насамперед залізовідновних бактерій, у зразках пелітових осадів свідчить про здатність осадів відновлювати свої фізико-хімічні властивості після їх реактивації, а зміна в'язкості та напруги зсуву при активації осадів протягом 90-100 діб – про реалізацію гідролітичного механізму диспергування [20] під впливом продуктів типу ПАР, виділяємих мікроорганізмами в ході відновних процесів  $Fe^{3+}$  в  $Fe^{2+}$  (Рис. 6.4)

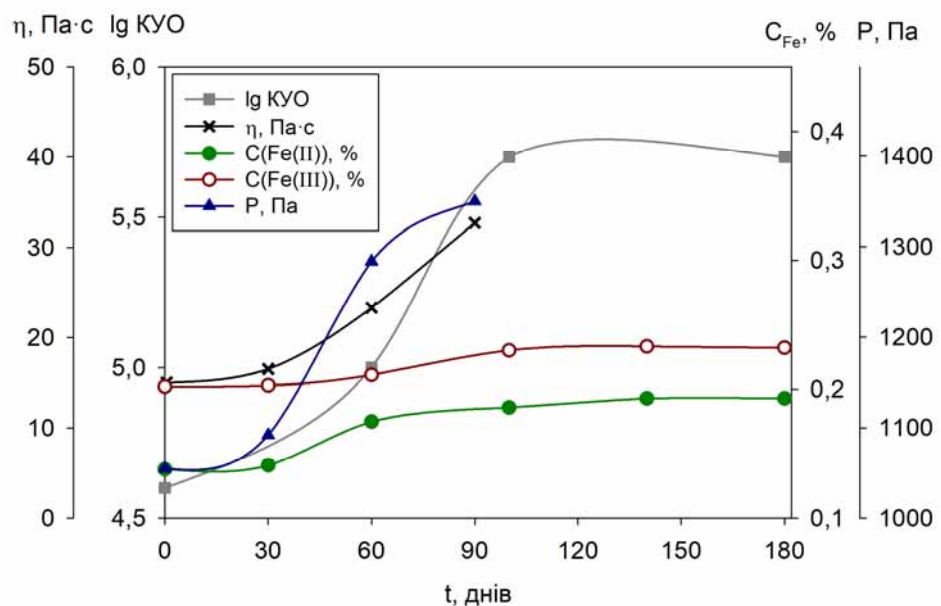
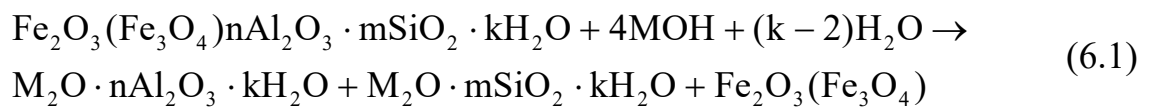


Рис. 6.4. Динаміка змін в'язкості ( $\eta$ ), напруги зсуву ( $P$ ) і мікробіологічного складу ( $lgKYO$ ) частково реактивованих суспензій залізовмісних пелітових осадів у процесі відновлення їх активності, а також зміна вмісту  $Fe(II)$  і  $Fe(III)$  у дисперсійному середовищі

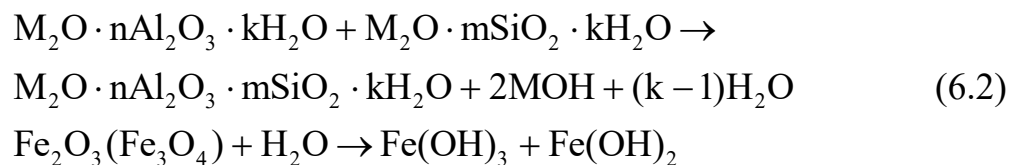
З даних, наведених на Рис. 6.4, також випливає, що кількість  $Fe(II)$  у дисперсійному середовищі зростає на 0,07% у період відновних процесів (30-100 діб). В цей же період синхронно зростає також вміст  $Fe(III)$  на 0,03% за рахунок часткового окиснення киснем повітря відновленого заліза, що дає в сумі 0,1%. Отже, при загальному вмісті в осаді 2,7%  $Fe$  в перерахуванні на елементарне залізо, частка руйнування мінералів переважно до наночастинок [315] досягає приблизно 4% в термін 30-100 діб в період відновних процесів, що суттєво впливає на ріст в цей же час напруги зсуву та в'язкості суспензії у зв'язку з тим, що утворювані

залізовмісні нанофази беруть участь у контактних процесах, що супроводжують коагуляційно-конденсаційні перетворення, згідно даним Розділів 3 і 4.

Високотемпературним і мікробіологічним впливам на пелітові осади ЗСРМ передують також, очевидно взаємозалежні з ними фізико-механічні та геохімічні перетворення залізовмісних гірських порід, які слід розглянути більш докладно для встановлення їх ролі в подальших процесах. Дійсно, формуванню пелітових осадів у тривалих природних геологічних умовах у слаболужному дисперсійному середовищі [88] передують механічні і механохімічні трансформації гірських залізовмісних порід, що також супроводжуються утворенням нано- і мікрочастинок, протікаючих згідно законів фізико-хімічної геомеханіки (ФХГМ) [17, 20]. При цьому відповідно до [20, 23, 347, 403], прискорені хімічні процеси можуть протікати в нанотріщинах з розмірами 10-100 нм відповідно до узагальнених рівнянь:



продукти реакції (6.1) далі реагують за схемами:



Утворені за реакціями (6.2) кристалогідрати мають більші об'єми, ніж початкові продукти, які беруть участь в реакціях (6.1). Тому виникаючий кристалізаційний тиск розриває (хімічно розклинює) тріщину, чому симбатно сприяє зовнішнє механічне навантаження. В природних умовах – тиск гірських порід. Вода, що додатково надходить в розширену до мікрометрів первинну нанотріщину, на наступному етапі гідролітично руйнує продукт реакції (6.2) із вивільненням луку, який дифундує у вигляді розчину у знов створену вторинну нанотріщину. Процес протікає, як і в разі проникнення рідких фаз по міжзеренним границям, проте на кілька порядків швидше і вимірюється вже не роками, а



годинами [23, 403]. Цьому також сприяють нанохімічні взаємодії, які доповнюють взаємодії (6.1) і (6.2) та характеризуються реакціями [403]:



Реакції (6.3) і (6.4) обумовлено трансформаціями в розчинних силікатах дисперсійного середовища і впливають на в'язкість суспензії ЗСРМ (Рис. 6.5).

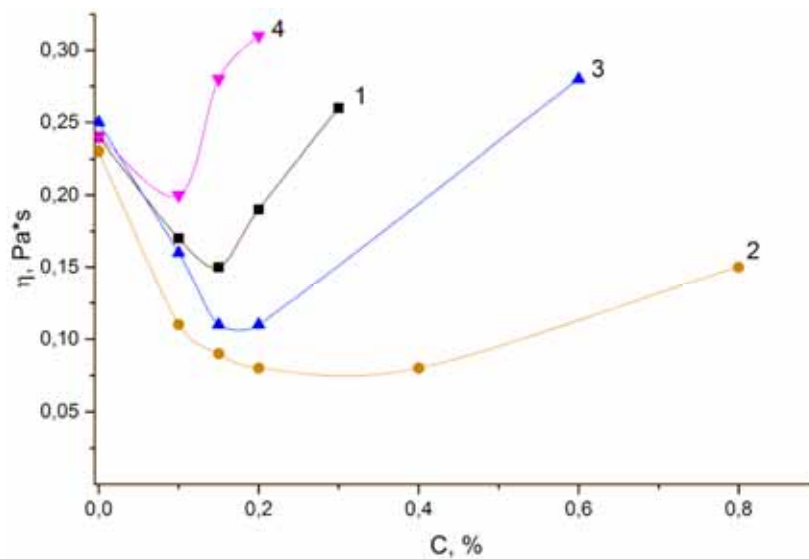


Рис. 6.5. Вплив співвідношення NaOH:Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> на в'язкість (η) суспензії ЖСРМ в залежності від концентрації (C) лужної суміші в умовах: за відсутності NaOH (1); при співвідношенні NaOH:Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>7</sub> = 1:2 (2), 1:1 (3) і 1,5:1 (4)

Реакція (6.4) є реакцією полімеризації, і призводить до утворення нерозчинних полісилікатних наноструктур на поверхні тріщини твердої фази, а вивільнені гідроксильні іони беруть участь в реакції (6.1), або в реакції (6.2). Отже, реакції (6.3) і (6.4) є проміжними у процесах (6.1) і (6.2), а колоїдно-хімічні взаємодії, які протікають на нанорівні на твердій поверхні нанотріщин залізовміщуючої силікатної породи, тісно пов'язані з хімічними перетвореннями в об'ємі дисперсійного середовища.

Процес протікає стрибкоподібно, що було показано експериментально на модельній системі «залізовміщуючий алюмосилікат-лужний компонент». Наведені на Рис. 6.6 реологічні дані, а також дані попередніх розділів (рис. 3.6 б) показують,

що стрибкоподібний процес найбільш інтенсивно протікає в умовах низької швидкості течії суспензії пористої дисперсної породи, в той час як з підвищенням швидкості течії стрибкоподібний процес поступово затухає (криві 5, 6, 7).

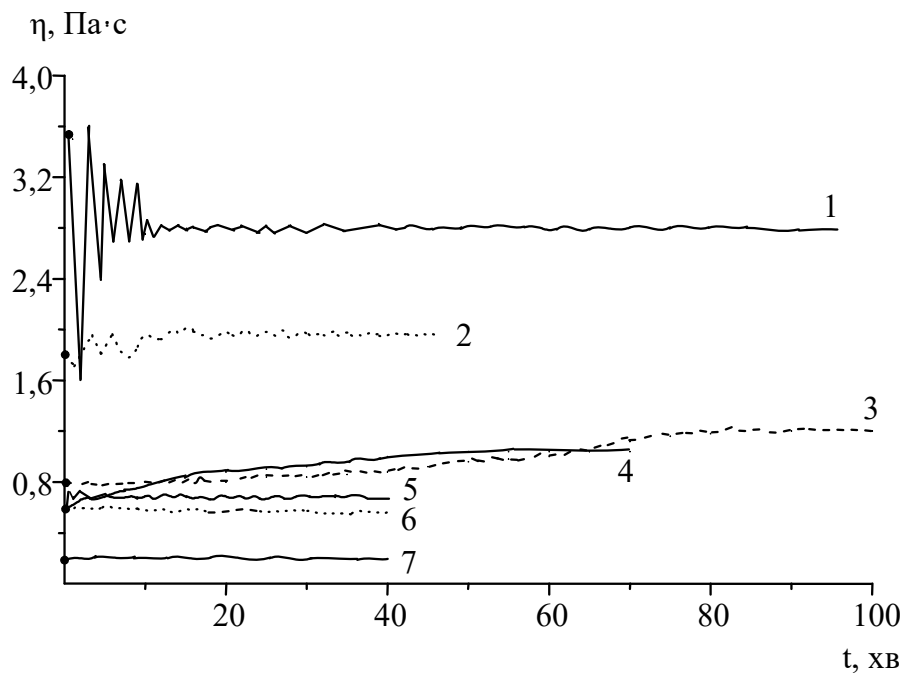


Рис. 6.6. Кінетика процесу в залізовміщуючому алюмосилікатному рудному матеріалі, що супроводжується протіканням реакцій (6.1) - (6.4) при швидкостях зсуву ( $\text{с}^{-1}$ ):  
1 (1); 1,8 (2); 3 (3); 5,4 (4); 9 (5); 27 (6) та  $81 \text{ с}^{-1}$  (7)

Механізм формування такого процесу в модельних дисперсних техногенних матеріалах, аналоги яких також можуть утворюватися і в природних умовах в зонах вулканічної діяльності, практично не відрізняється від вже обговорюваних стрибкоподібних процесів в гірських породах [23, 347, 403] і підтверджений в незалежному дослідженні [404]. Його суть полягає в тому, що поверхневі нанотріщини в дисперсному матеріалі слугують каналами для проникнення в них розчину реагуючої лужної речовини, тобто є зонами фазоутворення. Якщо обсяг такої нової фази більше обсягу фазоутворення, то виникають розклинюючі напруження, які приводять до руйнування первинних частинок по нанотріщинам. Потім процес повторюється на новому дисперсному рівні, що і відбивається на реограмах (Рис. 6.6) у вигляді стрибкоподібного процесу. В результаті утворення нових фаз він має не тільки самоактивуючий стрибкоподібний характер, але й

протікає аналогічно механо-геохімічним і нанохімічним процесам, наведеним в [17, 23, 88, 106, 345, 347, 403, 404].

Результати, отримані в експериментальній частині роботи, дозволили, з врахуванням відомих уявлень [11, 17-20, 22, 23, 88, 100, 106, 108, 315, 347, 399-401, 403, 404], запропонувати узагальнену схему фізико-геомеханічних, механохімічних і біоколоїдних процесів метаморфізму і трансформації гірських залізооксидносилікатних рудних матеріалів у пелітові (осадові) ЗСРМ і залізокварцити за участі нано- і мікродисперсних структур (Рис. 6.7). Мікрофотографії структур, що утворюються на різних стадіях процесу, представлено на Рис. 6.8.

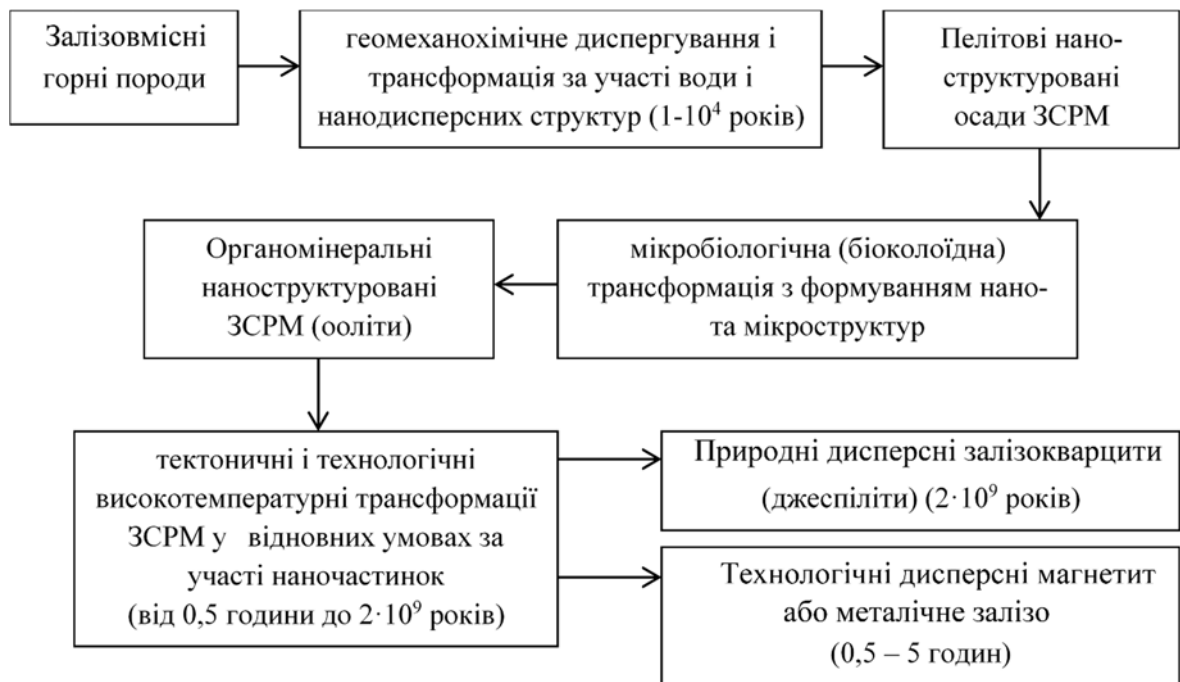


Рис. 6.7. Схема трансформування природних і техногенних залізовмісних гірських порід у пелітові осади, джеспіліти та металізовані матеріали

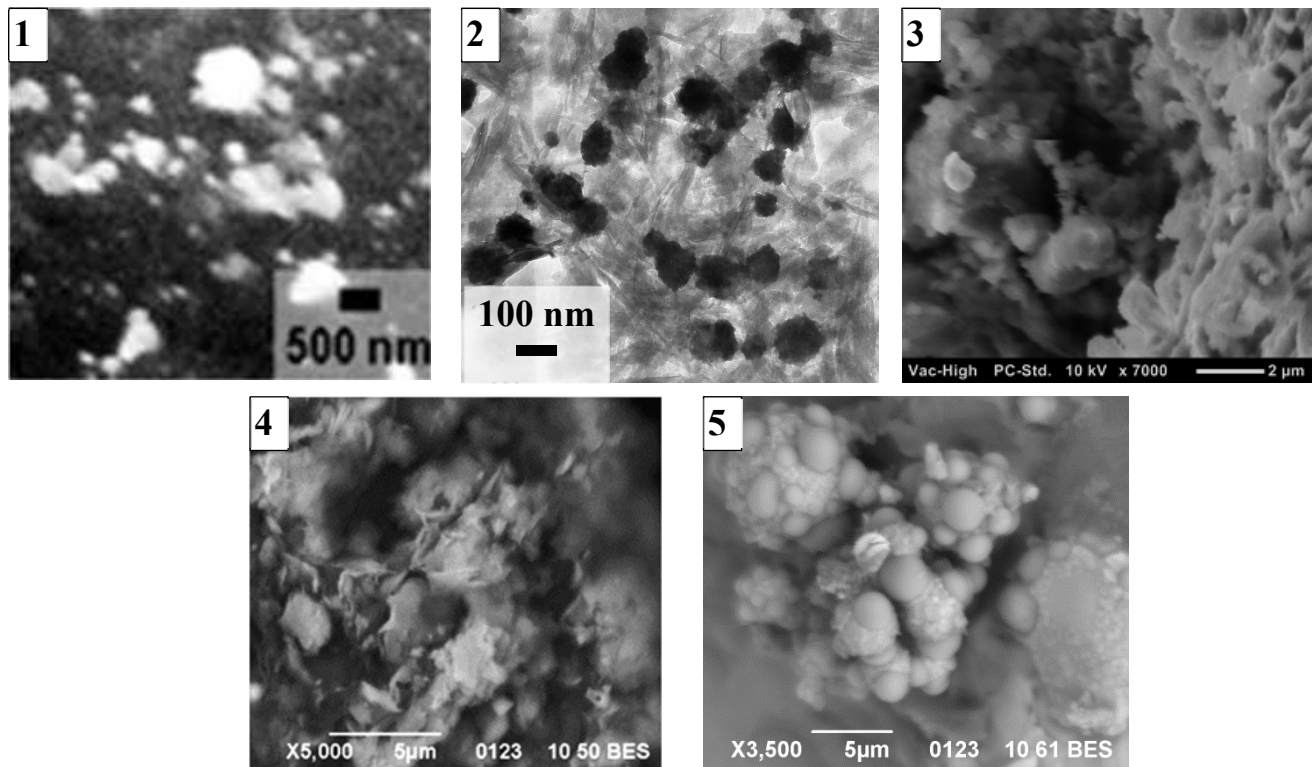


Рис. 6.8. Мікрофотографії структур, що утворюються на різних стадіях (1, 2, 3, 4, 5) процесів за схемою Рис. 6.7

Запропонована на підставі аналітико-експериментальних досліджень схема метаморфізму і нанохімічної трансформації залізовмісних гірських порід за участю наноструктур, мікроорганізмів, а також в умовах підвищених температур (Рис. 6.7, 6.8), з утворенням ЗСРМ типу пелітових осадів і нанокристалічних джеспілітів, дозволила дати наукове обґрунтування подальшим технологічним процесам низькотемпературного подрібнення руд у воді з лужними добавками та високотемпературної твердофазної металізації залізних руд, розділення і очищення продуктів від нерудних домішок. Так згідно [399], одержують металізований продукт шляхом прямого відновлення залізорудної сировини вуглецевим відновником при 900-1300°C, при якому використовуються, наприклад, окиснені окатиші, що містять, мас.% : 67,83 Fe<sub>заг</sub>; 2,50 FeO; 94,12 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,79 SiO<sub>2</sub>; 0,72 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,31 CaO; 0,12 MgO; 0,11 MnO; 0,31 TiO<sub>2</sub>; 0,01 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,01 SO<sub>3</sub> (сумарна кількість домішок 3,38%), до якого додається флюс для видалення сірки, наприклад, вапняк, що містить, мас.% : 1,59 SiO<sub>2</sub>; 0,74 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 57,70 CaO; 0,48 MgO; 0,05 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 0,23 SO<sub>3</sub> і 43,21 втрати при прожарюванні, а також відновник, наприклад, буре вугілля, що

має хімічний склад, мас.% : 12,0 Wp; 9,50 Ac; 0,80 Sc; 71,00 Cг; 5,00 H<sub>2</sub>г; 1,00 Nc; 22,10 O<sub>2</sub>; 38,68 Vc. Одержуваний з такої суміші металізований продукт має наступний склад, мас.% : 92,23 Fe<sub>заг</sub>; 5,93 FeO; 87,63 Fe<sub>мет</sub>; 2,43 SiO<sub>2</sub>; 0,98 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 0,42 CaO; 0,17 MgO; 0,42 TiO<sub>2</sub>; 0,15 MnO; 0,006 P; 0,004 S; 1,85 C (сумарна кількість домішок 4,58%).

Недоліками такого способу є те, що в процесі металізації застосовується концентрат залізорудної сировини з високим вмістом заліза (67-69%), а це вимагає значних витрат на попереднє подрібнення, збагачення та очищення залізорудної сировини. При цьому одержаний металізований продукт містить 87,63% металевого заліза; 5,93% FeO; 1,85% C і 4,58% домішок, тобто забруднюючих речовин у ньому навіть більше, ніж у вихідному залізному концентраті (3,38%) і, отже, в ході процесу спостерігається збільшення кількості домішок у кінцевому продукті (на 1,2%), для видалення яких також необхідні значні капітальні, матеріальні і енергетичні витрати та нові ще не розроблені технології.

Результати хімічного аналізу коричневої руди і для порівняння – тютюнової наведено в Табл. 6.1. Порівняння цих даних вказує на добру збіжність результатів.

Рентгенодифрактограми, наведені на Рис. 6.9 і Рис. 6.10 для тютюнової і коричневої руд, показують, що в обох рудах містяться в якості основних мінералів гетит і домішки сапоніту.

Дериватограми зразків (Рис. 6.11 і 6.12) також дають однакові термічні параметри, крім втрати маси. Зразок тютюнової руди втрачає при 1000 °C 17,1 % маси, а зразок коричневої руди при 1000 °C втрачає 23,5%. У суміші з вугіллям (Рис. 6.13 і 6.14) втрата маси становить відповідно 30,8 % і 36,6 %.

Таблиця 6.1

Результати хімічного аналізу тютюнової (1'КА, 1"КА) і коричневої (2'КА, 2"КА) руд

Вміст, мас. %	Шифр зразку			
	1'КА	1"КА	2'КА	2"КА
Ag	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al	1,55	1,52	1,46	1,41
As	0,12	0,13	0,10	0,11
B	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ba	0,05	0,07	0,14	0,11
Be	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Bi	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Ca	1,62	1,53	1,12	1,18
Cd	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Co	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cr	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cu	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Fe	36,11	37,70	30,01	31,82
Ga	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
K	0,23	0,23	0,29	0,27
Li	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Mg	0,45	0,45	0,29	0,25
Mn	0,56	0,70	7,18	6,09
Mo	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Na	0,07	0,07	0,13	0,12
Ni	0,02	0,02	0,11	0,11
P	2,01	2,03	0,76	0,79
Pb	0,02	0,02	0,01	0,01
S	0,04	0,04	0,07	0,09
Si	8,31	7,44	7,74	8,07
Sn	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sr	0,04	0,04	0,07	0,06
Ti	0,12	0,11	0,09	0,08
V	0,05	0,05	0,05	0,05
W	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zn	0,03	0,03	0,03	0,03
Zr	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

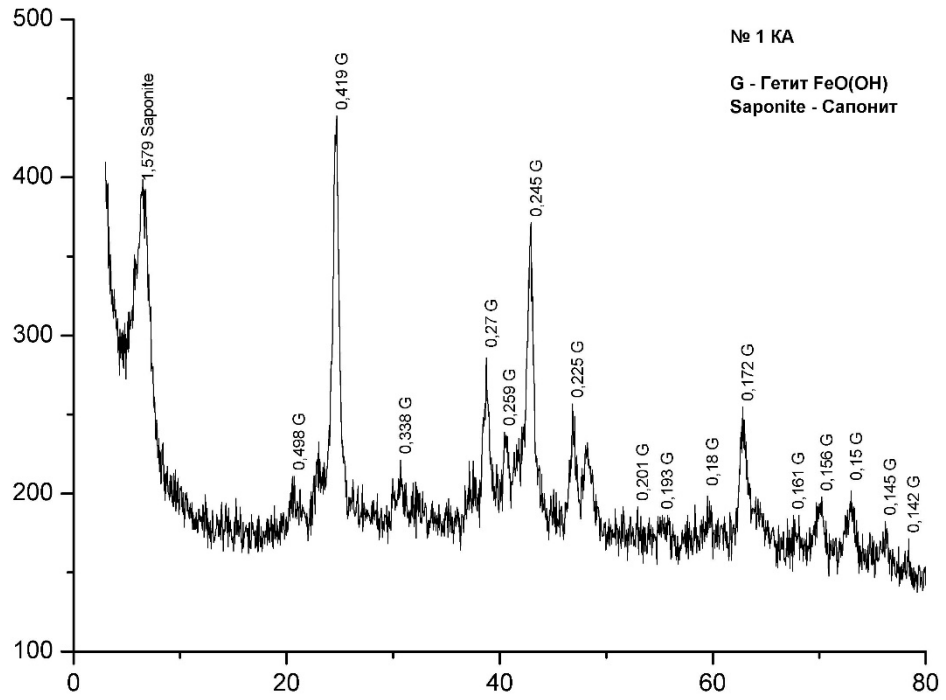


Рис. 6.9. Рентгенодифрактограма тютюнової руди № 1КА

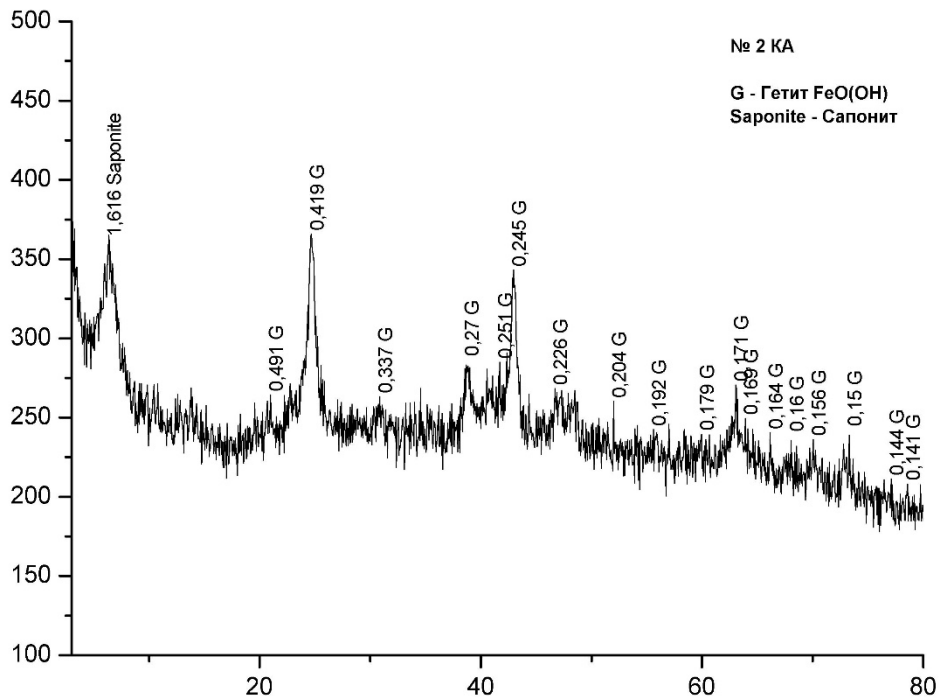


Рис. 6.10. Рентгенодифрактограма коричневої руди № 2КА

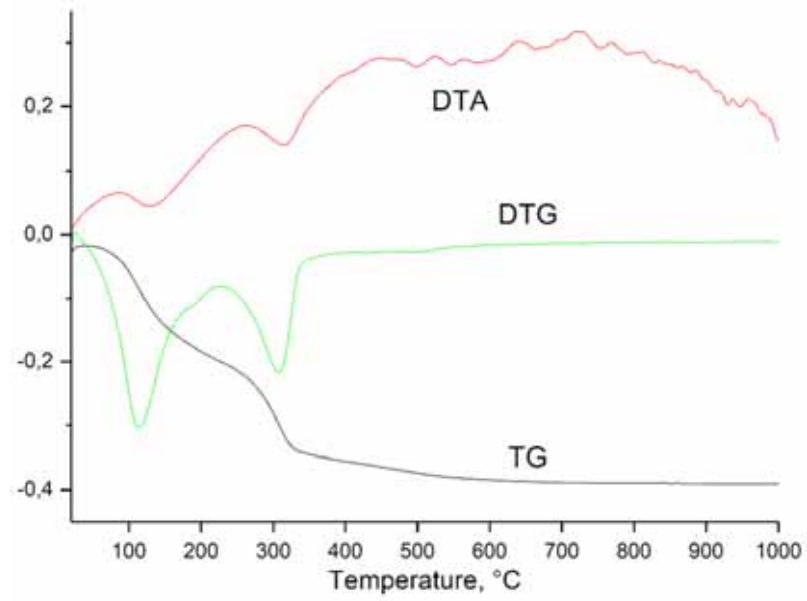


Рис. 6.11. Термограма тютюнової руди

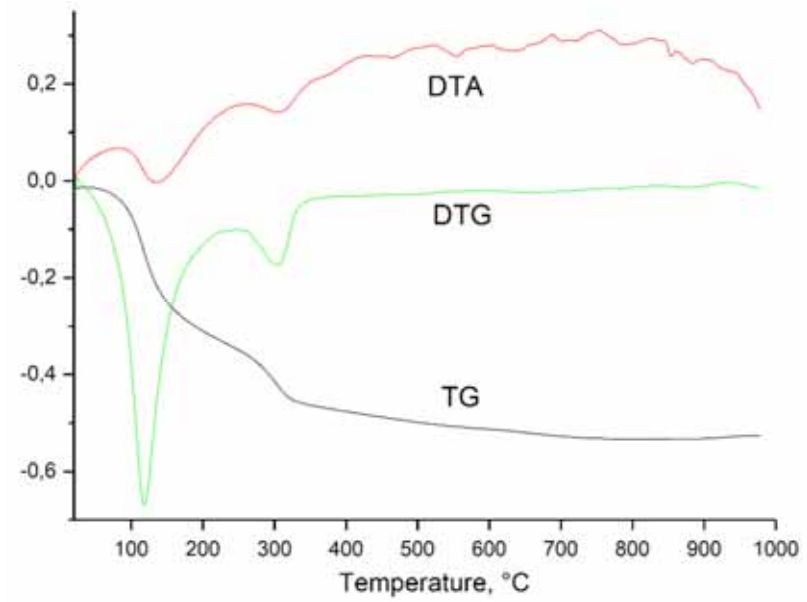


Рис. 6.12. Термограма коричневої руди



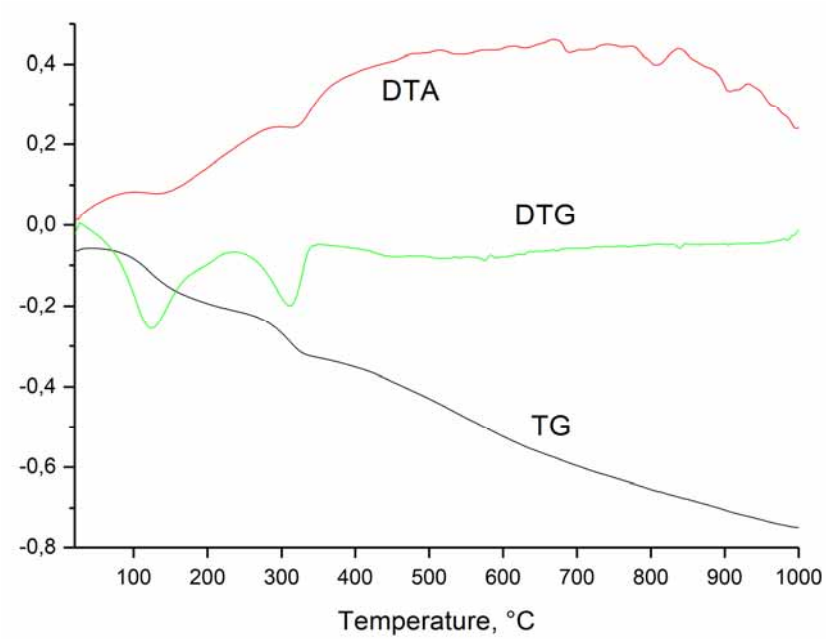


Рис. 6.13. Термограма суміші тютюнової руди з вугіллям при співвідношенні 4:1

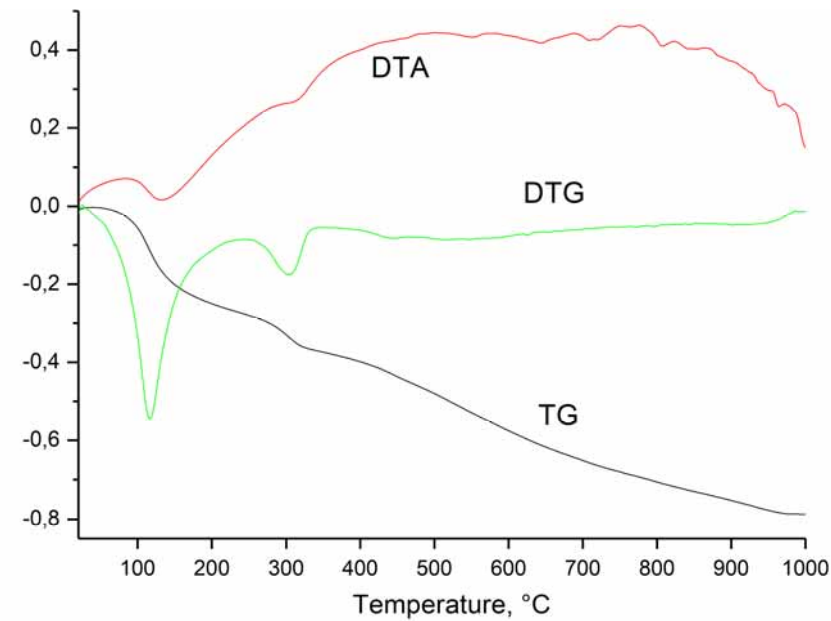


Рис. 6.14. Термограма суміші коричневої руди з вугіллям при співвідношенні 4:1

Процес металізації коричневої руди досліджувався в умовах, аналогічних, що й для тютюнової руди. Результати представлено в Табл. 6.2. З них виходить, що металізація коричневої руди протікає аналогічно металізації тютюнової руди.

Таблиця 6.2

Результати металізації коричневої руди

Температура відновного випалу, °C	990	1100	1150	1200	1250
Ступінь металізації руди, %	0	56	74	83	95

Таблиця 6.3

## Хімічний аналіз ікряної руди

Елемент або окисел	<i>Fe + Mn</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>SiO<sub>2</sub></i>	<i>P</i>	<i>As</i>
Вміст, мас. %	38,3	3,04	29,9	1,1	0,11

Таблиця 6.4

## Результати хімічного аналізу ікряної (3'КА, 3"КА) руди

Елемент	Вміст, мас. %	
	Зразок 3'КА	Зразок 3"КА
<i>Ag</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Al</i>	1,29	1,29
<i>As</i>	0,12	0,13
<i>B</i>	0,01	< 0,01
<i>Ba</i>	0,58	0,62
<i>Be</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Bi</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Ca</i>	1,29	1,00
<i>Cd</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Co</i>	0,04	0,04
<i>Cr</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Cu</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Fe</i>	29,50	29,33
<i>Ga</i>	< 0,01	< 0,01
<i>K</i>	0,33	0,31
<i>Li</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Mg</i>	0,36	0,23
<i>Mn</i>	8,81	9,04
<i>Mo</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Na</i>	0,22	0,20
<i>Ni</i>	0,11	0,12
<i>P</i>	1,39	0,94
<i>Pb</i>	0,02	0,02
<i>S</i>	0,13	0,12
<i>Si</i>	7,68	8,63
<i>Sn</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Sr</i>	0,11	0,11
<i>Ti</i>	0,09	0,10
<i>V</i>	0,05	0,05
<i>W</i>	< 0,01	< 0,01
<i>Zn</i>	0,03	0,03
<i>Zr</i>	< 0,01	< 0,01

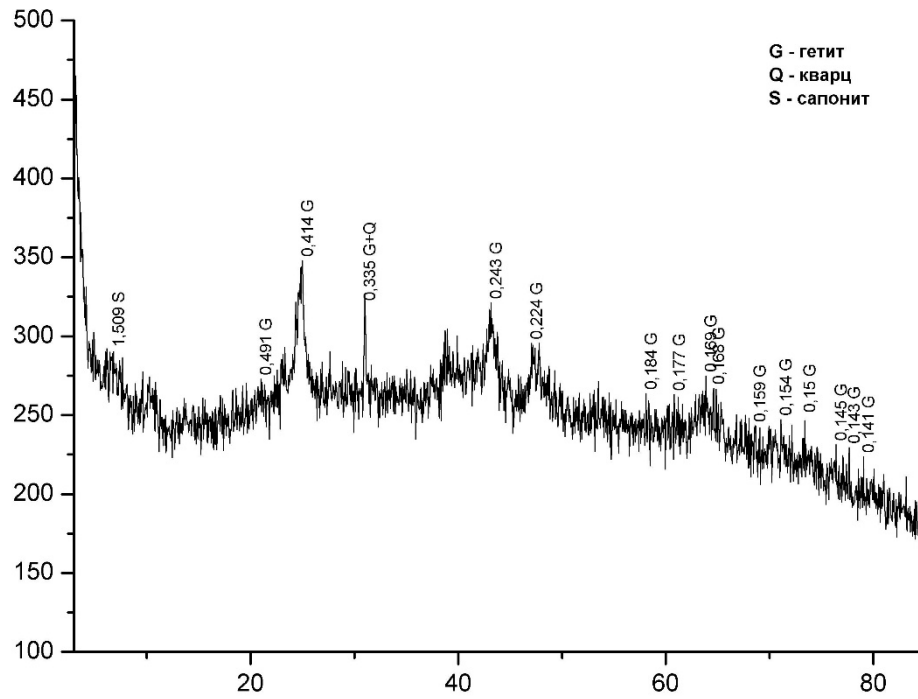


Рис. 6.15. Рентгенодифрактограма ікряної руди

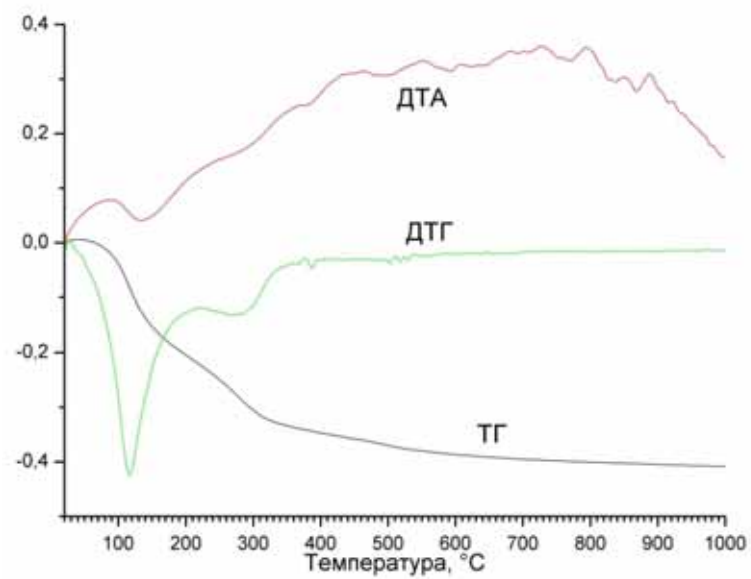


Рис. 6.16. Термограма ікряної руди

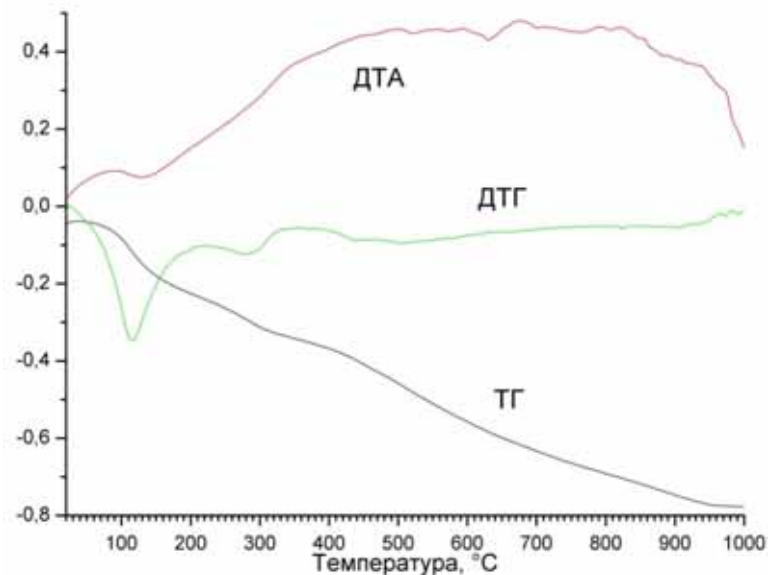


Рис. 6.17. Термограма ікряної руди в суміші з вугіллям при співвідношенні 4:1

Результати хімічного аналізу ікряної руди наведено в Табл. 6.3 та 6.4. Рентгенодифрактограма, що наведена на Рис. 6.15, показує, що в руді містяться в якості основних мінералів гетит і домішки кварцу та сапоніту. Дериватограми чистого зразка та зразка з добавкою вугілля представлено на Рис. 6.16 і 6.17, а втрата ними маси при 1000 °С становить відповідно 19,1 % і 33,2 %.

Процес металізації ікряної руди досліджувався аналогічно тютюновій руді. Результати представлено в Табл. 6.5.

Таблиця 6.5

Результати металізації ікряної руди

Температура відновного випалу, °С	990	1100	1150	1200	1250
Ступінь металізації руди, %	0	5	63	82	95

Ці результати добре узгоджуються й з даними диференційно-термічного аналізу. Так, порівняння кривих ДТА для чистої руди (Рис. 6.16) і в суміші з вугіллям (Рис. 6.17) показує, що процес металізації починається при 990 – 1000 °С.

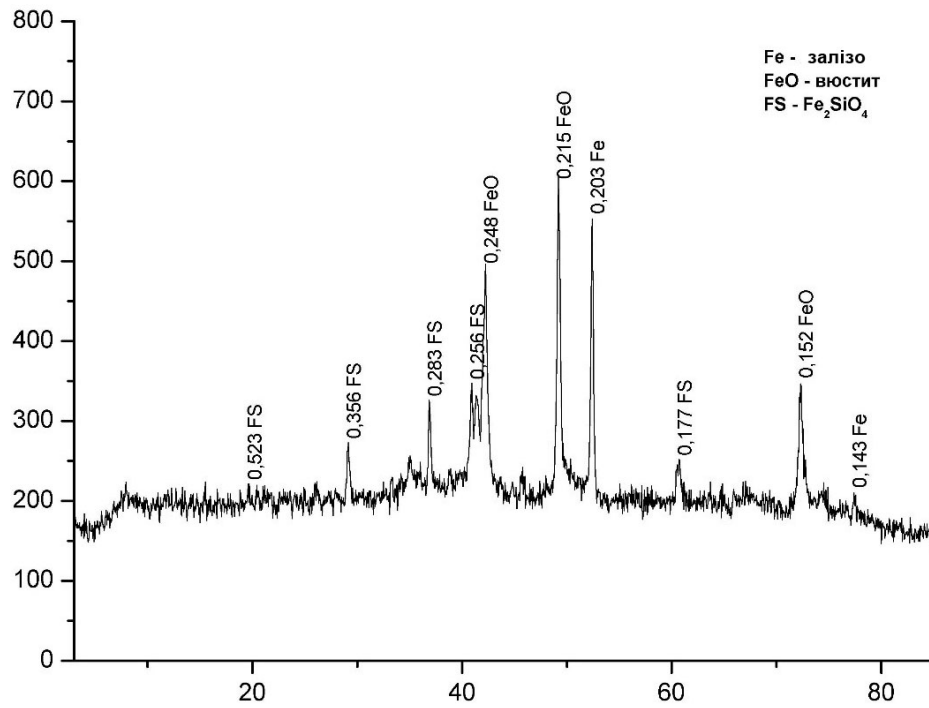


Рис. 6.18. Рентгенодифрактограма концентрату магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при  $990^\circ\text{C}$

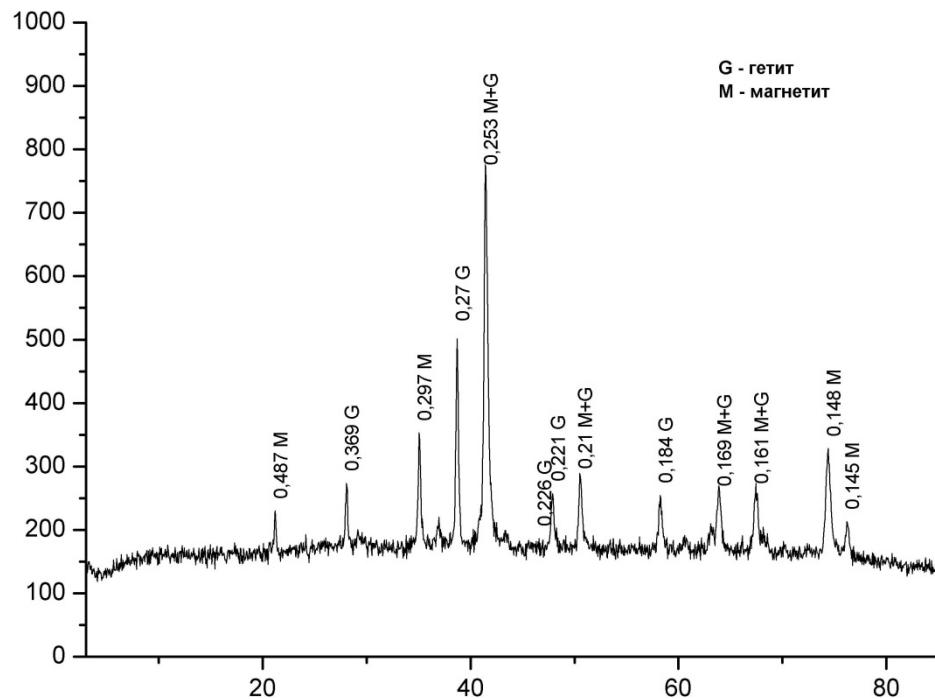


Рис. 6.19. Рентгенодифрактограма слабомагнітних відходів магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при  $990^\circ\text{C}$

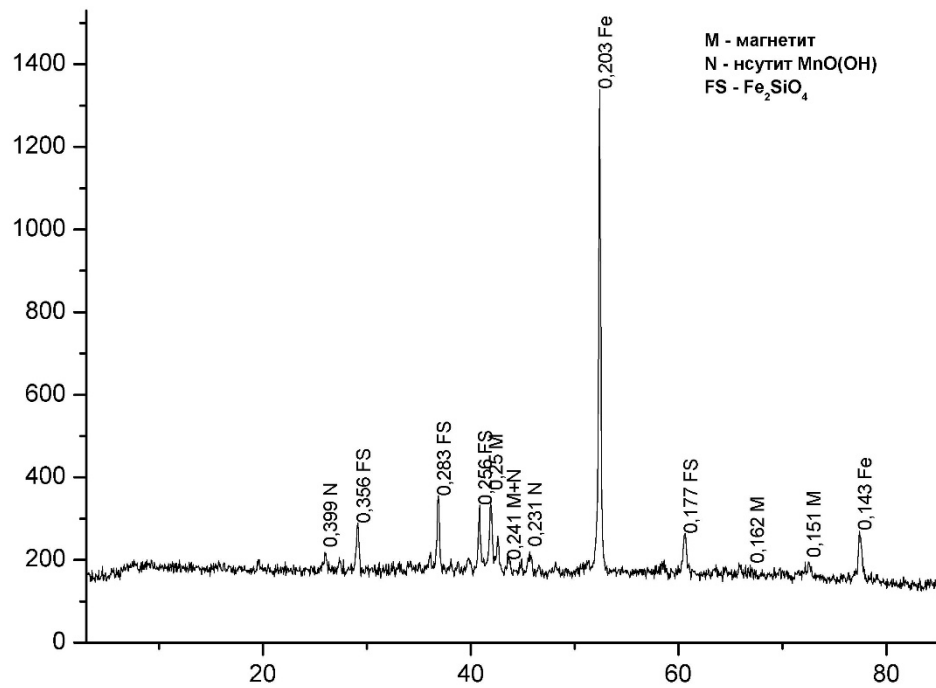


Рис. 6.20. Рентгенодифрактограма концентрату магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при 1050°C

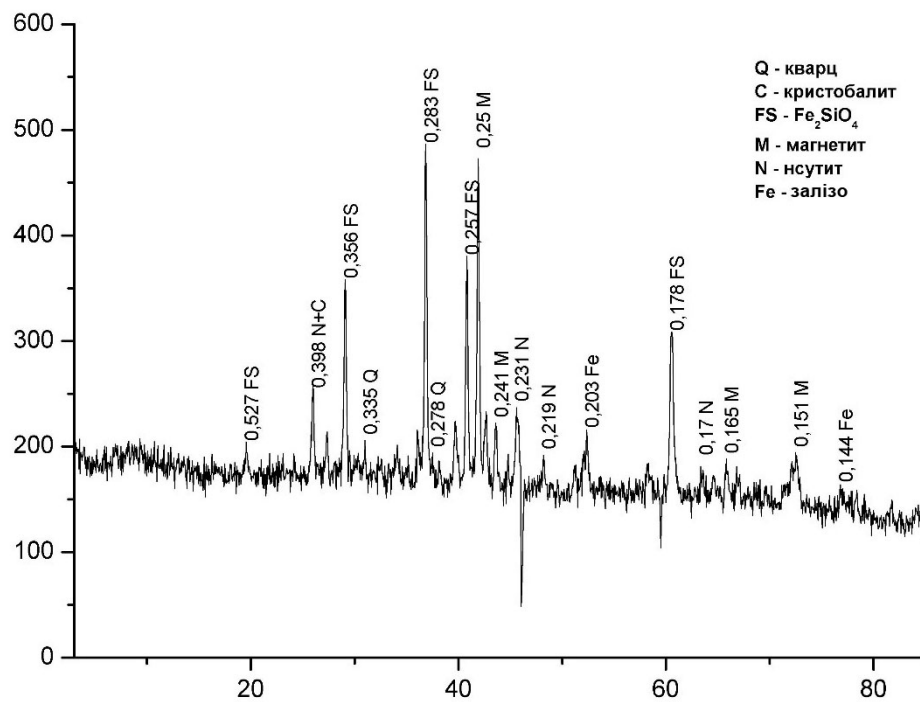


Рис. 6.21. Рентгенодифрактограма слабomagнітних відходів магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при 1050°C

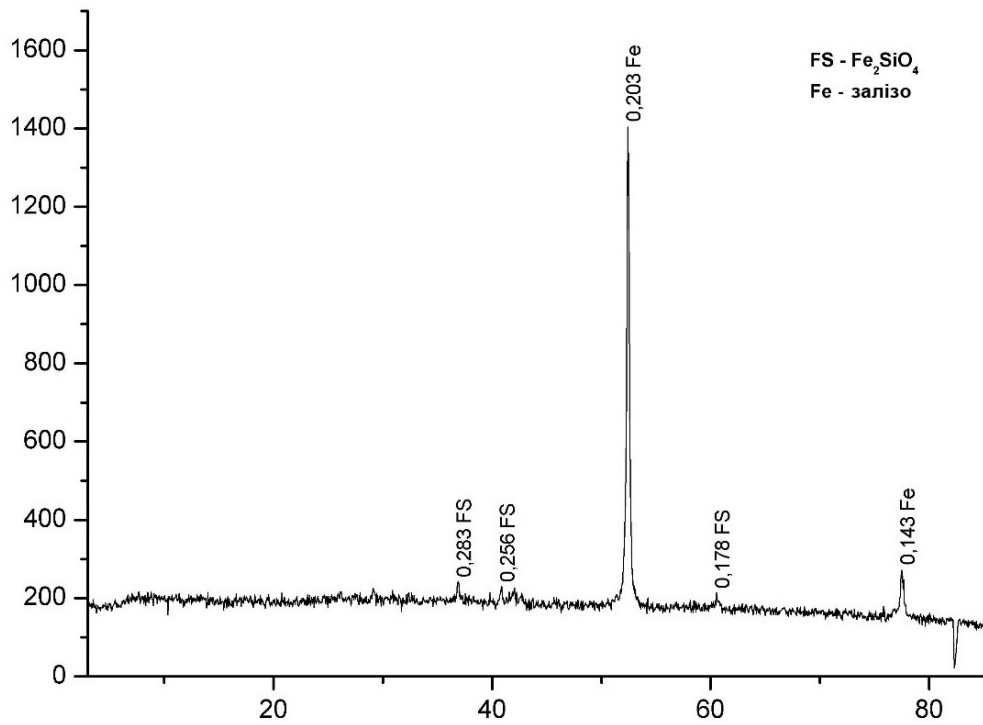


Рис. 6.22. Рентгенодифрактограма концентрату магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при  $1150^\circ\text{C}$

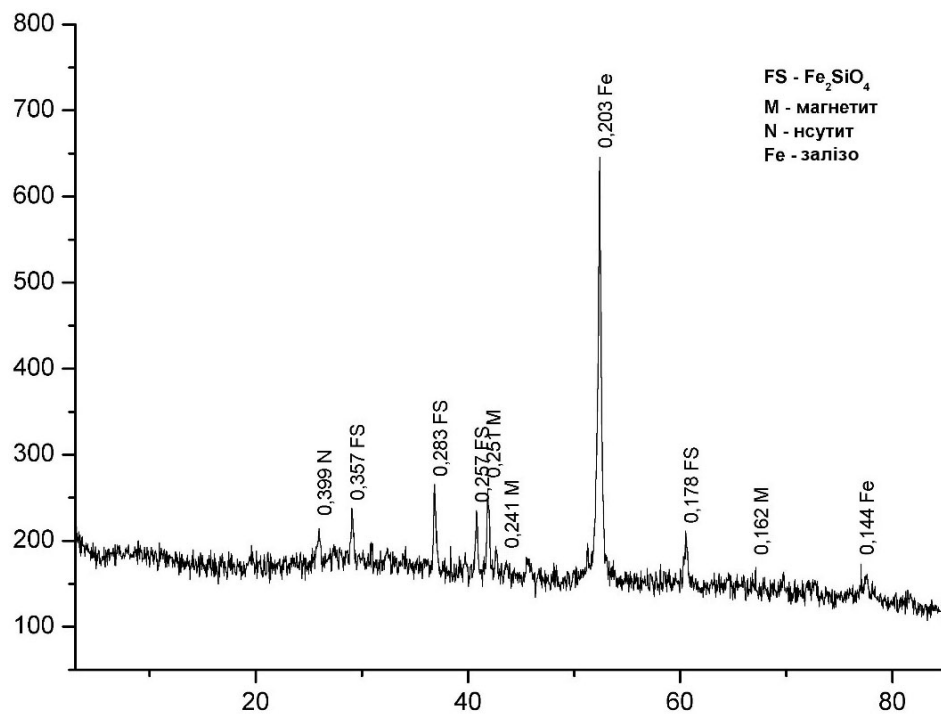


Рис. 6.23. Рентгенодифрактограма слабomagнітних відходів магнітного збагачення усередненого зразка Приазовської руди, відновленого вугіллям при  $1150^\circ\text{C}$

Таблиця 6.6

Результати хімічного аналізу усередненого зразка, відновленого вугіллям при 990 °С і підданого сухому магнітному збагаченню. 73.3.1' і 73.3.1" – результати аналізу магнітного збагаченого концентрату, 73.3.2' і 73.3.2" – результати аналізу слабомагнітних хвостів збагачення

Елемент	Вміст, мас. %			
	73.3.1'	73.3.1"	73.3.2'	73.3.2"
<i>Ag</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Al</i>	1,93	2,00	2,70	2,46
<i>As</i>	0,23	0,23	0,07	0,07
<i>B</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Ba</i>	0,25	0,26	0,46	0,58
<i>Be</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Bi</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Ca</i>	0,88	0,91	1,13	1,09
<i>Cd</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Co</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Cr</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Cu</i>	0,06	0,05	0,06	0,06
<i>Fe</i>	63,48	65,42	32,84	33,41
<i>Ga</i>	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>K</i>	0,04	0,04	0,57	0,56
<i>Li</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Mg</i>	0,52	0,54	0,49	0,42
<i>Mn</i>	0,93	0,96	1,95	1,88
<i>Mo</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Na</i>	0,06	0,07	0,31	0,31
<i>Ni</i>	0,04	0,03	< 0,01	< 0,01
<i>P</i>	2,01	2,05	1,35	1,40
<i>Pb</i>	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>S</i>	0,55	0,40	0,23	0,22
<i>Si</i>	3,47	3,50	19,26	19,35
<i>Sn</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Sr</i>	0,04	0,04	0,07	0,07
<i>Ti</i>	0,08	0,08	0,17	0,17
<i>V</i>	0,09	0,09	0,04	0,04
<i>W</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<i>Zn</i>	0,03	0,03	0,04	0,04
<i>Zr</i>	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01





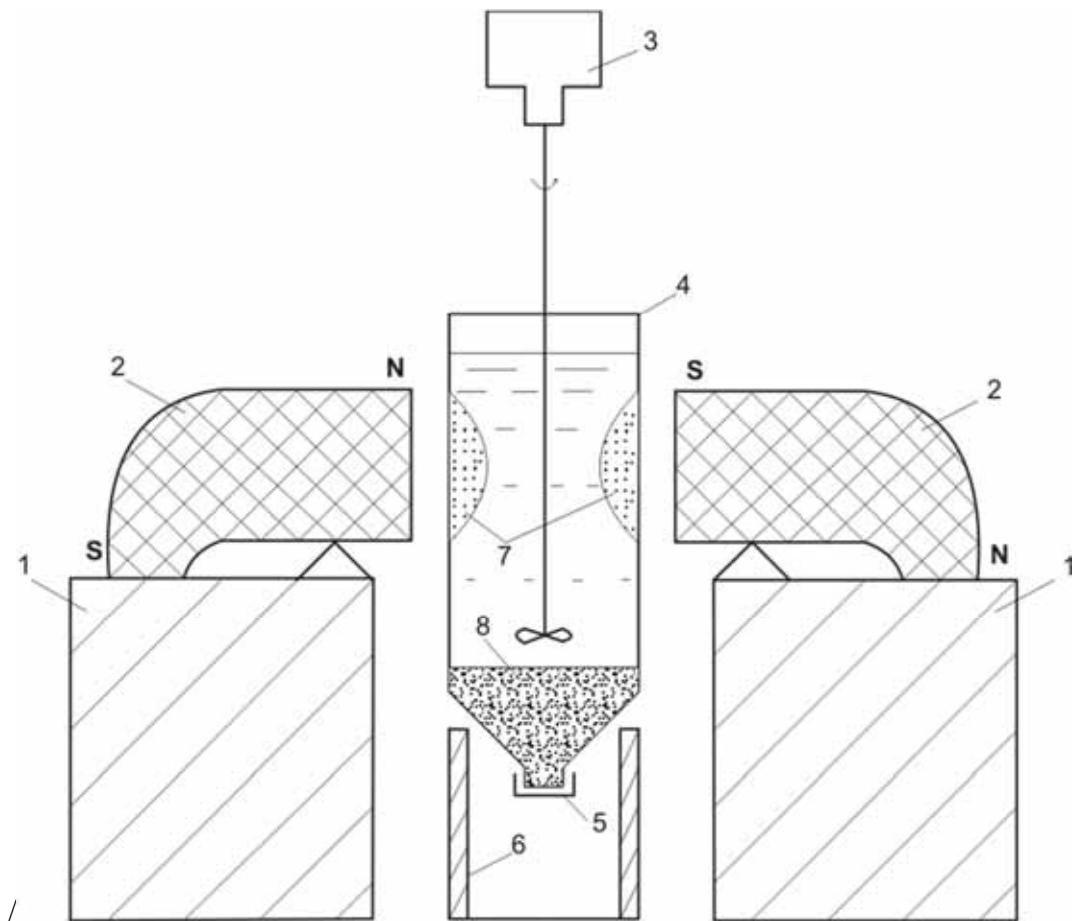


Рис. 6.24. Схема стендової установки для збагачення та гідрохімічного вилужування домішок із залізних руд після відновного випалу. 1 – підставка; 2 – магніти; 3 – перемішувач; 4 – робоча ємність для суспензії подрібненого спеку; 5 – пробка; 6 – підставка для ємності 4; 7 – магнітний осад; 8 – немагнітний осад

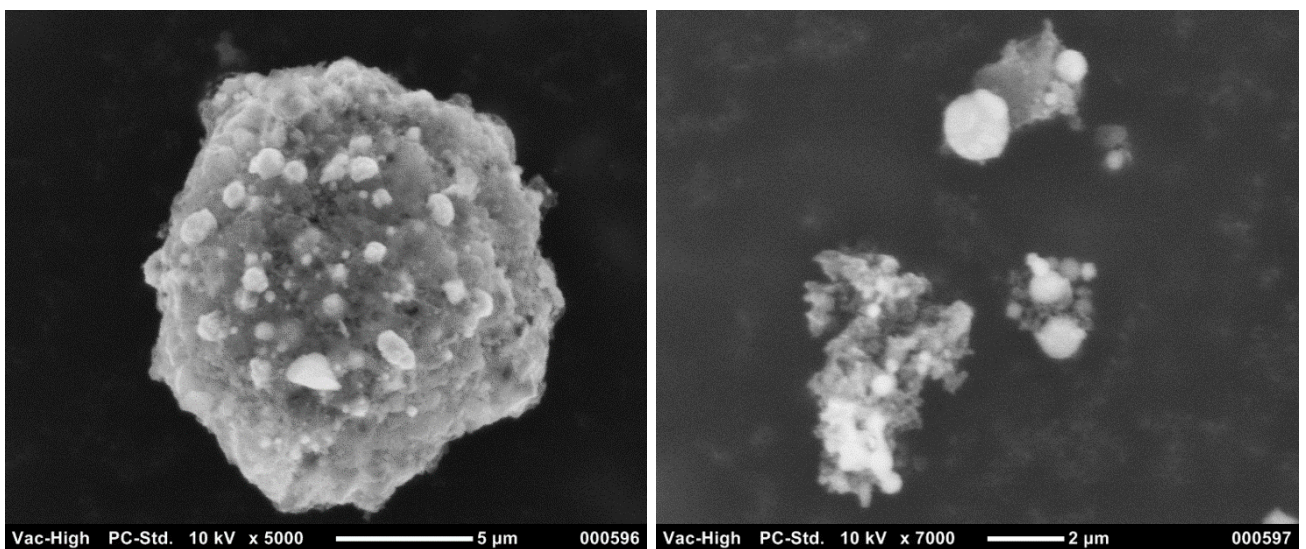


Рис. 6.25. Мікрофотографії частинок металізованого спеку (поверхня покрита мікрочастинками шлаків і наночастинками сполук S, P і As)

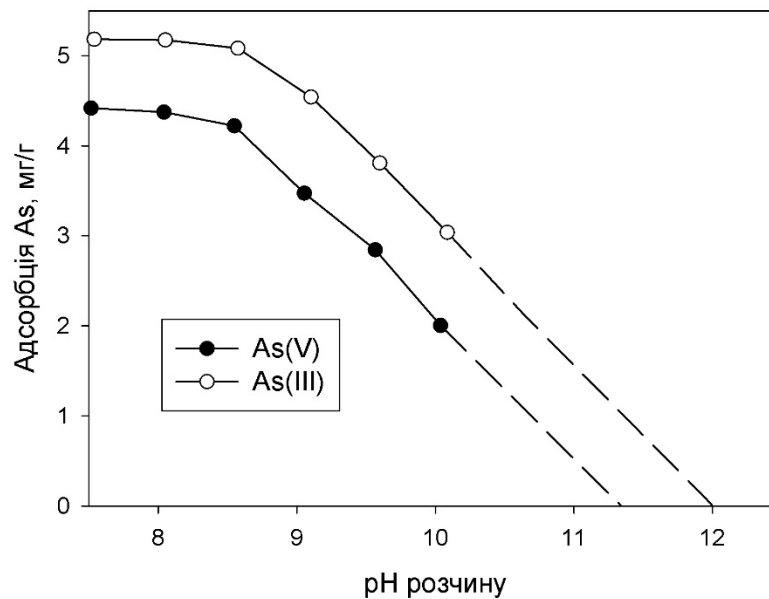
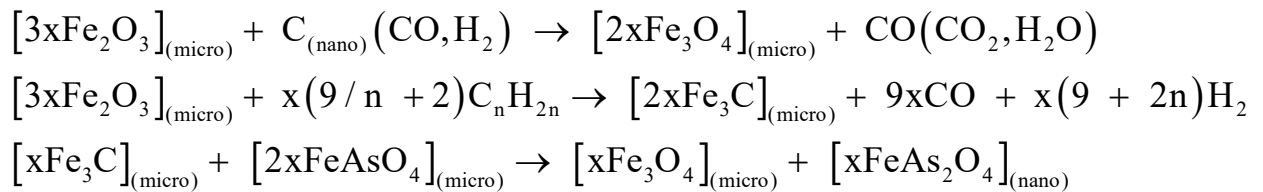


Рис. 6.26. Границі адсорбції сполук As(III) та As(V) на металізованому продукті  
Екстраполяція даних [406] (---)

В результаті досліджень, що базуються на аналізі експериментальних даних (Рис. 6.9-6.26), запропоновано спосіб переробки залізних руд, що враховує встановлені умови метаморфізму і трансформації залізовмісних гірських порід у нано- і мікроструктуровані залізооксидні рудні матеріали. Цей спосіб особливо цінний для переробки руд осадового походження, бо такі матеріали використовуються без попереднього збагачення [106, 108, 315, 400, 401], тобто можна використовувати бідні на залізо руди. За розробленою технологією отриманий при випалі спік легше звільняється від основної частини неметалічних домішок при сухому збагаченні, а надалі процес розділення додатково активізується в процесі мокрого лужного збагачення та відділення домішок фосфору і миш'яку [315, 400, 401]. Так, наприклад, з миш'як- і фосфоровмісних ЗСРМ, відновлених при 1200°C (хімічний склад якого, мас. %: 32,88 Fe; 4,78 Mn; 1,38 P; 0,12 As; 0,09 S; 1,13 CaO; 1,88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11,11 SiO<sub>2</sub>) після збагачення, розділення та очищення спека було отримано високочистий концентрат наступного складу, мас. %: 95,71 Fe; 0,09 P; <0,007 As; 0,002 S; 0,23 CaO; 0,32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,73 SiO<sub>2</sub>; 1,84 C (Табл. 6.8). Такі результати було досягнуто також завдяки тому, що було встановлено, що для залізних руд, засмічених силікатами, фосфором і миш'яком, максимальний вихід миш'яку і відділення його від фосфору досягається в умовах

каталітичного твердофазного карбідного трансформування оксиду заліза при 600-980 °С з паралельним відновним процесом утворення магнетиту та переходом нерозчинних сполук As (V) у лугорозчинні сполуки As (III), наприклад за схемою:



З аналізу результатів, представлених у Табл. 6.8 і Рис. 6.9-6.26, можна зробити наступні висновки: запропонована технологія, що враховує геологічну історію трансформації ЗСРМ, може бути використана для розділення компонентів, збагачення і очищення металізованої залізородної сировини практично будь-якого складу і походження, починаючи від металургійних шлаків і закінчуючи високозбагаченими концентратами. Найбільш ефективно використання способу для переробки осадових руд біоколоїдного походження, які часто містять 35-40% заліза і марганцю, а також підвищені кількості таких домішок, як фосфати, арсенати та силікати. Переробка таких руд іншими відомими методами виявляється неефективною через недостатнє видалення сполук фосфору та миш'яку.

Таблиця 6.8.

Вплив концентрації NaOH і NaCl на процес очищення металізованого збагаченого спека

Концентрація, %		Хімічний склад очищеного концентрату, %						
NaOH	NaCl	Fe	Mn	P	As	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
4	-	91,99	0,23	0,18	0,03	0,005	0,48	2,71
6	-	93,28	0,15	0,11	0,02	0,004	0,37	2,03
8	-	95,04	0,07	0,10	0,01	0,003	0,35	1,87
12	-	95,71	0,00	0,09	0,01	0,002	0,32	1,73
14	-	95,79	0,00	0,09	0,01	0,002	0,33	1,75
12	10	95,75	-	0,10	0,009	-	-	-
12	15	95,81	-	0,08	0,007	-	-	-
12	20	95,99	-	0,07	0,007	-	-	-
12	30	96,03	-	0,06	0,007	-	-	-
12	35	95,77	-	0,07	0,008	-	-	-

Підводячи підсумки проведеного дослідження, слід зазначити, що з використанням досягнень фізико-хімічної геомеханіки, колоїдної і біоколоїдної хімії, а також результатів рентгенофазового, термографічного, електронікроскопічного, реологічного і мікробіологічних методів встановлено взаємозв'язки механохімічних, нанохімічних і мікробіологічних процесів в трансформаціях гірських порід з їх переходами в нано- і мікроструктуровані залізоалюмосилікатні рудні матеріали та з наступними процесами їх переробки, розділення і збагачення. Процеси на проміжному етапі трансформації гірських порід у залізні руди протікають також при низьких температурах з утворенням наноструктурованих пелагічних осадів за участю мікроорганізмів і виділяємими ними поверхнево-активних продуктів метаболізму. Вони проходять відповідно встановленим в Розділах 3-5 закономірностям. Показано оптимальні ефективні шляхи здійснення відновного випалу осадкових наноструктурованих залізоалюмосилікатних руд з наступним розділенням та очищенням отриманих компонентів.

Таким чином, аналітичний (з використанням досягнень фізико-хімічної геомеханіки) і експериментальний аналіз отриманих даних дозволив встановити основну роль фізико-геомеханічних, механохімічних, біогеохімічних і біоколоїдних процесів у трансформаціях гірських порід ЗСРМ. Відзначено лімітуючий вплив існуючих або утворюваних нано- і мікроструктур на трансформацію ЗСРМ на всіх взаємозалежних стадіях природних та техногенних трансформацій. Показано, що природні і техногенні процеси в ЗСРМ протікають практично однаково відповідно до встановлених раніше закономірностей, що дозволило дати наукове обґрунтування методів переробки і очищення ЗСРМ від домішок, що містять кремній, миш'як, фосфор та сірку.

Практична реалізація проведених досліджень дозволила одержати з низькоконцентрованих залізосилікатних рудних матеріалів високозбагачені магнетитові (дивіться Додаток 2) і залізовмісні (металізовані) концентрати, а також розробити прогностичні наукові засади для вдосконалення процесів переробки ЗСРМ із використанням нанотехнологій, які наводяться далі.

## **6.2. Наукові засади нанотехнологій підготовки, термовідновлення та розділення ЗСРМ за допомогою лужних нанодомішок**

### **6.2.1. Вступ**

Привабливість стандартних методів переробки ЗСРМ поступово знижується через зменшення запасів високоякісних руд і необхідності розв'язання виникаючих економічних, технологічних і екологічних проблем. Незважаючи на це, в технологічному процесі твердофазної відновлювальної переробки, наступного збагачення і очищення ЗСРМ на основі металургійних шламів і низькосортних залізооксидносилікатних руд, в останні роки все більш інтенсивно починають використовуватися осадові руди біоколоїдного походження, що містять домішки силікатів, фосфору та інших елементів при вмісті заліза на рівні 35-40%. Світові запаси останніх досягають 25-30% усіх запасів залізних руд і стрімко збільшуються. Нові способи їх переробки з використанням нанотехнологічних ініціатив, що базуються на колоїдно-хімічних і нанохімічних уявленнях, виявляються економічно та екологічно вигідними, у тому числі завдяки використанню у виробничому процесі промислових відходів – вугільних і металургійних шламів [16, 17, 23, 53, 88, 89, 105-108, 310-317, 399-406].

Так, Інститутом біоколоїдної хімії НАН України разом з Донецьким металургійним заводом останнім часом запропоновано ряд принципово нових способів вирішення зазначених проблем шляхом використання, за участі наночастинок, послідовних процесів твердофазного відновлення залізооксидносилікатних матеріалів, насамперед біоколоїдного походження, забруднених домішками фосфору та інших елементів, магнітного збагачення отриманого металізованого продукту і його лужного очищення від залишкових домішок [23, 88, 105]. Його основною особливістю, крім використання елементів нанотехнологій і ефективного здійснення відновлення близько 1200 °С, є те, що очищення зазнає не вихідна сировина, а металізований продукт, маса якого в 3-4 рази менше маси сировинних компонентів, що дозволяє в стільки ж раз скоротити витрати на збагачення і очищення кінцевого продукту і практично повністю

використовувати відходи виробництва в інших галузях промисловості і сільського господарства.

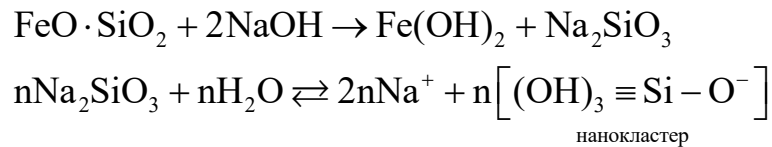
Однак для досягнення умови реалізації оптимального проведення процесу необхідно, принаймні, уточнити механізми твердофазного відновлення залізооксидносілікатних матеріалів, їх лужного очищення і впливу на них наночастинок. Розв'язку цього завдання і було присвячено дослідження, основні результати яких викладені в представленому повідомленні.

### **6.2.2. Механізми твердофазного відновлення ЗСРМ і їх лужного очищення**

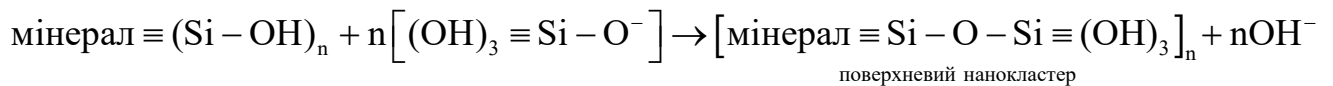
В якості основного зразка для досліджень застосовували осадову руду Приазовського родовища біоколоїдного походження, аналогічну зразкам, використаним в Розділах 3-5, яка містила, мас. %: 32,88 Fe; 4,78 Mn; 1,38 P; 0,12 As; 0,09 S; 1,13 CaO; 1,88 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 11,11 SiO<sub>2</sub>. Використовували також порошкоподібні руди з більш високим вмістом заліза (до 39,5%), металургійні шлами, вапняк і хлорид натрію. В якості відновника застосовували вугільний шлам наступного складу, мас. %: 30,81 летучих речовин, 30,50 зольність; 1,16 сірки; 10,03 вологість. Реакційну суміш готували у співвідношенні руда : вугілля : вапняк : хлорид натрію = 100 : 21,5 : 5,1 : 0,55 з крупністю 0-0,5 мм і випалювали при 1200 °С до одержання металізованого продукту за методиками [399]. Вихідні речовини і продукти реакції досліджували за допомогою рентгенофазового, дериватографічного і електронномікроскопічного методів, а також хімічного аналізу.

Нанохімічне подрібнення металізованого продукту здійснювали в порцеляновому кульовому млині при співвідношенні продукт:кулі:вода = 1:1,5:0,45 в присутності хімічних добавок. Останні сприяють утворенню нанокластерів і наночастинок, які беруть участь у наступних колоїдно-хімічних процесах, що супроводжують механохімічне диспергування як природного, так і металізованого продукту. В якості хімічних добавок застосовували гідроксид і силікат натрію. Такі сполуки, відповідно до даних [403], у ході механохімічного диспергування утворюють силікатні нанокластери і наночастинок з розмірами в межах 1-10 нм, які хемосорбуються в контактних зонах металевої і неметалічної фаз подрібненого матеріалу. При цьому в умовах ударного механічного навантаження відбувається

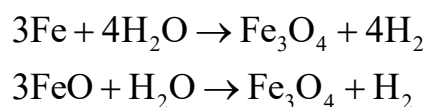
відділення неметалічних домішок (силікатів, фосфатів, арсенатів заліза та ін.) від металевої поверхні губчастого заліза. При наступному гравітаційному і магнітному збагаченні утвореної суспензії домішки і металевий продукт розділялися за відомими методиками. Процес на노хімічного подрібнення характеризується наступними основними хімічними реакціями і нанохімічними схемами [400]:



В контактній зоні металевої фази і силікатних мінералів, що містяться в суспензії металізованого продукту, силікатний нанокластер хемосорбується мінералом за схемою:



Утворений поверхневий нанокластер (у зоні контакту металу і мінералу), знижує енергію взаємодії в контактній зоні і при ударних навантаженнях у кульовому млині створює умови для відділення від металу мінеральних домішок, які переходять у дисперсійне середовище у вигляді окремих наночастинок. Стираючий вплив у кульовому млині також сприяє очищенню металевої поверхні, яка містить разом з  $\text{Fe}^0$ , наночастинок вюстититу, цементиту і вуглецю. При цьому в лужному середовищі на поверхні металу виникають захисні наноплівки магнетиту за реакціями:

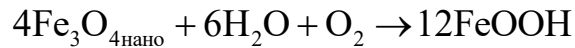
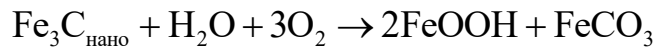
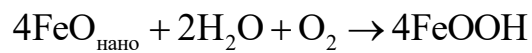
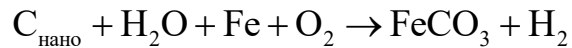


Утворений водень, адсорбуючись на границях дефектів структури, наприклад граничних контактах металу з домішками силікатів, фосфатів, арсенатів і ін., діє як сильна поверхнево-активна речовина. При цьому знижується міцність таких контактів, що сприяє відділенню домішок від поверхні металу в процесі його механохімічної і нанохімічної обробки в диспергаційному обладнанні.

У кисневмісному середовищі в процесі лужного нанохімічного диспергування протікають і додаткові нанохімічні реакції, які призводять до



утворення гетиту і сидериту, за участю наночастинок, розташованих на поверхні металу, по наступних схемах:



Дані, представлені на рис. 6.27 і 6.28, показують, що процес твердофазного відновлення залізної руди нижче 1000 °С практично не відбувається у вивченому часовому інтервалі. У цьому часовому інтервалі спостерігається процес видалення адсорбційно зв'язаної води (пік ендоефекту з максимумом при 120 °С) і видалення структурно зв'язаної води гетиту (пік ендоефекту з максимумом при 320 °С). Спостерігається також відносно розмитий ендоефект в інтервалі температур 480-720°С (рис.6.27а), який зумовлено дегідроксилізацією сапоніту, що входить до складу руди. Відповідно відносно слабкий розмитий ендоефект (рис.6.27б) в інтервалі 700-950 °С зумовлено загальновідомим процесом відновлення оксидів заліза до магнетиту і вюститу (рис.6.28б).

Дослідження отриманих при 1050-1200 °С металізованих спеків показало, що до їхнього складу входять, крім частинок губчастого заліза, фаяліт і незначна кількість магнетиту (рис. 6.28в). При цьому враховувалося, що при використанні вапняку в якості добавки в реакційну суміш утворюються силікати кальцію, а фаяліт у спеку практично відсутній. Мікрофотографії збагаченого губчастого заліза (рис. 6.28) показують, що в ньому є немагнітні домішки силікатів з розмірами частинок менше 1 мкм, оскільки при розташуванні того самого зразка в магнітному полі магнітні частинки заліза від хаотичного розташування (рис. 6.29а) перебудовуються в ланцюжок частинок у напрямку магнітних ліній (рис. 6.29б), у той час як немагнітні частинки незначно зміщуються за рахунок механічної перебудови при русі магнітних частинок (рис. 6.29а і 6.29б). Хімічний аналіз порошкоподібної немагнітної частини зразка, відділеної в сильному магнітному полі (1 Тл) багаторазовим магнітним збагаченням, показав, що вона мала

наступний хімічний склад (мас.%): 69,41 FeO; 30,29 SiO<sub>2</sub>, близький до складу фаяліту.

Тривале подрібнення в кульовому млині очищеного губчастого заліза в неводному середовищі деканолу з добавкою ПАР дозволило відокремити багаторазовим магнітним збагаченням немагнітну високодисперсну чорну фракцію, яка містить наночастинки (рис. 6.30). Хімічний аналіз такої фракції показав, що вона містила (мас.% ) 81,02 Fe; 16,17 C і 2,47 SiO<sub>2</sub>, що вказує на наявність в ній нановуглецю і цементиту. Ці результати узгоджуються з літературними даними [399, 400].

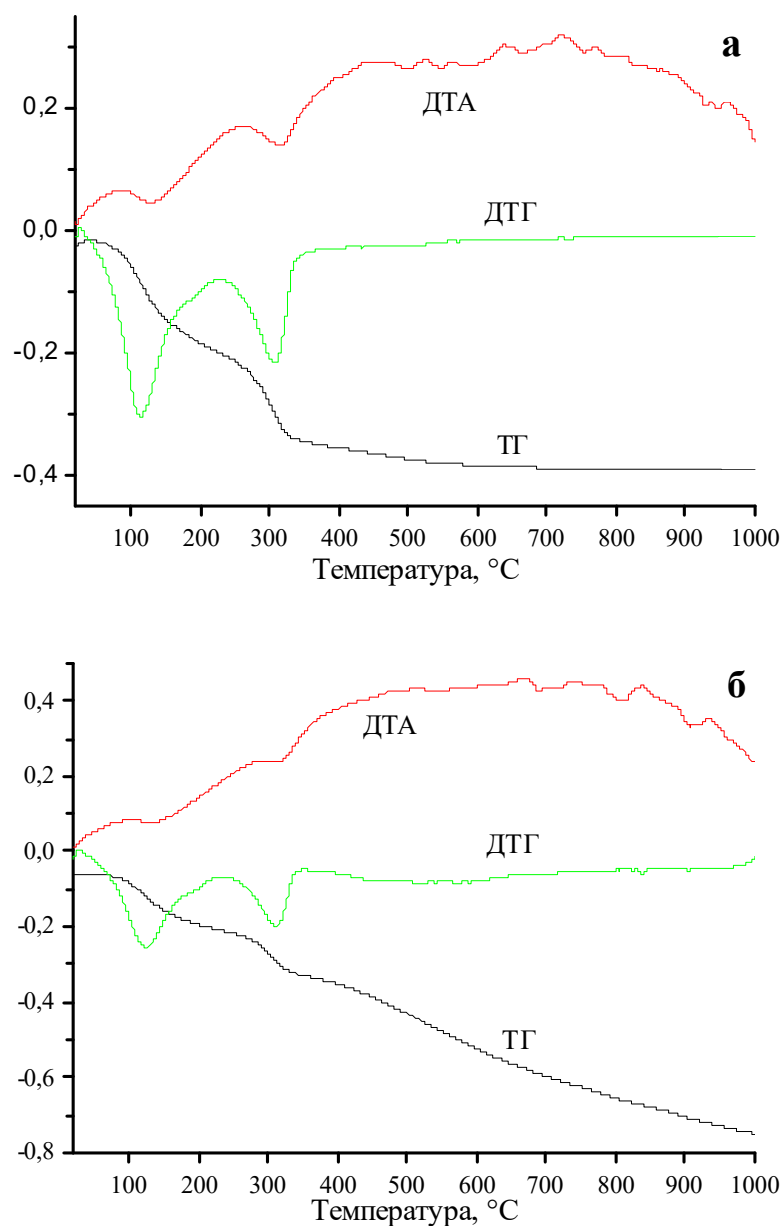


Рис. 6.27. Термограми залізної руди (а) і її суміші з вугільним порошком (б)

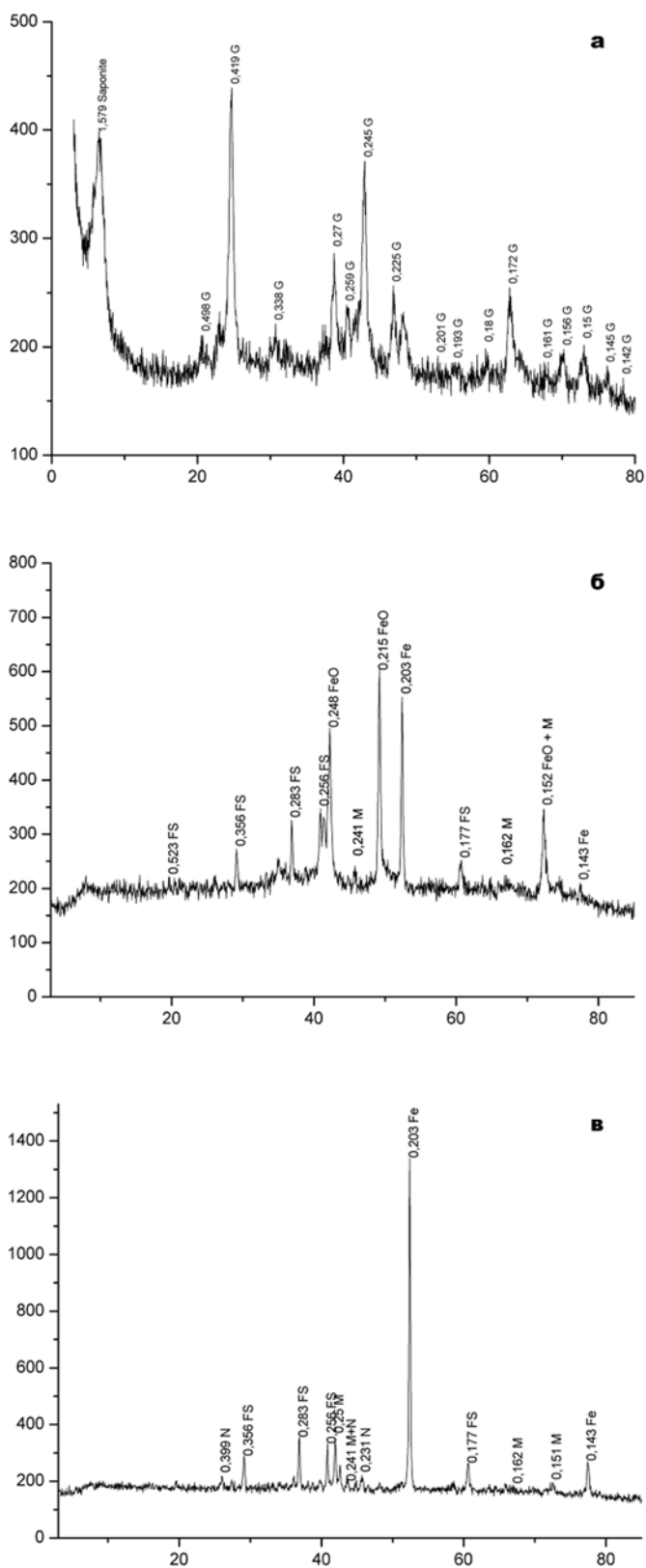


Рис. 6.28. Рентгенодифрактограми залісної руди (а) і продуктів її відновлювального випалу при 1000 °С (б) і 1050-1200°С (в):  
 G – гетит, S – сапоніт, Fe – залізо, FeO – вюстит, FS – фаяліт ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ),  
 M – магнетит, N – нсутит [ $\text{MnO}(\text{OH})$ ]

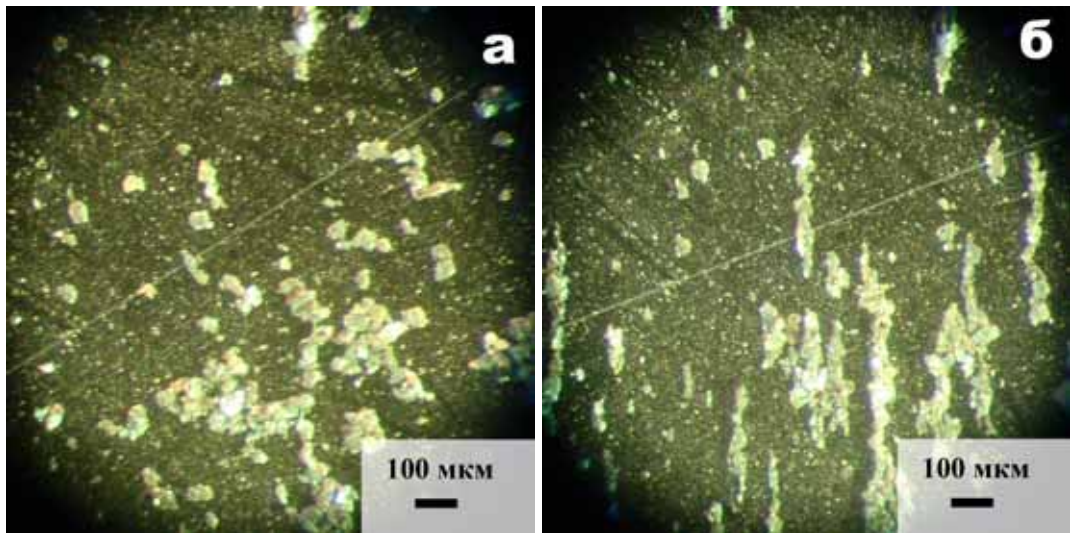


Рис. 6.29. Мікрофотографії, отримані на світловому мікроскопі (збільшення 56х) для металевих частинок фракції 0-63 мкм із хемосорбованими домішками (а – без магнітного поля, б – у магнітному полі)

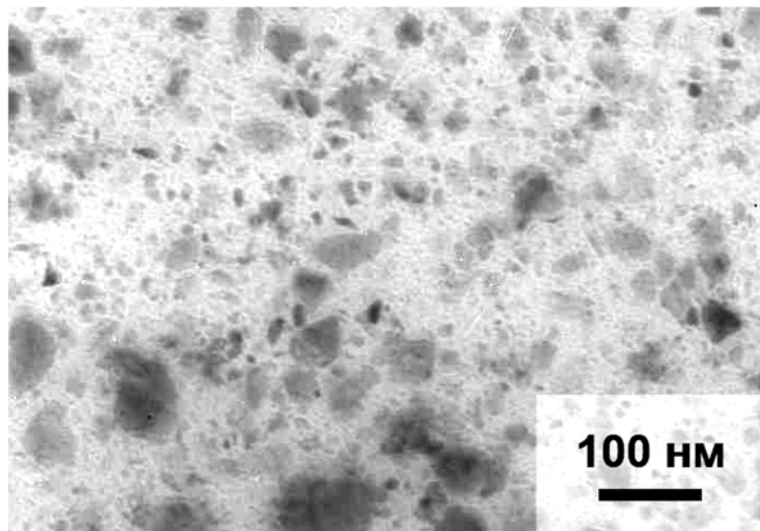
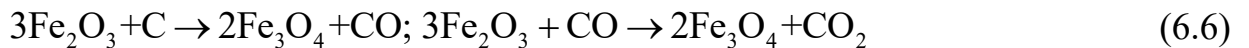


Рис. 6.30. Електронномікроскопічний знімок нановуглецевих частинок і карбиду заліза, видалених зі структури губчастого заліза, отриманого при 1200 °С

Дослідження вихідної реакційної суміші, яку піддали нанохімічному подрібненню, показало, що в ній поряд з макро- і мікрочастинками присутні і ультрадисперсні, і нанодисперсні вуглецеві структури. При цьому наночастинки, які також утворюються в таких умовах з низькоміцних компонентів реакційної суміші (сольові добавки, силікати) та мають високу поверхневу енергію і негативний заряд, хемосорбуються на позитивно заряджених залізооксидних

частинках.

Надалі при випалі подрібненої реакційної суміші при температурах вище 700 °С утворюються легкоплавкі сольові евтектики, а виникаючі при цьому мікрокількості розплавів концентруються в місцях контакту дисперсного вуглецю і фериту (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) або продуктів його часткового відновлення до магнетиту (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) і вюститу (FeO). Розплави, очищаючи поверхні контакту частинок вуглецевого відновника і оксидів заліза, сприяють більш повному проходженню класичних реакцій прямого відновлення заліза:



При цьому металеве залізо, яке термодинамічно стійке вже при температурах вище 700 °С, бере участь в аморфізації вуглецевого відновника за рахунок летучих вуглеводнів, які виділяються зі структури вугілля, за механізмом низькотемпературного (500-1000 °С) карбідного циклу [18]:



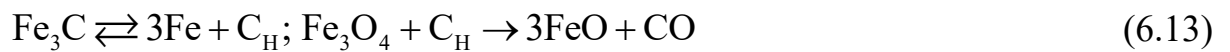
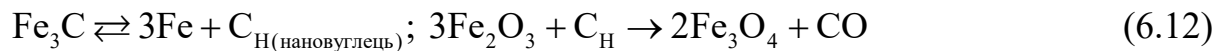
або за сумарною схемою:



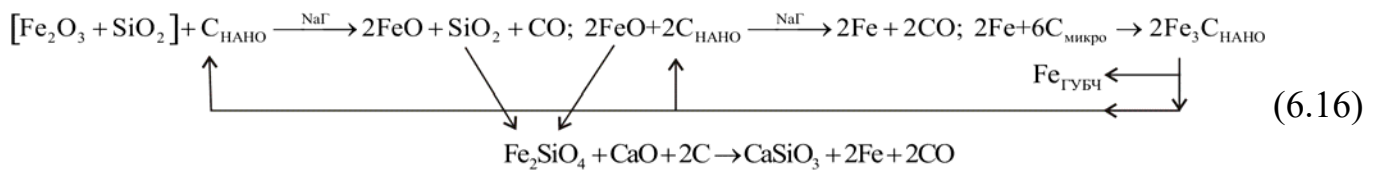
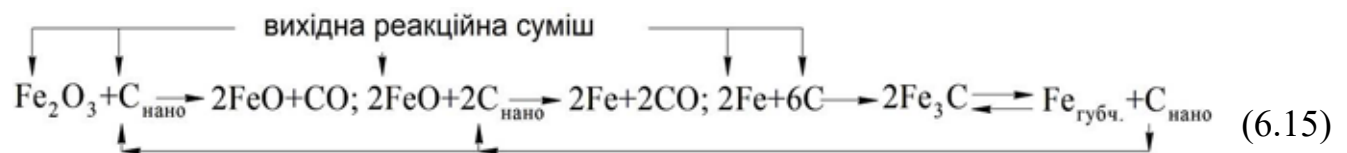
Реакції (3.6) – (6.11) починаються вже при 500 °С на каталітично активній силікатній поверхні домішок алюмосилікатів (сапоніт та ін.) і підсилюються з підвищенням температури. Аморфний вуглець, який утворюється, містить наночастинки [400, 401] і переноситься розплавленими сольовими компонентами в зони контакту твердих частинок оксидів заліза і вуглецевого відновника. Далі він швидко взаємодіє по реакціях (6.6) – (6.8).

Вище 1000 °С поряд із традиційними хімічними процесами прямого відновлення заліза цементит, який утворюється по реакції  $3\text{Fe} + \text{C} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ , у спеціально підібраних умовах (оптимальне співвідношення компонентів реакційної суміші, їх дисперсність, наявність мінералізаторів і т.п.) бере активну

участь у реакціях утворення нановуглецю (рис. 6.30) і його витрати на відновлення оксидів заліза:

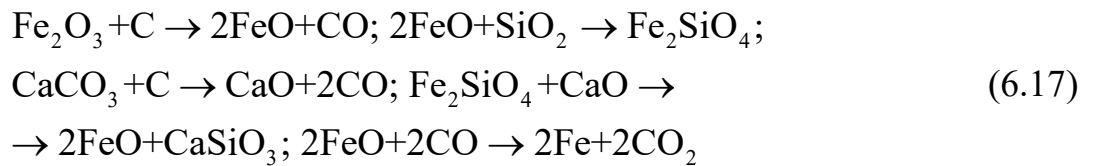


Реалізація такого нестандартного процесу, який протікає на порядок швидше реакцій (3.1) – (3.6) сприяє ефективній доставці вуглецевмісних наночастинок вуглецю і цементиту в зони хімічних реакцій прямого твердофазного відновлення оксидів заліза вже при 1160-1180 °С з одержанням кінцевого продукту у вигляді губчастого заліза за узагальненою схемою:



Нестійкий карбід заліза (цементит), який утворюється у відповідності зі схемами (6.15) і (6.16) при 1160-1180 °С, утворює рідку евтектику цементит-залізо, яка містить наночастинки цементиту, а також наночастинки вуглецю, які виникають за рахунок часткового розкладання лабільного цементиту [399]. Такі наночастинки беруть участь у наступному процесі металізації і у такий спосіб “запускається” механізм високотемпературного вуглець-цементит-карбідного [схеми (6.15) і (6.16)] циклу металізації оксидів заліза за участю мінералізуючих сольових плавнів вже при 1180-1200 °С. Процес протікає практично повністю за 10-60 хвилин залежно від ступеня подрібнення частинок реакційної суміші.

Ефективному протіканню повної металізації сприяє і введення до складу реакційної суміші карбонату кальцію, наприклад, у формі вапняку. Процес протікає, на додаток до схеми (6.16), відповідно до твердофазних реакцій:



Реалізація викладеного механізму процесу дозволяє піддавати ефективній металізації не тільки багаті, але і бідні по залізу руди, а також металургійні шлами вже при температурах порядку 1200 °С, наприклад замість 1500-1550 °С відповідно до відомого австралійського процесу Hismelt.

Так, металізація важкоперероблюваного металургійного шламу, який містить, мас.% : 42,15 Fe; 23,02 SiO<sub>2</sub>; 0,10 TiO<sub>2</sub>; 2,26 CaO; 0,42 MgO; 1,06 Mn; 0,06 P; 0,46 S та наступна лужна обробка спеку з вмістом заліза 61,42% дозволила одержати залізний порошок при ступені добування заліза 89-90% наступного хімічного складу, мас.% : 89,33 Fe; 0,49 CaO; 4,92 SiO<sub>2</sub>; 1,03 Mn; 0,05 P; 0,05 S.

Металізація, збагачення і лужне очищення спеку з Приазовської руди дозволили одержати залізний порошок наступного хімічного складу, мас.% : 95,71 Fe; 0,09 P; 0,01 As; 0,002 S; 0,23 CaO; 0,32 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1,73 SiO<sub>2</sub>; 1,84 C.

З аналізу отриманих результатів можна зробити висновок про те, що наукове обґрунтування запропонованих способів твердофазної переробки, збагачення і лужного очищення за участю наночастинок металізованих залізовмісних матеріалів може бути використане для розробки ще більш досконалих способів одержання губчастого заліза із практично будь-якої залізородної сировини, починаючи від металургійних шламів і закінчуючи високозбагаченими концентратами. Найбільш ефективним використання таких способів може бути у випадку переробки осадових залізооксидносилікатних руд біоколоїдного походження, які звичайно містять 35-40% заліза з домішкою марганцю і багатьох легуючих мікроелементів (табл. 6.1 і 6.3), а також підвищені вмісти таких домішок, як фосфати, арсенати і силікати. Переробка таких руд, запаси яких є не тільки в Україні, але й у багатьох країнах світу, відомими методами виявляється нерентабельною через недостатнє видалення фосфору, силікатів та інших домішок. При переробці фосфоровмісних залізних руд відпадає необхідність застосування капітало- і енергоємної технології видалення фосфору із залізного розплаву,

наприклад, відповідає необхідність конвертерного процесу, тому що отриманий продукт може безпосередньо перероблятися в сучасних печах. Спосіб дозволяє одержувати в якості побічних продуктів при переробці відходів виробництва прискорювачі росту рослин, які містять мікро- і макроелементи (Mg, Mn, Sr і ін.), а також фосфорні і фосфорно-марганцеві добрива та пуцоланові добавки до цементу. Техніко-економічна оцінка показала, що використання побічних продуктів збільшує на 40-60% рентабельність способу з одержанням в якості основного матеріалу високочистого стійкого до окиснення порошкоподібного губчастого заліза.

Порівняльне дослідження запропонованого способу одержання прямовідновленого заліза зі способом RN і способом SL/RN показало, що спосіб RN не є конкурентоспроможним в сучасних умовах. В той же час очікувана собівартість концентрату по запропонованому способу (спосіб ІБКХ-ДМЗ), який дозволяє одержувати концентрат з вмістом 90-95% Fe з низькосортних руд і шлаків, виявляється на 180-220 \$/т дешквшим, ніж собівартість залізного концентрату, який містить 87% заліза, отриманого за способом SL/RN, до того ж з високоякісного концентрату, який містить 67-69 % Fe.

### **6.2.3. Вплив нанодобавок на колоїдно-хімічні і нанохімічні властивості, а також на процеси механохімічного диспергування ЗСРМ на основі природних рудних матеріалів**

Згідно з результатами проведеного аналізу (Розділ 1), колоїдно-хімічні властивості залізоалюмосилікатних систем на основі залізних руд біоколоїдного походження дотепер практично не вивчалися. Також становить інтерес більш глибоке дослідження механохімічного диспергування ЗСРМ з метою розробки раціонального методу збагачення залізних руд з використанням нанодобавок лужних силікатів і соди [403]. І хоча на сьогоднішній день відомо досить багато технологій збагачення осадових високодисперсних залізних руд біоколоїдного походження, а також інших залізовмісних матеріалів, із вмістом заліза 40-45 %, забруднених фосфором, миш'яком, сіркою, силікатами та іншими домішками, однак вже відомі технології дозволяють одержувати лише низько збагачені



концентрати з вмістом заліза 53-58 %, які очищено від домішок на 50-70 %. До того ж відомі методи і технології на сьогодні є також економічно не вигідними у зв'язку з подорожчанням енергоносіїв і крім того екологічно небезпечними для навколишнього середовища та здоров'я людини. В сучасних умовах значне збільшення вартості енергоносіїв робить подібні методи і технології низькорентабельними навіть у випадку одержання високозбагаченого концентрату, який очищено від домішок на 90-95 %. Тому пошук і розробка наукових основ більш ефективних і екологічно безпечних технологій збагачення важкоперероблюваних високодисперсних залізних руд біоколоїдного походження, а також інших залізовмісних матеріалів є актуальним завданням.

Оскільки осадові залізні руди біоколоїдного походження містять значну кількість високодисперсних частинок, в тому числі нанорозмірних (10-100 нм), тож представлялося найбільш ймовірним, що їх ефективна переробка можлива з використанням досягнень нанонауки та нанотехнологій. У зв'язку з цим було доцільним провести дослідження процесів збагачення таких залізних руд з використанням наноматеріалів на основі різних лужних силікатів і простежити вплив на них механохімічного диспергування.

У проведених дослідах в якості об'єкта порівняння було використано природну магнетитову руду (№1), до складу якої входили такі основні домішки як кварц, хлорит, тальк, апатит та пірит (рис. 6.31). В якості основного зразка було використано осадову високодисперсну руду (№2) біоколоїдного походження, до складу якої входили гетит, сапоніт, кварц, фосфати і арсенати заліза, алюмінію і кальцію, а також сульфіди (рис. 6.32). Оксиди заліза перетворювалися в магнетит відновним випалом при 1050 °С. Використовували фракцію обпалених руд з розміром частинок менше 1 мм.

Хімічний склад руд представлено в табл. 6.9.

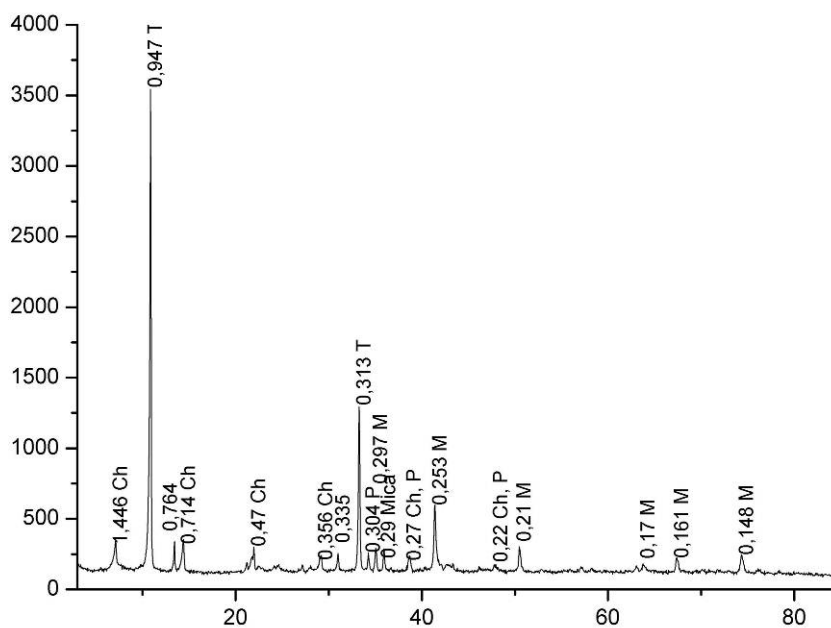


Рис. 6.31. Термограма руди №1

Ch – хлорит, Т – тальк, Р – пірит, Міса – слюда, М – магнетит

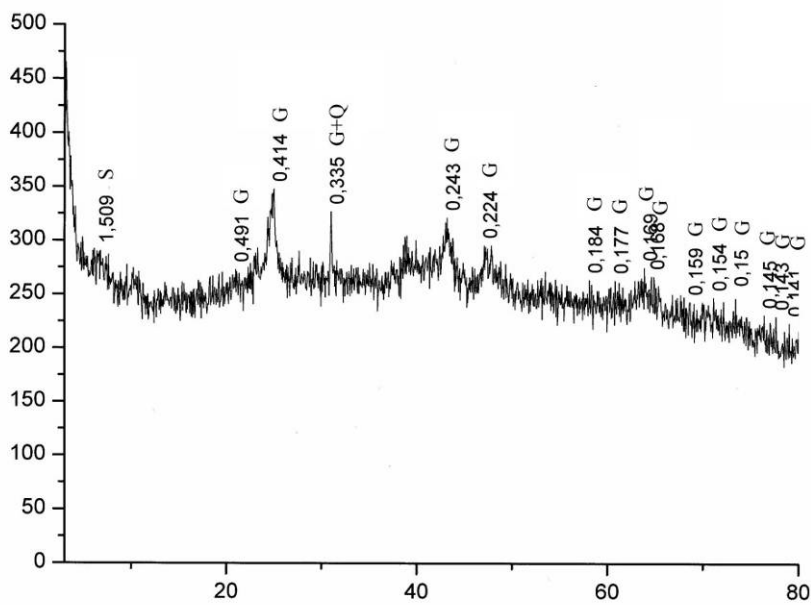


Рис. 6.32. Термограма руди №2

G – гетит, S – сапоніт, Q - кварц

## Хімічний склад руд №1 і №2

Руда	Кількість домішок в руді, мас. %											
	Fe	Mn	Ca	Mg	Al	Si	Ti	V	Cu	P	S	As
№ 1	41,18	0,05	3,01	2,44	0,19	8,69	0,33	0,07	0,03	0,93	0,61	<0,01
№ 2	39,87	8,71	0,95	0,28	3,89	7,81	0,45	0,05	-	0,98	0,21	0,19

Використовували силікат і карбонат натрію, а також гідроксид літію марки х.ч.; силікат літію готували з гідроксиду літію та аморфного кремнезему за відомими методиками. Після того як досліджувані зразки залізооксидних матеріалів подрібнювали в порцеляновому кульовому млині в співвідношенні матеріал:кулі:вода=1:1,5:0,45, а також в присутності хімічних домішок, до складу яких входили нанокластери і наночастинки, їх піддавали гравітаційній та магнітній сепарації.

На рис. 6.33 і 6.34 показано результати механохімічного диспергування залізної руди №1. При введенні лужного силікату в ЗСРМ у кількості 0,18-0,3 % процес диспергування досліджуваної руди прискорюється, а з подальшим ростом вмісту добавки він знову вповільнюється. Це свідчить про те, що, силікат літію діє як зменшувач в'язкості рідкого дисперсійного середовища та розклинююча речовина по П.А. Ребіндеру при вмісті до 0,3 % завдяки своїй нанокластерній будові [403]. Утворенням більших частинок можна пояснити вповільненням процесу механохімічного диспергування з ростом вмісту добавки. Аналогічні результати було отримано і при використанні замість силікату літію силікату натрію, а замість руди №1 руди №2 (рис. 6.35 і 6.36).

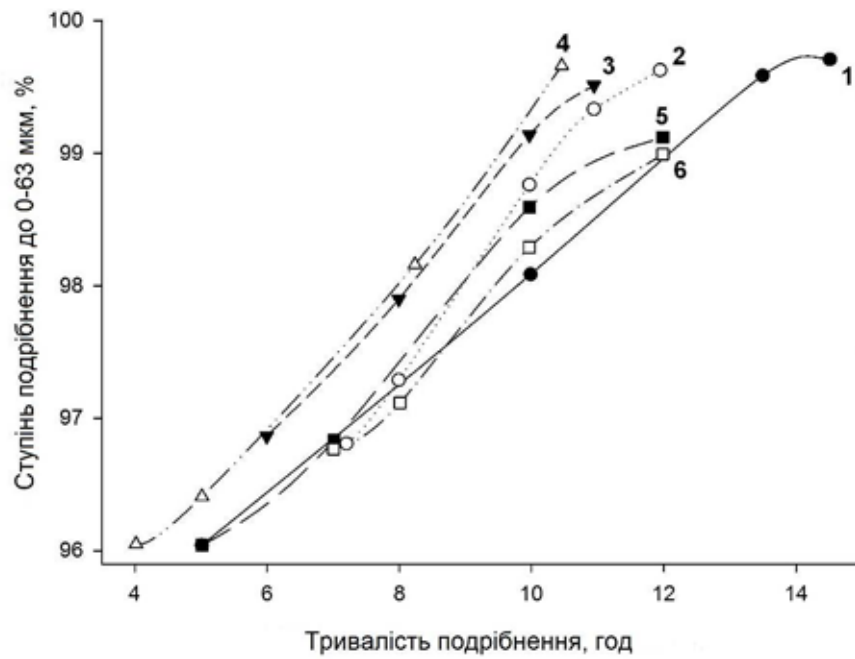


Рис. 6.33. Залежність ефективності процесу диспергування руди від вмісту лужного силікату у воді: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – з додаванням відповідно 0,00%; 0,18%; 0,25%; 0,30%; 0,40%; 0,70% силікату літію.

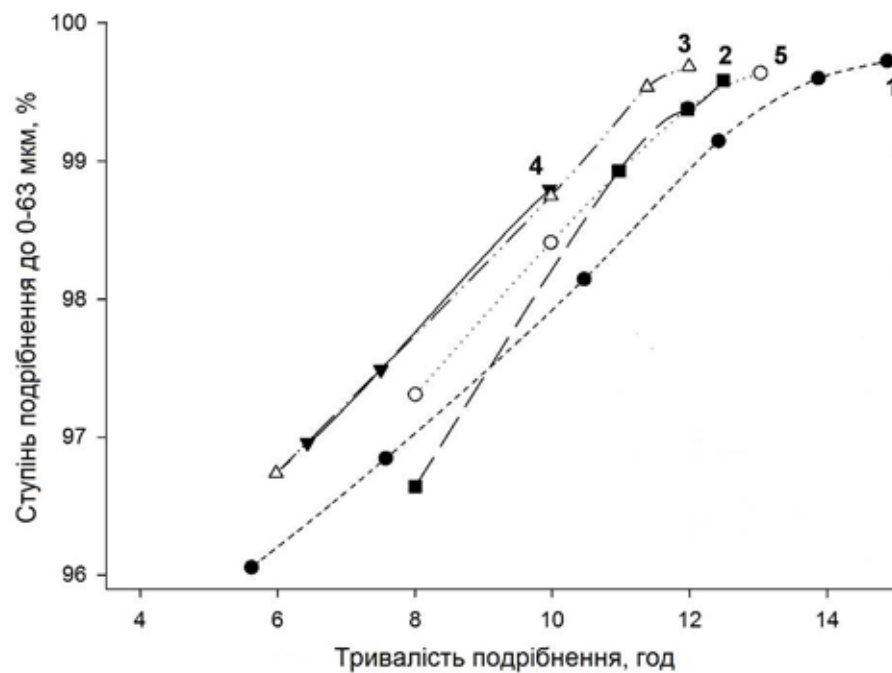


Рис.6.34. Залежність ефективності процесу диспергування руди від вмісту карбонату натрію: 1, 2, 3, 4, 5 – з додаванням відповідно 0,00%; 0,05%; 0,075%; 0,1%; 0,15%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  від маси руди.

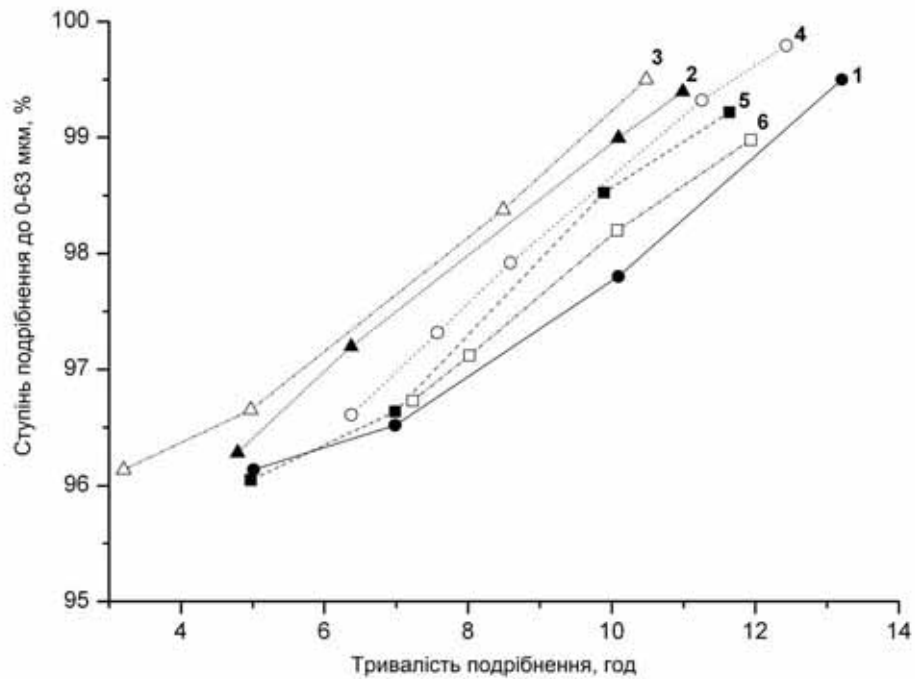


Рис. 6.35. Залежність ефективності подрібнення руди № 2 від вмісту  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (мас.%): (1) – 0,0 %; (2) – 0,10 %; (3) – 0,15 %; (4) – 0,25 %; (5) – 0,30%; (6) – 0,50 %

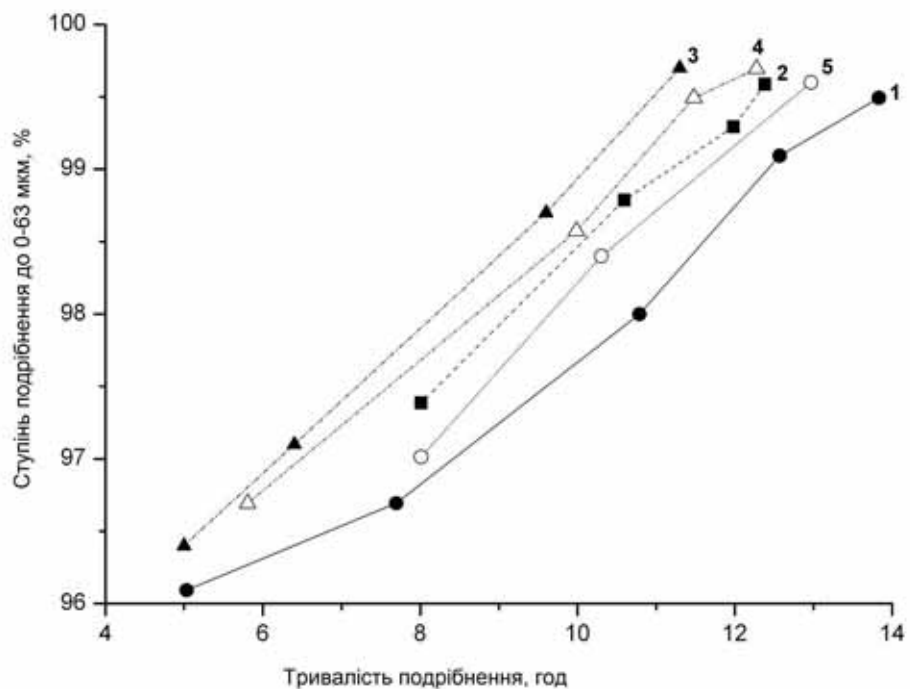


Рис. 6.36. Залежність ефективності подрібнення руди № 2 від вмісту  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (мас.%): (1) – 0,0%; (2) – 0,05%; (3) – 0,10%; (4) – 0,15%; (5) – 0,50%

Роль карбонату натрію, який не утворює наночастинок, в основному пояснюється утворенням в ЗСРМ відносно великих наночастинок (30-300 нм) глинистих мінералів [403]. Такі частинки також можуть сприяти прискоренню механохімічного диспергування руди за рахунок проникнення наноутворень в нанотріщини та подальшого їхнього розклинення при механічних ударних навантаженнях на залізооксидносилікатні матеріали.

Отримані експериментальні дані показують можливість регулювання часу механохімічного диспергування залізоалюмосилікатної руди шляхом введення до її складу оптимальної кількості лужного електроліту, який містить в собі нанокластери та наночастинки. При цьому процеси диспергування таких ЗСРМ проходять у відкритих дисипативних системах з додатковим утворенням, згідно з уявленнями нанохімії і нанонауки, малорозчинних надмолекулярних нанокластерів з гідроксидів металів, що також підтверджено експериментально. Такі структури можуть вільно пересуватися в пористому просторі компонентів залізооксидносилікатної руди – оксидів заліза, карбонатів і силікатів, утворюючи при цьому на поверхні в тріщинах наночастинки, які прискорюють процес механічного диспергування ЗСРМ, або ж наночастинок з силікатів і карбонатів кальцію, магнію та заліза, які сповільнюють процес диспергування. Також наночастинок дислокуються в контактній зоні окремих мікрочастинок або в тріщинах і за рахунок процесу ізотермічної перегонки в слаболужному середовищі перетворюються в мікрокристалічні поверхневі та контактні утворення (рис. 6.37). Такі контактні утворення збільшують міцність твердого пористого тіла полімінеральної композиції та опір цього тіла до руйнувань при зовнішніх механічних впливах.

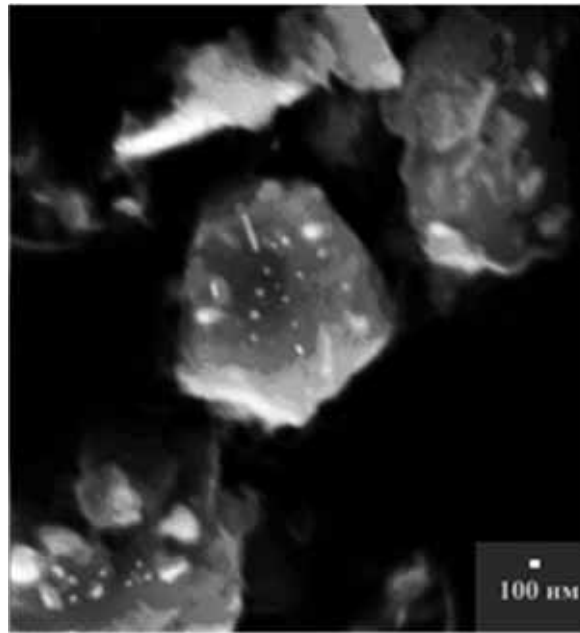


Рис. 6.37. Мікροчастинки залізної руди, покриті силікатними наночастинками, після обробки руди протягом 24 годин 0,2 %-им розчином силікату літію.

Застосування отриманих результатів для збагачення залізних руд дозволило розробити технології й методи одержання залізного концентрату високої якості, а також мікрогранульований і макрогранульований чавун, захищені патентами України [39-43]. З руди №1 було отримано магнетитовий концентрат із вмістом (мас. %)  $Fe=69,08\%$ ;  $P=0,005\%$ ;  $S=0,007\%$ ;  $Al_2O_3+SiO_2=1,90\%$ . З руди №2 було отримано металізований продукт з вмістом (мас.%):  $Fe=90,05\%$ ;  $P=0,20\%$ ;  $As=0,04\%$  і  $C=2,37\%$ .

Таким чином, результати проведених експериментальних досліджень показують, що незначні добавки у водне середовище (0,1-0,2%) силікатів лужних металів дозволяють прискорити процес механохімічного диспергування залізосилікатних руд і продуктів їх відновного випалу. Показано, що процес диспергування ЗСРМ прискорюється завдяки поліядерним нанокластерним комплексам і ультрадисперсним частинкам, що утворюються при гідролізі бікарбонатів, сульфатів і хлоридів полівалентних металів, що входять до складу залізосилікатних руд, а також за рахунок адсорбції на поверхні ЗСРМ і в порах твердого дисперсного матеріалу полісилікатних кластерів. Отримані дані

дозволили розробити нанотехнології збагачення та очищення залізоалюмосилікатних руд біоколоїдного походження від домішок фосфору, сірки та миш'яку.

#### **6.2.4. Управління процесами розділення ЗСРМ регулюванням в'язкопластичних характеристик суспензій з великою кількістю кварцових і польовошпатових пісків**

Дані, отримані при дослідженні ефекту термомеханохімічного диспергування ЗСРМ дозволяють узагальнити головні способи механохімічного диспергування з одночасним або наступним розділенням полімінеральних або багатофазних структур з метою отримання концентратів цінних речовин. Комплекс таких способів включає механічне диспергування, механохімічне диспергування і термомеханохімічне самодиспергування. Два перших процеси можуть бути проведено як в присутності рідини, головним чином води, так і диспергуванням твердих тіл у відсутності рідини. Перераховані способи є елементами того чи іншого комплексного технологічного процесу, що потребує пояснення їхньої ролі в таких процесах. Так, наприклад, механічне диспергування використовується практично в будь-якому технологічному процесі для попереднього грубого подрібнення твердих тіл в рідині або в сухому вигляді і передує подальшому механохімічному диспергуванню або термомеханохімічному самодиспергуванню. В свою чергу механохімічне диспергування твердих тіл в рідині або в сухому вигляді використовують для прискорення процесу диспергування за допомогою хімічних речовин (гідрохімічне диспергування в присутності води). Такі хімічні речовини вступають в поверхневі хімічні реакції під дією високих напруг механічної обробки, або їх використовують для хімічної модифікації з одночасною диспергацією твердих тіл, або за допомогою класичних поверхнево-активних речовин, які вводяться в систему додатково, що є загальновідомим.

Термомеханохімічне самодиспергування відрізняється від попередніх способів подрібнюючого впливу на тверде тіло тим, що цей спосіб виконується при високих температурах, а розділення сухих компонентів може проводитись або теж в сухому вигляді, або в присутності рідини. В присутності води з хімічними



добавками процес переходить в часткове гідрохімічне диспергування і наступне гідрохімічне розділення отриманих фаз. Останній процес є обов'язковим елементом розглядаємих комплексних технологій і тому потребує додаткового дослідження.

З цією метою було використано в якості моделі річковий кварцовий пісок з домішками оксиду заліза 1,15% в перерахунку на  $Fe_2O_3$ . Зразок піску подрібнювали механічним способом в сухому вигляді з отриманням фракції №1 з крупністю частинок 0-100 мкм і фракції №2 з крупністю частинок 0-63 мкм. Частково фракцію №1 відмивали азотною кислотою від поверхневих наночастинок оксидів заліза, розмір яких, по даним електронної мікроскопії, складав 60-100 нм. Отриманий зразок №3 відмивали водою і використовували для приготування водних суспензій (№1, №2 і №3 відповідно). Суспензії далі підвергали дослідженню на реовіскозиметрі Реотест-2.

Узагальнені дані наведені в наступній табл.6.10.

Таблиця 6.10

Узагальнені дані реологічного дослідження залізооксидносилікатного піску

№ зразка	Отримані характеристики			
	Пластична в'язкість $\eta$ , Па·с	Поріг текучості $P_{к2}$ , Па	Початкова текучість $P_0$ , Па	Міжчастинкова взаємодія по Кесону, Н
1	55	3340	3120	$1,8 \cdot 10^{-5}$
2	9	340	330	$2,7 \cdot 10^{-6}$
3	100	5000	5000	$1,8 \cdot 10^{-5}$

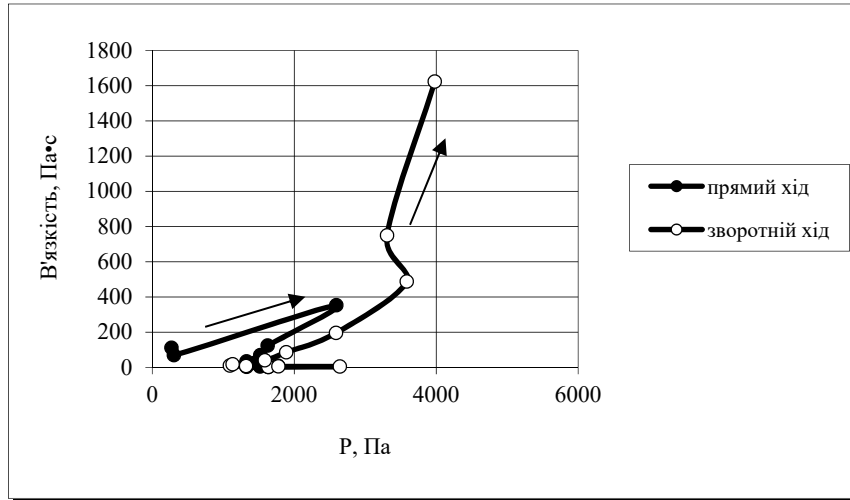


Рис.6.37. Реологічна крива залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву

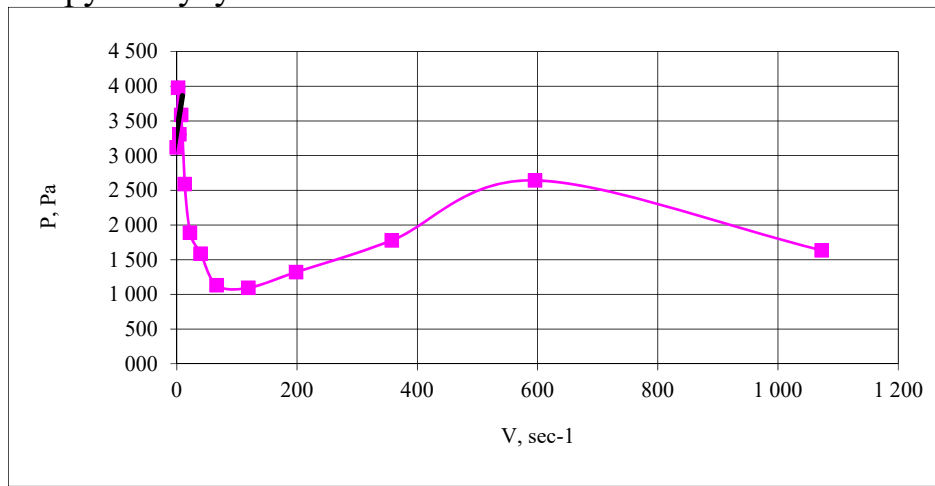


Рис.6.38. Реологічна залежність напруги зсуву від швидкості зсуву

Експериментальні дані, отримані для залізооксидносилікатного кварцового піску фракції 0-100 мкм (концентрація твердої фази 24,38 мас.%)

Табл.6.11. Графічно розраховані коефіцієнти рівняння Гершеля-Балклі

$\operatorname{tg}\alpha = n$	k
<u>прямий хід</u>	
0,190	570,56
<u>зворотній хід</u>	
0,140	3509,94

Табл.6.12. Реологічні параметри

$P_{K2}$	3341,80 Па
$P_0$	3118,72 Па
В'язкість пластична	55,362 Па·с

$P_0$  – отримано апаратно

Міжчастинкова взаємодія (по моделі Кесона) :

$$\bar{F} = \frac{6d^2 P_0 (\ln \eta_{\dot{\alpha}i})^2}{[\ln(1-\varphi)(\eta_{\dot{\alpha}i}^{1/2} - 1)]^2} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{Н}$$

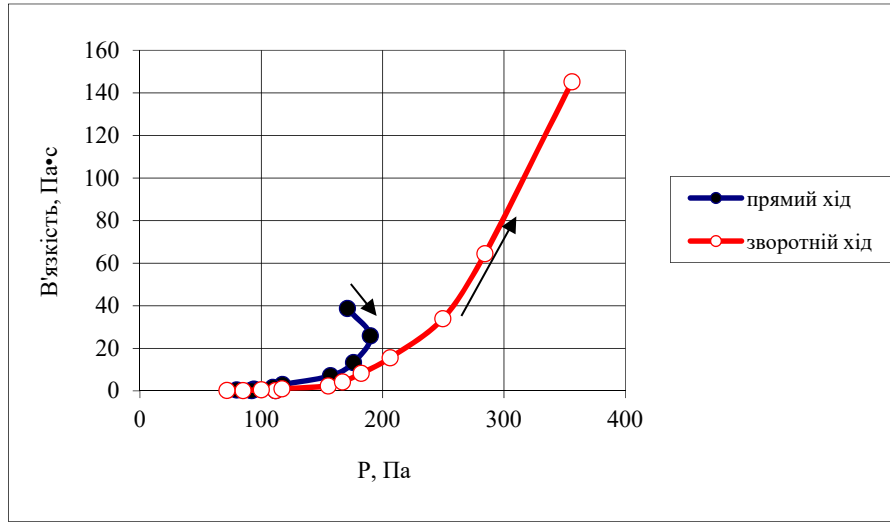


Рис.6.39. Реологічна крива залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву

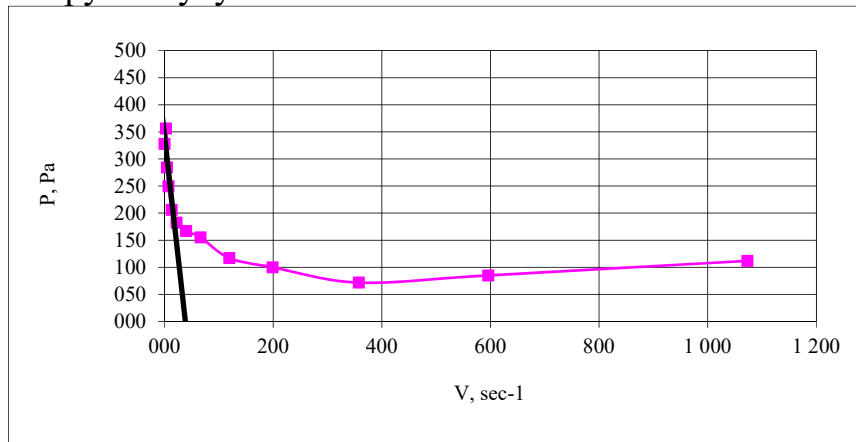


Рис.6.40. Реологічна залежність напруги зсуву від швидкості зсуву

Експериментальні дані, отримані для залізооксидносілікатного кварцового піску фракції 0-63 мкм (концентрація твердої фази 26,4 мас.%)

Табл.6.13. Графічно розраховані коефіцієнти рівняння Гершеля-Балклі

tgα = n	k
<u>прямий хід</u>	
0,117	193,64
<u>зворотній хід</u>	
0,238	395,64

Табл.6.14. Реологічні параметри

$P_{K2}$	343,21 Па
$P_0$	327,73 Па
В'язкість пластична	8,958 Па·с

$P_0$  – отримано апаратно

Міжчастинкова взаємодія (по моделі Кесона) :

$$\bar{F} = \frac{6d^2 P_0 (\ln \eta_{\dot{\gamma}_{crit}})^2}{[\ln(1-\varphi)(\eta_{\dot{\gamma}_{crit}}^{1/2} - 1)]^2} = 2,71 \cdot 10^{-6} \text{Н}$$

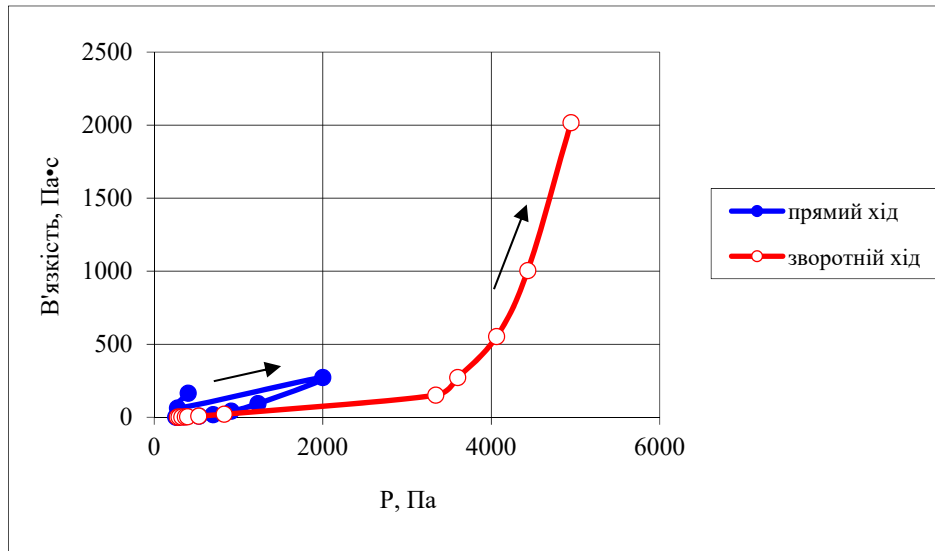


Рис.6.41. Реологічна крива залежності динамічної в'язкості від напруги зсуву

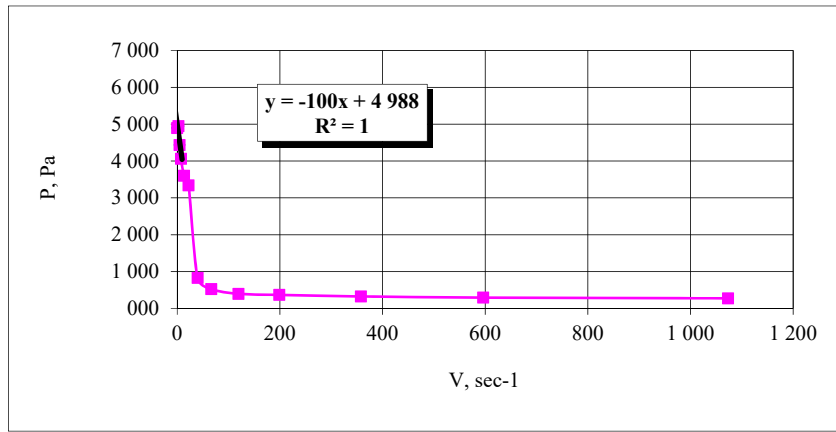


Рис.6.42. Реологічна залежність напруги зсуву від швидкості зсуву

Експериментальні дані, отримані для залізооксидносилікатного кварцового піску фракції 0-100 мкм (концентрація твердої фази 26,4 мас.%)

Табл.6.15. Графічно розраховані коефіцієнти рівняння Гершеля-Балклі

$tg\alpha = n$	$k$
<u>прямий хід</u>	
0,185	1011,81
<u>зворотній хід</u>	
0,585	10534,16

Табл.6.16. Реологічні параметри

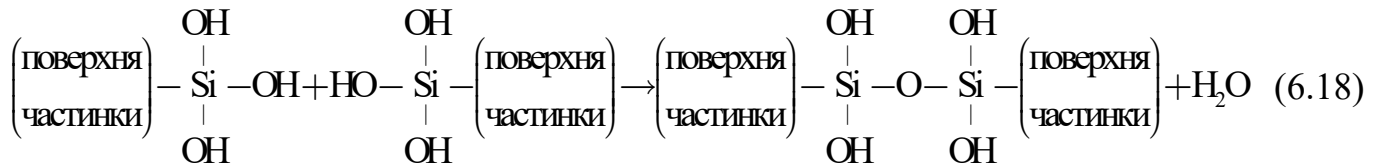
$P_{K2}$	<b>4987,70 Па</b>
$P_0$	<b>4997,07 Па</b>
В'язкість пластична	<b>100,040 Па·с</b>

$P_0$  – отримано апаратно

Міжчастинкова взаємодія (по моделі Кесона) :

$$\bar{F} = \frac{6d^2 P_0 (\ln \eta_{\dot{\alpha}ii})^2}{[\ln(1-\varphi)(\eta_{\dot{\alpha}ii}^{1/2} - 1)]^2} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ Н}$$

Аналіз даних табл.6.10-6.16 дозволяє зробити висновок про те, що гідрохімічна обробка силікатної поверхні призводить до виникнення поверхневих наноплівочок полікремнієвих кислот, які хімічно взаємодіють з поверхнею кварцу по конденсаційному механізму:



Про це свідчить однакова величина міжчастинкової взаємодії для зразків №1 і №3 (табл.6.10), а різниця у в'язкості (55 Па·с і 100 Па·с відповідно) вказує на те, що наночастинки оксидів заліза послаблюють в 2 рази конденсаційну взаємодію частинок кварцу. Цікавим є той факт, що подрібнення піску від 0-100 мкм до 0-63 мкм (зразки №1 і №2 відповідно) зменшує в'язкість в 6 разів (з 55 до 9 Па·с відповідно). Це свідчить про те, що зменшення зони контакту між більш дрібними частинками суттєво зменшує їх взаємодію. А звідси можна зробити той практичний висновок, що управляти процесами гідрохімічного розділення дисперсних залізооксидносилікатних структур краще за рахунок отримання більш дрібної фракції (0-63 мкм), ніж за допомогою кислотної обробки, яка погіршує процес розділення. Отримані експериментальні дані разом з відомими уявленнями про процеси випалу ЗСРМ [399] дозволили розробити і провести технологічні випробовування, результати яких наведено в Табл. 6.17. Для відокремлення домішок при цьому використовували наробки, отримані екстраполяцією кривих рис. 6.26 і його пояснення в тексті, а також розмірковування, надані далі.

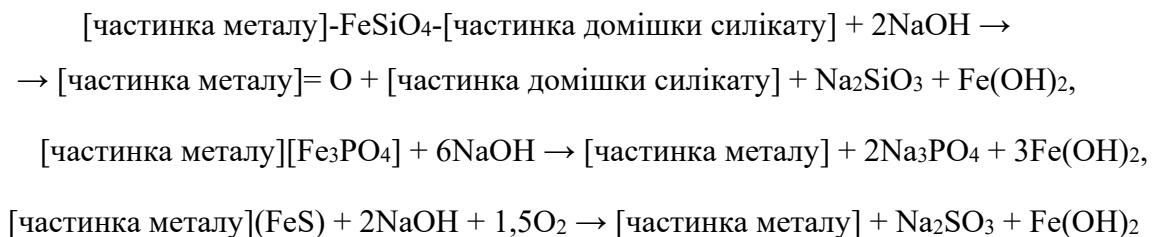
Таблиця 6.17.

Результати збагачення і очищення металізованого спека, отриманого з металургійного шламу, випаленого при 1280°C, попередньо подрібненого до крупності 0-0,25 мм разом з бурим вугіллям, вапновміщуючою і лужною добавкою, взятих у співвідношенні 100 : 37 : 20 : 1,15

№ дослідю	Параметри подрібнення спека				Вихід металізованого продукту, % від маси спека, після збагачення		Хімічний склад металізованого концентрату, %					
	Співвідношення Т:Р	Концентрація NaOH, %	Час подрібнення*, хв	Залишок на ситі 0,1 мм, %	механічного	лужного	Fe <sub>заг</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Mn	P	S
1	1:1	0	3	10,3	91	88	68,24	2,87	26,48	0,93	0,09	0,31
2	1:1	0,025	3	4,9	68	61	87,81	0,96	9,29	0,87	0,06	0,09
3	1:1	0,05	3	3,8	63	59	88,57	0,53	6,23	1,05	0,05	0,06
4	1:1	0,10	3	2,7	62	59	89,33	0,49	4,92	1,03	0,05	0,05
5	1:1	0,15	3	3,5	64	60	88,07	0,51	5,21	0,99	0,07	0,06

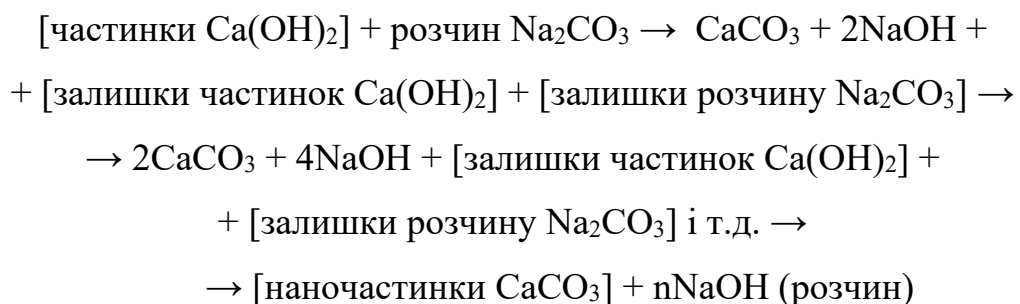
\*Подрібнення в енергонапруженому вібротліні.

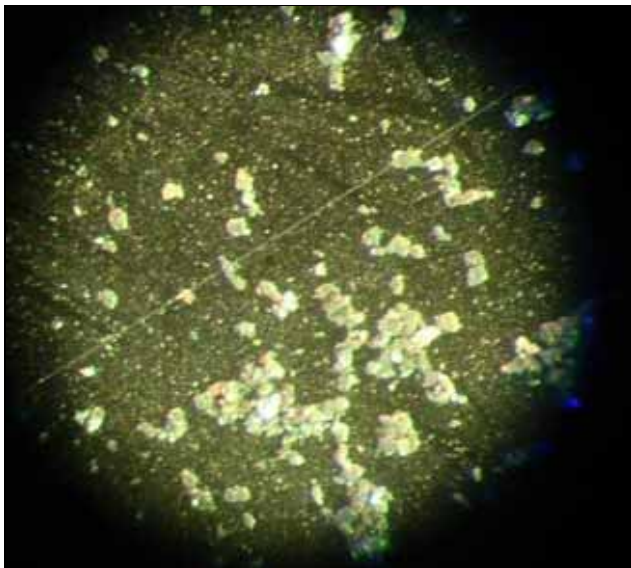
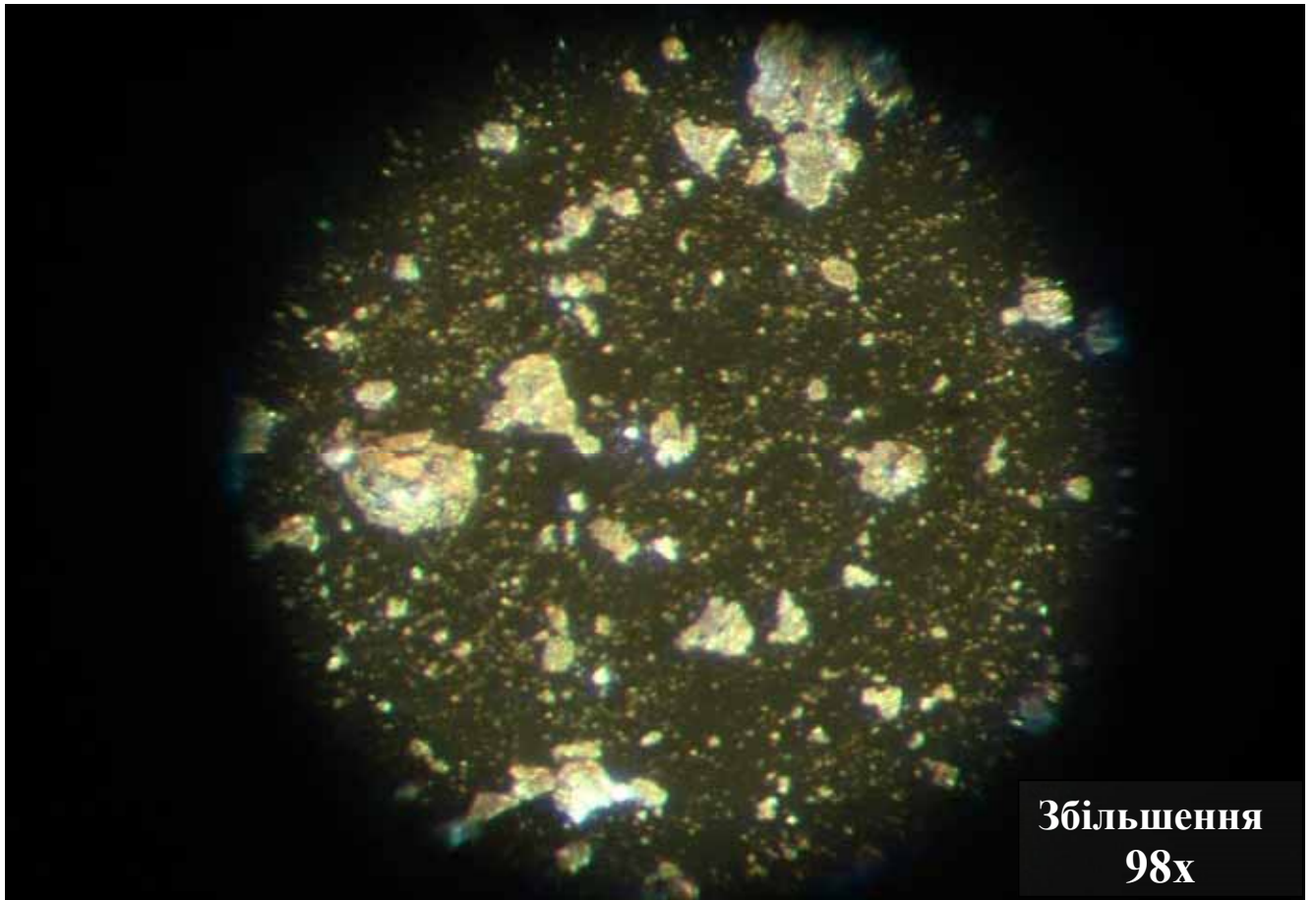
Так, враховувалось, що при спіканні шихт з ЗСРМ в утворюваних спеках пов'язані з поверхнею металу частинки, зазвичай нанодисперсних домішок, при подрібненні в слаболужному розчині вже не вдається відокремити механічно та тільки частково механохімічно від поверхні металу. В той же час, в сильнолужному розчині з рН = 13, тобто при вмісті в ньому гідроксиду натрію більше 12 мас.%, можливі механохімічні і нанохімічні процеси руйнування контактних зон, виниклих при взаємодії частинок у слаболужному розчині, та наступне хімічне розчинення домішок, наприклад, за схемами:



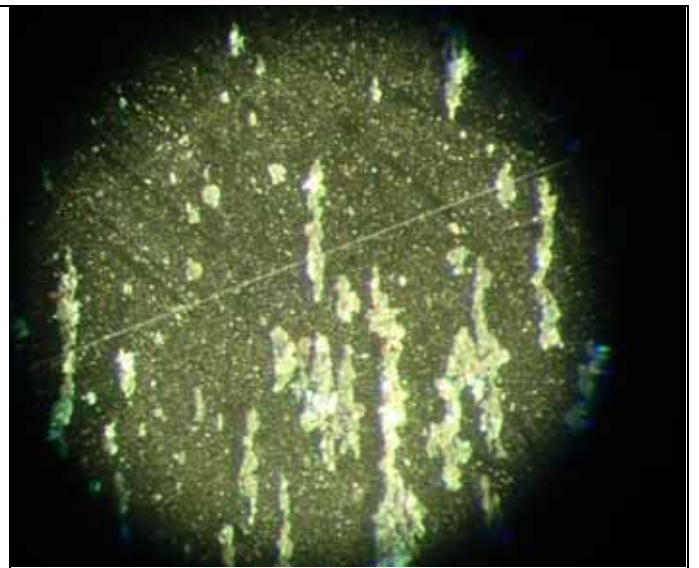
При наступному магнітному збагаченні очищені і розділені механохімічно або нанохімічно від основної маси нанодисперсних і колоїдно-дисперсних домішок частинки металу із залишками утримуваних ними в зазорах магнітних частинок високодисперсних домішок ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) піддаються відсаженню від останніх, тому що при відсутності магнітного поля вони в суттєвому ступені відділяються з водним слаболужним середовищем, що пояснюється мікрофотографіями, наведеними на рис.6.43 і 6.44.

Лужні розчини готують в процесі подрібнення агрегатів частинок металізованих компонентів або суспензій частинок металевого концентрату в присутності вапна і соди тому, що при цьому відбувається гетерофазний нанохімічний процес утворення з погано розчинних частинок вапна наночастинок карбонату кальцію та гідроксиду натрію за схемою:





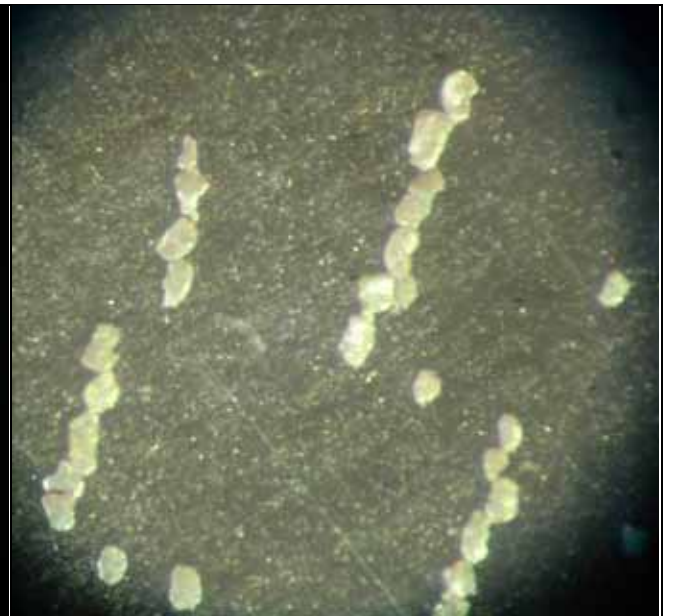
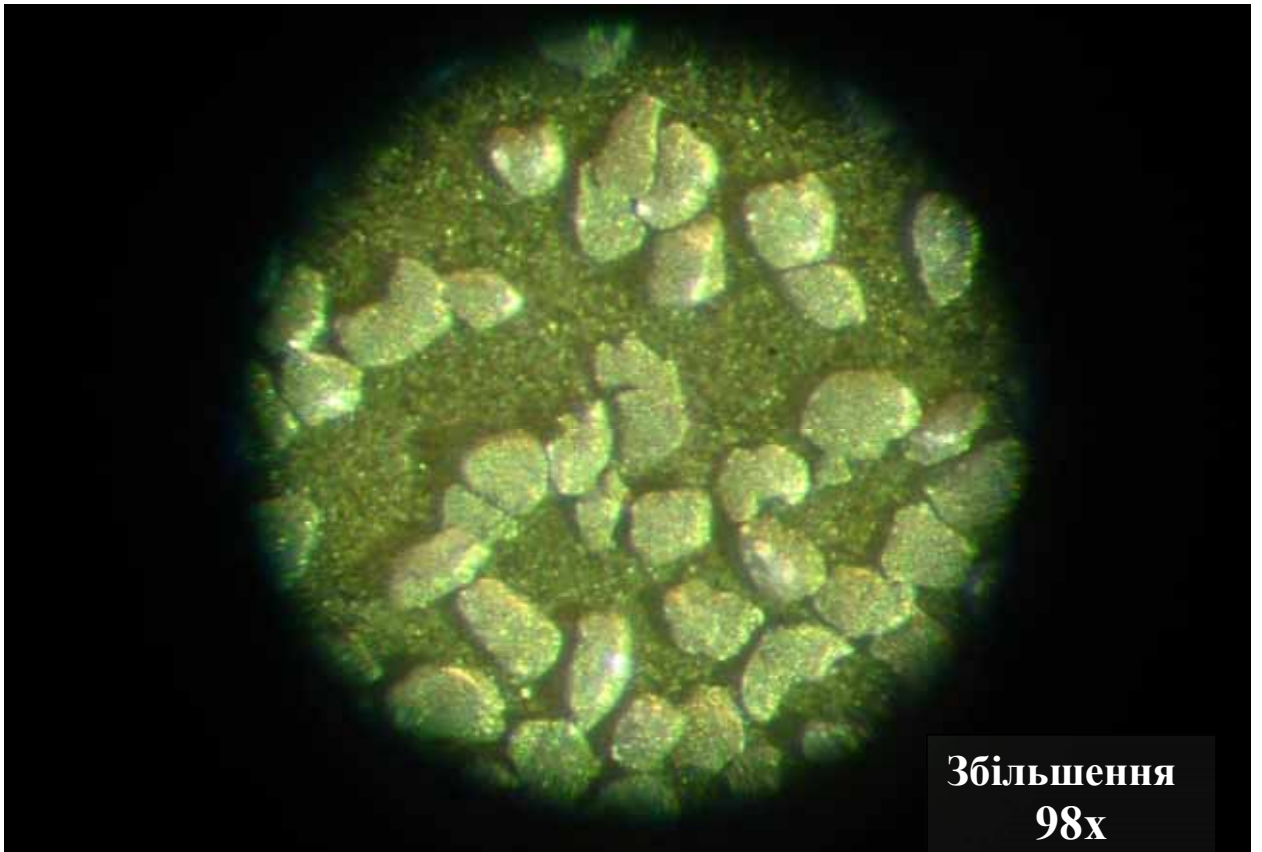
Збільшення 56x – без магнітного поля



Збільшення 56x – під впливом магнітного поля

Рис.6.43. Мікрофотографії, отримані для металевих частинок з хемосорбованими домішками, на світловому мікроскопі. Фракція крупністю 0-0,063 мм



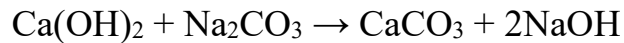


Збільшення 56x – без магнітного поля

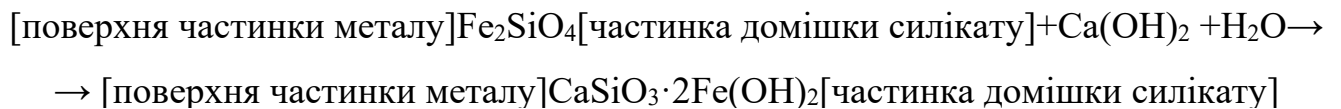
Збільшення 56x – під впливом магнітного поля

Рис.6.44. Мікрофотографії, отримані для металевих частинок з хемосорбованими домішками, на світловому мікроскопі. Фракція крупністю 0,063-0,1 мм

Утворені наночастинки карбонату кальцію в процесі механохімічного та нанохімічного подрібнення, завдяки високій реакційній здатності їх поверхні, зв'язують нанодомішки силікатів, фосфатів, арсенатів, сульфідів, оксидів у більші агрегати колоїдних і тонкодисперсних структур, чим сприяють більш ефективному подальшому процесу магнітного збагачення та очищення. Мольне співвідношення вапна і соди 1:1 при приготуванні слаболужних розчинів підтримують відповідно до реакції:



а мольне співвідношення вапна і соди, рівне 0,99:1 при приготуванні лужних розчинів з концентрацією гідроксиду натрію більше 12 мас.% підтримують тому, що навіть невеликий надлишок  $\text{Ca(OH)}_2$  при передозуванні погіршує процес очищення металевого концентрату від залишків домішок, тому що при цьому можуть протікати блокуючі реакції, наприклад, при використанні натрієвих солей жирних кислот, або ж подальший процес:



який збільшує міцність зв'язків металу й домішок, перешкоджаючи їх розділу.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 6

Запропоновано узагальнюючу модель механохімічного та гідрохімічного диспергування і трансформаційних явищ в полімінеральних залізоалюмосилікатних рудних матеріалах (ЗСРМ) і показано, що нанохімічні 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 порошків 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 (Fe<sub>3</sub>C), 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, пелоїдів 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 ( $\alpha$ -FeOOH) або наномагнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), що співпадає з висновками геолого-мінералогічних досліджень; вперше показано, що мікробіологічні процеси в залізооксидносілікатних 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  $\text{Fe}^{3+}$  мікро- і макрочастинок залізовміщуючих мінералів в наночастинки і нанокластери гідроксидів  $\text{Fe}^{2+}$ . Останні під дією  $\text{CO}_2$  і  $\text{O}_2$  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  $\text{O}_2$  призводить до утворення наногетиту ( $\alpha$ -  $\text{FeOOH}$ ), 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 біоколоїдних 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 прогнози рекомендації для вдосконалення процесів переробки ЗАСМ із використанням нанотехнологій з елементами «зеленої хімії».

8. Експериментально встановлено, що процес відновлення осадових рудних ЗАСМ біоколоїдного походження вуглецевміщуючою речовиною супроводжується ефектом термомеханохімічного самодиспергування структур з утворенням ультрадисперсних цементитових ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 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  $(\text{SiO}_2)_n + m\text{H}_2\text{O} = n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , 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 біоколоїдній 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Stucki J. W., Gates W. P., Galán E., et al. Handbook of Clay Science: *Developments in Clay Science* / eds. F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. Elsevier, 2006. 1246с.
2. Weigang Li, Brian L. Beard, Clark M. Johnson. Biologically recycled continental iron is a major component in banded formations. *PNAS*. 2015. V.112, No.27. P. 8193-8198. <https://doi.org/10.1073/pnas.1505515112>
3. Беляков А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц. Москва: РХТУ, 2003. 80 с.
4. Андриевский Р.С. Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы. *Перспективные материалы*. 2001. №6. С. 5-12.
5. Мелихов И.В. Физико-химия наносистем: успехи и проблемы. *Вестник РАН*. 2002. Т. 72, №10. С. 900-909.
6. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Лысов В.И. Кластерные и наноструктурные материалы. Том 2. Киев: Академперіодика, 2002. 540 с.
7. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. Москва: Высшая школа, 2006. 444 с.
8. Прокопенко В.А., Ковзун И.Г., Ульберг З.Р. Созидательный потенциал научного открытия. *Вісник НАН України*. 2014. № 10. С. 52-61.
9. Геологический словарь: в 2-х томах / под ред. К.Н. Паффенгольца и др. Москва : Недра, 1978. 487 с.
10. Horne R. A. Marine Chemistry. New York : Wiley Interscience. 1969. P. 401.
11. The Encyclopedia of Mineralogy, Encyclopedia of Earth Sciences, V. IV B / ed. K. Frye. Stroudsburg : Hutchinson Ross Pub. Co., 1981. 412 p.
12. J. Verhoogen, F.J. Turner, L.E. Weiss et al. An introduction to physical geology, Holt. Rinehart and Winston, Inc. New York, 1970. – 845 p.
13. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том 1. Типы литогенеза и их размещение на поверхности Земли : монография. Москва : Изд. АН СССР, 1960. 212 с.

14. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том 2. Закономерности состава и размещения гумидных отложений : монография. Москва : Изд. АН СССР, 1960. 574 с.
15. Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. Том 3. Закономерности состава и размещения аридных отложений : монография. Москва : Изд. АН СССР, 1962. 550 с.
16. 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9_15)
17. 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_14)
18. Емельянов В. А. Основы морской геоэкологии. Киев : Наук. думка, 2003. 38 с.
19. Н.П. Щербак, В.И. Павлишин, А.Л. Литвин и др. Минералы Украины: краткий справочник / отв. ред. Н.П. Щербак. Киев : Наукова думка, 1990. 408 с.
20. Перцов Н.В. Эффект Ребиндера в земной коре (физико-химическая геомеханика). *Коллоид. журн.* 1998. Т. 60, № 5. С. 629-640.
21. Лечебные грязи (пелоиды) Украины. Ч. 1. / под ред. М.В. Лободы, К.Д. Бабова, Т.А. Золотарёвой, Е.М. Никипеловой. Киев : Куприянова, 2006. 320 с.
22. Розанов А.Ю., Заварзин Г.А. Бактериальная палеонтология. *Вестн. РАН.* 1997. Т. 67, № 3. С. 241–245.
23. Kovzun I.G., Pertsov N.V. Colloid Chemistry Process Contact Self-organization in Alkaline Silicate Composites and Relation to Formation of Nanosized Surface Structures. *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects*. London-New York : Taylor and Francis Group, 2010. P. 523-568.

24. Швецов М. С. Петрография осадочных пород : третье перераб. изд. Москва : Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по геологии и охране недр. 1958. 416 с.
25. Холодов В.Н. Осадочные полезные ископаемые и их роль в развитии литологической науки. *Глины, глинистые минералы и слоистые материалы.* : матер. I Российск. раб. совещания посвящ. 90-летию со дня рожд. Б.Б. Звягина. 2-е изд. Москва : ИГЕМ РАН, 2011. С. 47-48.
26. Фербридж Р. У. Фазы диагенеза [диагенез в узком смысле, катагенез и гипергенез] и аутогенное минералообразование. *Диагенез и катагенез осадочных образований* / под ред. Г. Ларсена и Дж. В. Чилинтагара. Москва : Мир, 1971. С. 27-91.
27. Грим Р. Э. Минералогия и практическое использование глин. Москва : Мир, 1967. 512 с.
28. Relley W. P. Base exchange in relation to sediments. *Recent Marine Sediments* / ed. P. D. Trask. Tulsa : Am. Assoc. Petrol. Geologists, 1939. P. 454-465.
29. Ross C. S. Clays and soils in relation geologic process. *Wash. Acad. Sci.* 1943. V. 33. P. 225-235.
30. Щербаков Ф. А., Шевченко А. Я. Особенности состава глинистой части современных прибрежно-морских отложений. *Комплексные исследования природы океана.* Москва : Моск. ун-т, 1972. Вып. 3. С. 115-122.
31. Ross C. S., Kerr P. F. The kaolin minerals. *U.S. Geol. Surv. Profess. Papers.* 1931. 165E. P. 151-175.
32. Третьяков Ю.И., Маковенко В.Т., Пилипчик А.Д. Бентонит. *Мінеральні ресурси України та світу на 1.01.2004 р. Державний комітет природних ресурсів України.* Київ : Державне науково-виробниче підприємство «Геоінформ України», 2005. С. 292-295.
33. Овчаренко Ф.Д., Кириченко Н.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палыгорскитовых глин. Киев : Изд. АН Укр.ССР, 1966. 186 с.
34. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармацевтике и медицине. Киев : Наук. думка, 1969. 238 с.

35. Урбаниязов С.К., Абдимуталип Н.А. Широкие спектры применения глауконитов и их роль в современном обществе. *Исследования в области естественных наук*. 2012. № 5. URL: <http://science.snauka.ru/2012/05/359>
36. Николаева И.В., Архипенко Д.К. Минералогия и геохимия глауконита. Новосибирск : Наука, Сибирское отд-ние, 1981. 111 с.
37. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. та ін. Колоїдно-хімічні та лікувальні властивості нанорозмірних систем глинистих мінералів. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2004. Т. 2., № 3. С. 1069-1074.
38. Сухарев И.Ю., Черногорова А.Е., Кувыкина Е.А. Особенности структуры и сорбционно-обменные свойства глауконита Багарякского месторождения. *Известия Челябинского научного центра УрО РАН*. 1999. № 3. С. 64-69.
39. Мальцева Л.Ф. Фармакологическое обоснование применения глауконита при диспепсии у телят: автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. вет. Наук : 16.00.04. Троицк, 2001. 137 с.
40. Хребтова О.М., Моисеева Е.М. Микробиологические исследования глауконита Пальмникенского месторождения для потенциального применения в медицинской практике. *Актуальные проблемы современной науки*. 2012. Т. 1, № 3. С. 54-56.
41. Haydel Shelley E., Christine Remenih M., Lynda William B. Broad-spectrum in vitro antibacterial activities of clay minerals against antibiotic-susceptible and antibiotic-resistant bacterial pathogens. *J. Antimicrob. Chemother.* 2008. V. 61, No. 2. P. 353-361.
42. Голохваст К.С., Паничев А.М., Сергиевич А.А. и др. Экологические особенности взаимодействия микроорганизмов и минерально-кристаллического фактора среды. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2010. Т. 12, № 1 (5). С. 1217-1220.
43. Williams L.B., Haydel S.E. Evaluation of the medicinal use of clay minerals as antibacterial agents. *Int Geol Rev.* 2010. V. 52, No. 7/8. P. 745-770.

44. Голохваст К.С., Паничев А.М., Гульков А.Н. и др. Токсикологические и антимикробные свойства минеральных наночастиц. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2009. Т. 11, № 5 (2). С. 448—451.
45. Williams, L.B., Metge D.W., Eberl D.D., Harvey R.W., Turner A.G., Prapaipong P., Poret-Peterson A.T. What makes a natural clay antibacterial. *Environmental Science & Technology*. 2011. V. 45, No. 8. P. 3768-3773.
46. Стеценко Г.И. Глина или озокерит? (Краткая характеристика и лечебное применение). Сообщение 3 : Озокеритотерапия и глинолечение заболеваний печени и желчных путей. *Медицина гідрологія та реабілітація*. 2005. Т. 3, № 4. С. 82-93.
47. Нікіпелова О.М., Солодова Л.Б. Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. Ч. 1. Фізико-хімічні дослідження. Одеса : Укр. видавн. спілка ім. Юрія Липи, 2008. 100 с.
48. Ніколенко С.І., Глуховська С.М., Ковальова І.П. Посібник з методів контролю лікувальних грязей (пелоїдів), ропи та препаратів на їх основі. Ч. 2 Мікробіологічні дослідження. Одеса : Евен, 2010. 86 с.
49. Ніколенко С.І., Глуховська С.М., Хмелевська О.М., Петровська В.В. Посібник з методів контролю природних мінеральних вод, штучно мінералізованих вод, напоїв на їх основі та преформованих засобів. Ч. 2. Мікробіологічні дослідження. Київ : Кім, 2011. 51 с.
50. Методичні рекомендації з методів досліджень біологічної дії природних лікувальних ресурсів та преформованих лікувальних засобів: мінеральні природні лікувально-столові та лікувальні води, напої на їхній основі; штучно-мінералізовані води; пелоїди, розсоли, глини, воски та препарати на їхній основі / за ред. Золотарьова Т.А., Насібуллін Б.А., Алексеєнко Н.О., Павлова О.С., Олешко О.Я. Київ : Укр.НДІ МР та К., 2009. 118 с.
51. Благитко Е.М., Бугайченко Н.В., Ильина В.Н., Шорина Г.Н. Микробиологическая характеристика раневого инфекционного процесса при использовании ионообменных сорбентов. *Хирургия. Журнал им. Н.И. Пирогова*. 2003. № 11. С. 33-36.

52. Ковзун І.Г., Панько А.В., Яцьків Є.В. та ін. Застосування нанорозмірних систем глинистих мінералів у комплексному лікуванні хворих на гемофілію. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2008. Т. 6., № 2. С. 613-623.
53. 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. V. 1, No. 2. 02NNBM16 (3pp).  
<http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2012/paper/view/571>.
54. П. А. Ребиндер. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Москва : Наука, 1971. 368 с.
55. Wang Yu, Wu X., Yang W., Zhai Y., Xie B., Yang M. Aggregate of nanoparticles: rheological and mechanical properties. *Nanoscale Research Letters*. 2011. No. 6. P 114-119. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-114>
56. Kanai H., Navarrete R.C., Macosko C.W., Scriven L.E. Fragile networks and rheology of concentrated suspensions. *Rheol Acta*. 1992, No. 31. P. 333-344.
57. Yziquel F., Carreau P.J., Tanguy P.A. Non-linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. *Rheol Acta*. 1999. No. 38. P. 14-25.
58. Guo J.J., Lewis J.A. Aggregation effects on the compressive flow properties and drying behavior of colloidal silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. No. 82. P. 2345-2358.
59. Nielsen L.E., Landel R.F. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York : Dekker, 1994.
60. Bremera L.G.B., Bijsterboscha B.H., Walstrab P., van Vliet T. Formation, properties and fractal structure of particle gels. *Adv Colloid Interface Sci*. 1993. No. 46. P. 117-128.
61. Friedlander S.K. Polymer-like behavior of inorganic nanoparticle chain aggregates. *J Nanopart Res*. 1999. No. 1. P. 9-15.
62. Ogawa K., Vogt T., Ullmann M., Johnson S., Friedlander S.K. Elastic properties of nanoparticle chain aggregates of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> generated by laser ablation. *J Appl Phys*. 2000. No. 87. P. 63-73.

63. Suh Y.J., Ullmann M., Friedlander S.K., Park K.Y. Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates (NCA): Effects of substrate on NCA stretching and first observations by a high-speed camera. *J Phys Chem B*. 2001. No. 105. P. 11796-11799.
64. Suh Y.J., Friedlander S.K. Origins of the elastic behavior of nanoparticle chain aggregates: Measurements using nanostructure manipulation device. *J Appl Phys*. 2003. V. 93, No. 6. P. 3515-3523.
65. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? *Macromolecules*. 2007. V. 40, No. 24. P. 8501-8517.
66. Friedlander S.K., Jang H.D., Ryu K.H. Elastic behavior of nanoparticle chain aggregates. *Appl Phys Lett*. 1998. V. 72. P. 173-175.
67. Bandyopadhyaya R., Rong W.Z., Friedlander S.K. Dynamics of chain aggregates of carbon nanoparticles in isolation and in polymer films: Implications for nanocomposite materials. *Chem Mater*. 2004. No. 16. P. 3147-3154.
68. Rong W.Z., Pelling A.E., Ryan A., Gimzewski J.K., Friedlander S.K. Complementary TEM and AFM force spectroscopy to characterize the nanomechanical properties of nanoparticle chain aggregates. *Nano Lett*. 2004. No. 4. P. 2287-2292.
69. Dalis A., Friedlander S.K. Molecular dynamics simulations of the straining of nanoparticle chain aggregates: the case of copper. *Nanotechnology*. 2005. No. 16. S626- S631.
70. Rong W.Z., Ding W.Q., Madler L., Ruoff R.S., Friedlander S.K. Mechanical properties of nanoparticle chain aggregates by combined AFM and SEM: Isolated aggregates and networks. *Nano Lett*. 2006. No. 6. P. 2646-2655.
71. Zhou S.X., Wu L.M., Sun J., Shen W.D. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Prog Org Coat*. 2002. No. 45. P. 33-42.
72. Carteret C. Mid- and near-Infrared study of hydroxyl groups at a silica surface: H-bond effect. *J Phys Chem C*. 2009. No. 113. P. 13300-13308.
73. Mitra S., Chattopadhyay S., Bhowmick A.K. Influence of Nanogels on Mechanical, Dynamic Mechanical, and Thermal Properties of Elastomers. *Nanoscale Res Lett*. 2009. No. 4. P. 420-430.

74. Elias L., Fenouillot F., Majeste J.C., Alcouffe P., Cassagnau P. Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension. *Polymer*. 2008. No. 49. P. 4378-4385.
75. Ma X.K., Lee N.H., Oh H.J., Hwang J.S., Kim S.J. Preparation and Characterization of Silica/Polyamide-imide Nanocomposite Thin Films. *Nanoscale Res Lett*. 2010. No. 5. P. 1846-1851.
76. Li X.Q., Zhang L., Mu J., Qiu J.L. Fabrication and Properties of Porphyrin Nano-and Micro-particles with Novel Morphology. *Nanoscale Res Lett*. 2008. No. 3. P. 169-178.
77. Santamaria-Holek I., Mendoza C.I. The rheology of concentrated suspensions of arbitrarily-shaped particles. *J Colloid Interf Sci*. 2010. No. 346. P. 118-126.
78. Morris J.F. A review of microstructure in concentrated suspensions and its implications for rheology and bulk flow. *Rheol Acta*. 2009. No. 48. P. 909-923.
79. Aoki Y., Hatano A., Watanabe H. Rheology of carbon black suspensions. I. Three types of viscoelastic behavior. *Rheol Acta*. 2003. No. 42. P. 209-216.
80. Shih W.Y., Shih W.H., Aksay I.A. Elastic and yield behavior of strongly flocculated colloids. *J Am Ceram Soc*. 1999. No. 82. P. 616-624.
81. Sonmez H., Tuncay E., Gokceoglu C. Models to predict the uniaxial compressive strength and the modulus of elasticity for Ankara Agglomerate. *Int J Rock Mech Min*. 2004. No. 41. P. 717-729.
82. Chin B.D., Winter H.H. Field-induced gelation, yield stress, and fragility of an electro-rheological suspension. *Rheol Acta*. 2002. No. 41. P. 265-275.
83. Du F.M., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*. 2004. No. 37. P. 9048-9055.
84. Allain C., Cloitre M., Wafra M. Aggregation and sedimentation in colloidal suspensions. *Phys Rev Lett*. 1995. No. 74. P. 1478-1481.
85. Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. New York : Wiley, 1980. 672 p.



86. Kota A.K., Cipriano B.H., Duesterberg M.K., Gershon A.L., Powell D., Raghavan S.R., Bruck H.A. Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites. *Macromolecules*. 2007. No. 40. P. 7400-7406.
87. Broide M.L., Cohen R.J. Experimental evidence of dynamic scaling in colloidal aggregation. *Phys Rev Lett*. 1990. No. 64. P. 2026-2029.
88. Ковзун И.Г., Проценко И.Т., Перцов Н.В. Роль химических и физико-химических процессов при получении и формировании свойств щелочных силикатных суспензий. *Коллоидный журнал*. 2001. Т. 63, № 2. С.214-219.
89. Panko A.V., Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Tsyganovich E.A., Olejnik V.A., Nikipelova E.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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7_57)
90. Huang P. M., Bollag J.-M., Senesi N. Interactions between soil particles and microorganisms: impact on the Terrestrial Ecosystem. Chichester : Wiley, 2002. 566 p.
91. Lovley D. R., Holmes D. E., Nevin K. P. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. *Adv. Microb. Physiol.* 2004. V. 49. P. 219–286.
92. Berthelin J., Ona-Nguema G., Stemmler S. et al. Bioreduction of ferric species and biogenesis of green rusts in soils. *Comptes Rendus Géoscience*. 2006. V. 338. P. 447-455.
93. Arnold R. G., Hoffmann M. R., DiChristina T. J., Picardal F. W. Regulation of Dissimilatory Fe(III) Reduction Activity in *Shewanella putrefaciens*. *Appl. Env. Microbiol.* 1990. V. 56, No. 9. P. 2811-2817.
94. Ona-Nguema G., Carteret C., Benali O. et al. Competitive formation of hydroxycarbonate green rust I vs hydroxysulphate green rust II in *Shewanella putrefaciens* cultures. *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 79-90.
95. Waseda Y., Suzuki Sh. Characterization of corrosion products on steel surfaces. Springer, 2006. 297 p.

96. Glasauer S., Weidler P. G., Langley S., Beveridge T. J. Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 1277-1288.
97. Zachara J. M., Kukkadapu R. K., Fredrickson J. K. et al. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB). *Geomicrobiol. J.* 2002. V. 19. P. 179–207.
98. Dubiel M., Hsu C. H., Chien C. C. et al. Microbial Iron Respiration Can Protect Steel from Corrosion. *Appl. Env. Microbiol.* 2002. V. 68. P. 1440–1445.
99. Refait Ph., Memet J.-B., Bon C. et al. Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel. *Corros. Sci.* 2003. V. 45, No. 4. P. 833–845.
100. Duan J., Wu S., Zhang X. et al. Corrosion of carbon steel influenced by anaerobic biofilm in natural seawater. *Electrochim. Acta*. 2008. V. 54, N 1. P. 22–28.
101. Refait Ph., Drissi S. H., Pytkiewicz J., Genin J.-M. R. The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corros. Sci.* 1997. V. 39, No. 9. P. 1699–1710.
102. Refait P., Abdelmoula M., Genin J.-M. R. Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corros. Sci.* 1998. V. 40. P. 1547-1560.
103. Asfaw Zegeye, Georges Ona-Nguema, Cédric Carteret, Lucie Huguet, Mustapha Abdelmoula, Frédéric Jorand. Formation of Hydroxysulphate Green Rust 2 as a Single Iron(II-III) Mineral in Microbial Culture. *Geomicrobiology Journal*. 2005. No. 22. P. 389-399. 10.1080/01490450500248960.
104. Refait P., Abdelmoula M., Genin J.-M. R., Sabot R. Green rust in electrochemical and microbially influenced corrosion of steel. *C. R. Geosci.* 2006. V. 338. P. 476-487.
105. 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. С. 587-594.

106. Oleinik V.A., Panko A.V., Kovzun I.G., Ilyashov M.A., Protsenko I.T. Nanochemical Processes In Solid-Phase Reduction Of Ferrioxide-Silicate Materials. *Nanomaterials: Application and Properties*. 2013. V.2, No.3. 03AET10 (3pp).
107. Олейник В.А., Аблец Е.В., Панько А.В., Ковзун И.Г., Проценко И.Т. Влияние наноструктур на процессы твердофазного восстановления и очистки залізооксидно-силикатних матеріалів. *Металлофізика і новітні технології*. 2014. Т. 36, № 6. С. 779-792.
108. Panko A.V., Ablets E.V., Kovzun I.G., Ilyashov I.A. Wasteless SolidPhase Method for Conversion of Iron Ores Contaminated with Silicon and Phosphorus Compounds. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2014. V. 8, No. 1. P. 35-37.
109. Ульберг З.Р., Подольська В.І. Біотехнології в золотодобувній промисловості. *Вісник НАН України*. 2011. № 3. С. 18-29.
110. Fortin D., Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. *Earth-Sci. Rev.* 2005. V. 72. P. 1–19.
111. Emerson D., Moyer C. L. Isolation and characterization of novel iron-oxidizing bacteria that grow at circumneutral pH. *Appl. Env. Microbiol.* 1997. V. 63. P. 4784–4792.
112. Edwards K. J., Bach W. W., McCollom T. M., Rogers D. R. Neutrophilic iron-oxidizing bacteria in the ocean: their habitats, diversity, and roles in mineral deposition, rock alteration, and biomass production in the deep-sea. *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 393–404.
113. Little B., Wagner P., Hart K. et al. The role of biomineralization in microbiologically influenced corrosion. *Biodegradation*. 1998. V. 9. P. 1–10.
114. Sobolev D., Roden E. E. Characterization of a neutrophilic, chemolithoautotrophic Fe(II)-h-proteobacterium from fresh-water wetland sediments. *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 1–10.
115. Roden E. E., Sobolev D., Glazer B., Luther G. W. Potential for microscale bacterial Fe redox cycling at the aerobic-anaerobic interface. *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 379–391.

116. Antony H., Peulon S., Legrand L., Chausse A. Electrochemical synthesis of lepidocrocite thin films on gold substrate EQCM, IRRAS, SEM and XRD study. *Electrochem. Acta*. 2004. V. 50. P. 1015–1021.
117. Cornell R. M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. 2<sup>th</sup> ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. 703 p.
118. Legrand L., Mazerolles L., Chausse A. The oxidation of carbonate green rust into ferric phases: solid-state reaction or transformation via solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. V. 68, No. 17. P. 3497–3507.
119. Jambor J. L., Dutrizac J. E. The occurrence and constitution of natural and synthetic ferrihydrite, a widespread iron oxyhydroxide. *Chem. Rev.* 1998. V. 98, No. 7. P. 2549–2585.
120. Bollag J. Interactions of Soil Components and Microorganisms and their Effects on Soil Remediation. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* 2008 V. 8, No. special. P. 28-32.
121. Grassian V. H. Environmental catalysis. New York : Taylor & Francis Group, 2005. 701 p.
122. Deng Y., Stumm W. Reactivity of aquatic iron(III) oxyhydroxides simplifications for redox cycling of iron in natural waters. *Appl. Geochem.* 1994. V. 9. P. 3–36.
123. Jolivet J.-P. Metal Oxide Nanostructures Chemistry: Synthesis from Aqueous Solutions Synthesis from Aqueous Solutions. New York : Oxford University Press, 2019. 416 p. DOI 10.1093/oso/9780190928117.001.0001.
124. Zegeye A., Ona-Nguema G., Carteret C., Huguet, L., Abdelmoula M., Jourand F. Formation of hydroxysulphate green rust 2 as a single iron(II-III) mineral in microbial culture. *Geomicrobiology Journal*. 2005.V. 22, p.289-399.
125. Esther J., Pattanaik A., Pradhan N., Sukla L.B. Applications of Dissimilatory Iron Reducing Bacteria (DIRB) for recovery of Ni and Co from low-grade lateritic nickel ore. *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 30. P. 351-354.  
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.167>
126. Kooli W.M., Comensoli L., Maillard J. et al. Bacterial iron reduction and biogenic mineral formation for the stabilization of corroded iron objects. *Sci Rep.* 2018. No. 8. P. 764-775. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-19020-3>

127. Ruby C., Aissa R., Gehin A. et al. Green rust synthesis by coprecipitation of FeII-FeIII ions and mass-balance diagrams. *Compt. Rend. Geosci.* 2006. V. 338, No. 6–7. P. 420–432.
128. Refait P., Duboscq J., Aggoun K., Sabot R., Jeannin M. Influence of Mg<sup>2+</sup> Ions on the Formation of Green Rust Compounds in Simulated Marine Environments. *Corros. Mater. Degrad.* 2021. No. 2. P. 46-60. <https://doi.org/10.3390/cmd2010003>
129. Salgar-Chaparro S.J., Darwin A., Kaksonen A.H. et al. Carbon steel corrosion by bacteria from failed seal rings at an offshore facility. *Sci Rep.* 2020. No. 10. P. 12287. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69292-5>
130. Refait Ph., Drissi S. H., Pytkiewicz J., Genin J.-M. R The anionic species competition in iron aqueous corrosion: Role of various green rust compounds. *Corros. Sci.* 1997. V. 39, No. 9. P. 1699–1710.
131. Cornell R. M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses. 2nd, completely rev. and extended ed. Weinheim : Wiley-VCH, 2003. 573 p.
132. Kip N., van Veen J. The dual role of microbes in corrosion. *ISME J.* 2015. No. 9. P. 542–551. <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169>
133. Shiqiang C., Hao D., Guangzhou L., Dun Z. Corrosion of Q235 Carbon Steel in Seawater Containing *Mariprofundus ferrooxydans* and *Thalassospira* sp. *Frontiers in Microbiology.* 2019. V. 10. P. 936. DOI: 10.3389/fmicb.2019.00936
134. Smith M., Bardiau M., Brennan R. et al. Accelerated low water corrosion: the microbial sulfur cycle in microcosm. *npj Mater. Degrad.* 2019. No. 3. P. 37-48. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0099-9>
135. Абдрахманов А. Р., Брудасов Ю. А., Абдрахманов Р. А. Влияние лечебной грязи на жизнеспособность и персистентные свойства бактерий. *Журнал микробиол., эпидемиол. и иммунобиол.* 1977. №4. С. 89-92.
136. Агапов А.И., Аввакумова Н.П., Коршикова Т.В. Пелоидопрепараты как средство повышения эффективности пелоидотерапии. *Вопр. курортологии, физиотерапии и лечеб. физкультуры.* 1998. №4. С. 43–45.

137. Nozdrenko D.M., Zavadovskyi D.O., Matvienko T.Y., et al. C<sub>60</sub>Fullerene as Promising Therapeutic Agent for the Prevention and Correction of Skeletal Muscle Functioning at Ischemic Injury. *Nanoscale Research Letters*. 2017. No. 12. P. 115. doi:10.1186/s11671-017-1876-4.
138. Kurantowicz N., Strojny B., Sawosz E., Jaworski S., Kutwin M., Grodzik M., Wierzbicki M., Lipińska L., Mitura K.A., Chwalibog A. Biodistribution of a High Dose of Diamond, Graphite, and Graphene Oxide Nanoparticles After Multiple Intraperitoneal Injections in Rats. *Nanoscale research letters*. 2015. V. 10, No. 1. P. 398-412. doi: 10.1186/s11671-015-1107-9.
139. Lin Z., Ma L., X Z.G., Zhang H., Lin B. A comparative study of lung toxicity in rats induced by three types of nanomaterials. *Nanoscale Res Lett*. V. 8, No. 1. P. 521-532. doi: 10.1186/1556-276X-8-521.
140. Lin B., Zhang H., Lin Z. et al. Studies of single-walled carbon nanotubes-induced hepatotoxicity by NMR-based metabonomics of rat blood plasma and liver extracts. *Nanoscale Res Lett*. 2013. No. 8. P. 236-247. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-236>
141. Urbańska K., Pajak B., Orzechowski A., Sokołowska J., Grodzik M., Sawosz E., Szmidt M., Sysa P. The effect of silver nanoparticles (AgNPs) on proliferation and apoptosis of in ovo cultured glioblastoma multiforme (GBM) cells. *Nanoscale Res Lett*. 2015. No. 10. P. 98-109. doi: 10.1186/s11671-015-0823-5.
142. Dong L., Witkowski C.M., Craig M.M., Greenwade M.M., Joseph K.L. Cytotoxicity Effects of Different Surfactant Molecules Conjugated to Carbon Nanotubes on Human Astrocytoma Cells. *Nanoscale Research Letters*. 2009 V. 4, No. 12. P. 1517-1523. doi:10.1007/s11671-009-9429-0.
143. Isoda K, Nagata R, Hasegawa T, et al. Hepatotoxicity and Drug/Chemical Interaction Toxicity of Nanoclay Particles in Mice. *Nanoscale Research Letters*. 2017. No. 12. P. 199-205. doi:10.1186/s11671-017-1956-5.
144. Адилов В.Б., Дубовский А.В., Зотова В.И., Петрова Н.Г., Требухов Я.А.  
Требования к экологическому состоянию месторождений минеральных вод и

- лечебных грязей. *Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры*. 1996. № 6. С.38-44.
145. Бахман В.И., Овсянникова К.А., Вадковская А.Д. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов). Москва : Центр. ин-т курортологии и физиотерапии, 1965. 141 с.
146. Білянський Ф. М. Роль мікроорганізмів в утворенні ферментів в лікувальних грязях. Повідомлення 1 . Мікроорганізми та каталаза мулу Куяльницького лиману. *Мікробіологічний Ж.* 1956. Т. 18., Вип. 2. С. 26-29.
147. Вайсфельд Д.Н., Голуб Т.Д. Лечебное применение грязей. Киев : Здоровье, 1980. 144 с.
148. Волкова О. Ю. Микробиология и антибактериальные свойства различных горизонтов донных отложений. *Тамбуканское озеро и его лечебная грязь.* / под ред. А. А. Лозинского и к. геол.-мин. Н. И.Я. Пантелеева. Ставрополь : Ставропольское книжн. изд-во, 1954. С. 99-113.
149. Шустов Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и их лечебное применение. Томск : Изд-во ТПУ, 1996. 181 с.
150. Шустов Л.П. Экстракты иловой сульфидной грязи и обоснование их применения в клинической практике. *Вопр. курортологии, физиотерапии и лечеб. физкультуры*. 1999. № 6. С. 35–37.
151. Говорин И.А. Автохтонные бактерии в экосистеме «Морская среда — гидробионты – донные отложения». *Гидробиологический журнал*. 2007. Т.43, № 2. С. 50-62.
152. Деменева Л. А. Сезонная динамика численности гетеротрофных микроорганизмов в лечебных илах залива Илового Японского моря. *Вопр. курортол., физитер. и леч. физ-ры*. 1982. №6. С. 63-64.
153. Dartevelle Z., Veorhaegen J. L 'etang de Virelles bacteriologie des sediments. *Bull. Inst.roy.sci.natur.Belg.Biol.* 1981. V. 53. P. 13–290.
154. Дяченко Ю. В., Литвиненко А. Г., Карнаушенко В.А. К истории ранних микробиологических исследований лиманной грязи одесскими учеными. *Грязи и их лечебное применение.*– Киев : Укр. респ. конф., 1969. С. 53-56.

155. Зименко Т. Г., Самсонова А. С., Мисник А. Г., Гаврилкина Н. В., Филипшанова Л. И. Микробные ценозы торфяных почв и их функционирование. Минск : Наука и техника, 1983. 183 с.
156. Израэль Ю. А., Цыбань А.В. Антропогенная экология океана. Ленинград : Гидрометеиздат, 1989. 528 с.
157. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. Изучение минерального, химического состава, структурно-сорбционных свойств донных осадков как основных компонентов энтеросорбентов и аппликационных материалов. *ЖЛХ*. 2007. Т.81, № 3. С.381–387.
158. Казьмин В.Д. Грязелечение. Ростов-на-Дону : Феникс, 2001. 285 с.
159. Килина Е. С., Тронова Т. М., Клопотова Н. Г. Биологическая активность лечебных сапропелевых грязей Сибири. *Вопр. курортол., физиотерапии и ЛФК*. 1997. № 2. С. 23-25.
160. Кузнецов С. И. Микробиология пелоидов. *Курортные ресурсы СССР*. Москва : Медгиз, 1956. С. 475-491.
161. Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в образовании сапропелевых отложений. *Микробиология*. 1951. Т. 20, №3. С. 245-255.
162. Курортні ресурси України / під ред. М.В. Лободи; Укрпрофоздоровниця. Київ : Тамед, 1999. 341 с.
163. Лаптева Л. А. Влияние условий эксплуатации лечебных пелоидов на сроки их регенерации. Вопросы изучения лечебных минеральных вод, пелоидов и климата. Москва : Тр. ЦНИИКиФ. 1984. С.116-127.
164. Насібуллін Б. А., Гуща С. Г., Нікіпелова О. М., Ніколенко С. І., Тихохід Л. В., Олешко О. Я., Бахолдіна О. І. Патолофізіологічні механізми біологічної активності кольорових глин. Харків : Золоті сторінки, 2017. 126 с. ISBN 978-966-400-418-0
165. Лимитовская В. И., Кузнецова В. А. Микробиологическая характеристика лечебных пелоидов Славянских озер Украинской ССР (озера Репное и Слепное). *Вопросы изучения лечебных минеральных вод, пелоидов и климата*. Москва : Тр. ЦНИИКиФ. 1975. Т. 30. С.161-166.



166. Малкова С. Б., Лимитовская В.И. Санитарная и микробиологическая характеристика лечебной грязи озера Соленого курорта Усть-Кут и установление сроков ее самоочищения и регенерации. *Вопросы изучения лечебных минеральных вод, грязей и климата*. 1974. Т. 29. С. 119–127.
167. Маньшина Н.В. Курортология для всех. Москва : Вече, 2007. 592 с.
168. Яроцкий Л.А. Месторождения пелоидов и условия их формирования. Многотомное руководство «Основы курортологии». том 1. *Курортные ресурсы СССР* / под. ред. В. А. Александрова. Москва : Медгиз, 1956. С.379 –394.
169. Методичні рекомендації по проведенню моніторингу природних курортних ресурсів (мінеральних вод і лікувальних грязей) / под ред. О. М. Нікіпелова, Г. Г. Булітко, С. І. Ніколенко та ін. Одеса : Укрпрофоздоровниця, 1996. 12 с.
170. Мурзаков Б. Г. Роль микроорганизмов в формировании гумусовых веществ. *Успехи микробиологии*. Москва : Наука, 1972. С. 208-223.
171. Николенко С.И., Ярмолинец В.Ю., Померанц М.Л. Приоритетная роль микробиологических методов в оценке качественного состояния пелоидов. *Международный симпозиум УССР-Венгрия «Актуальные вопросы пелоидобальнеотерапии»*, 1990 год : 24-25 октября 1990 г. Одесса : 1990. – С. 21-23.
172. Николенко С.И. Бактериальное население пелоидов Куяльницкого лимана. *Курортология и физиотерапия. Респ. межвед. сб.* Киев : Здоров'я, 1982. Вып. 15. С. 13–16.
173. Ніколенко С.І., Осіпчук Л.О. Місце мікробіологічних досліджень у комплексній оцінці пелоїдів. *Укр. бальнеолог. Ж.* 2004. № 3, 4. С. 17–19.
174. Ніколенко С.І., Глуховська С. М., Ковальова І. П. Посібник з методів контролю лікувальних грязей, ропи та препаратів на їх основі. Ч. 2. Мікробіологічні дослідження. Одеса : Спеціалізоване видавництво «ЮНЕСКО-СОЦІО», 2002. 72 с.
175. Новожилова М. И., Фролова Л.Ф. Микрофлора лечебных грязей Казахстана. Алма-Ата : Наука, 1975. 180 с.

176. Саратиков А.С., Буркова В.Н., Венгеровский А.И., Кураколова Е.А. Новые гепатопротекторные и противовоспалительные препараты пелоидов. Томск: изд-во Томского университета, 2005. 12 с.
177. Колесникова А.А. Плисова, Л.А., Никипелова Е.М. и др. О возможности повторного использования лечебной грязи озера Гопри. *Курортология и физиотерапия. Респ. межвед. сб.* Киев: Здоровье, 1989. Вып. 22. С. 14–16.
178. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. Получение и свойства комбинированных сорбентов на основе модифицированного угля и глубоководных пелоидных систем. *Эфферентная терапия.* 2007. Т.13, № 4. С. 13–20.
179. Рубенчик Л.И. Микроорганизмы и микробиальные процессы в соляных водоемах Украины. Киев : Акад. наук УССР, 1948. 118 с.
180. Степанова Э.Ф, Карагулов Х.Г., Хаджиева З.Д., Крикова А.В. Перспективы использования пелоидов Тамбуканского озера и некоторых фитокомпозиций в санаторно-курортной практике. *Фундаментальные исследования.* 2005. № 10. С. 35-45.
181. Ступникова Н.А., Мурадов С.В. Физико-химические и микробиологические исследования лечебной грязи месторождения Озеро Утиное Камчатской области. *Вестник ДВО РАН.* 2005. № 3. С. 76–82.
182. Требухов Я.А. Лечебные грязи и минеральные водоемы // Курортология и физиотерапия (руководство): в 2 томах. Т.1 / под ред. В.М. Боголюбова. Москва : Медицина, 1985. С. 128-139.
183. Karato S. Deformation of Earth Materials. Cambridge University Press, 2008. 463 p.
184. Hart E. W. A phenomenological theory for plastic deformation of polycrystalline metals. *Acta Metallurgica.* 1970. No. 18, P. 599–610.
185. Paterson M. S. and Wong T.-F. Experimental Rock Deformation – The Brittle Field. Berlin : Springer, 2005. 348 p.
186. Scholz C. H. The Mechanics of Earthquake and Faulting. Cambridge : Cambridge University Press, 2002. 504 p.
187. Chung D. H. Birch's law: why is it so good? *Science.* 1972. No. 177. P. 261–263.

188. Shankland T. J. Elastic properties, chemical composition, and crystal structures of minerals. *Geophysical Survey*. 1977. No. 3. P. 69–100.
189. Tosi M. P. Cohesion of ionic solids in the Born model. *Solid State Physics*. 1964. No. 16. P. 1–120.
190. Speziale S., Jiang F., and Duffy T. S. Compositional dependence of the elastic wave velocities of mantle minerals: implications for seismic properties of mantle rocks. *Earth's Deep Mantle: Structure, Composition, and Evolution* / ed. R. D. v. d. Hilst, J. D. Bass, J. Matas, and J. Trampert). Washington : American Geophysical Union, 2005. V. 160. P. 301–320.
191. Karato S. and Karki B. B. Origin of lateral heterogeneity of seismic wave velocities and density in Earth's deep mantle. *Journal of Geophysical Research*. 2001. No. 106, P. 21771–21783.
192. Steinle-Neumann G., Stixrude L., Cohen R. E., and Gulseren O. Elasticity of iron at the temperature of the Earth's inner core. *Nature*. 2001. No. 413. P. 57–60.
193. Karki B. B., Stixrude L., Clark S. J., *et al.* Structure and elasticity of MgO at high pressure. *American Mineralogist*. 1997. No. 82. P. 635–639.
194. Liebermann R. C. Elasticity of minerals at high pressure and temperature. *High Pressure Research in Geosciences* / ed. W. Schreyer. Stuttgart : Schweizerbart'sche, 1982. P. 1–14.
195. Liebermann R. C. and Ringwood A. E. Birch's law and polymorphic phase transformations. *Journal of Geophysical Research*. 1973. No. 78. P. 6926–6932.
196. Davies G. F. Elasticity, crystal structure and phase transitions. *Earth and Planetary Science Letters*. 1974. No. 22. P. 339–346.
197. Karato S. Plasticity-crystal structure systematics in dense oxides and its implications for creep strength of the Earth's deep interior: a preliminary result. *Physics of Earth and Planetary Interiors*. 1989. No. 55. P. 234–240.
198. Born M. On the stability of crystal lattice. *Proceedings of Cambridge Philosophical Society*. 1940. No. 36. P. 160–165.
199. Born M. and Huang K. *Dynamical Theory of Crystal Lattice*. Oxford : Clarendon Press, 1954.

200. Landau L. D., Lifshitz E. M. *Statistical Physics*. Oxford : Pergamon Press, 1964.
201. Carpenter M. A. Elastic properties of minerals and the influence of phase transitions. *American Mineralogist*. 2006. No. 91. P. 229–246.
202. Ghose S. Lattice dynamics, phase transitions and soft modes. *Microscopic to Macroscopic* / ed. S. W. Kiefer and A. Navrotsky. Boston : Mineralogical Society of America, 1985. P. 127–163.
203. Andrault D., Fiquet G., Guyot F., Hanfland M. Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*. 1998. V. 282. P. 720–724.
204. Shieh S. R., Duffy T. S., Li B. Strength and elasticity of SiO<sub>2</sub> across the stishovite–CaCl<sub>2</sub>-type phase boundary. *Physical Review Letters*. 2002. V. 89, No. 25. P.255507. DOI: 10.1103/PhysRevLett. 89.255507.
205. Boysen H., Dorner B., Frey F. A., and Grimm H. Dynamic structure determination of two interacting modes at the M-point in a- and b-quartz by inelastic neutron scattering. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1980. No. 13. P. 6127–6146.
206. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. New York : John Wiley & Sons, 1986. 704 p.
207. Chaklader A. C. D. Deformation of quartz crystals at the transformation temperature. *Nature*. 1963. V. 197. P. 791–792.
208. Schmidt C., Bruhn D., Wirth R. Experimental evidence of transformation plasticity in silicates: minimum of creep strength in quartz. *Earth and Planetary Science Letters*. 2003. V. 205. P. 273–280.
209. White S. H., Knipe R. J. Transformation- and reaction-induced ductility in rocks. *Journal of the Geological Society of London*. 1978. V. 135. P. 513–516.
210. Blum W., Eisenlohr P., Breutinger F. Understanding creep – A review. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2002. V. 33. P. 291–303.
211. Gilman J. J. Hardness test: a mechanical microprobe. *Science of Hardness Testing* / ed. J. H. Westbrook and Conrad. Ohio : American Society for Metals, 1985. P. 51–74.

212. Evans B., Goetze C. Temperature variation of hardness of olivine and its implication for polycrystalline yield stress. *Journal of Geophysical Research*, 1979. V. 84. P. 5505–5524.
213. Brookes C. A., O'Neill J. B., Redfern B. A. W. Anisotropy in the hardness of single crystals. *Proceedings of the Royal Society of London A*. 1971. V. 322. P. 73–88.
214. Karato S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*. 1990. V. 347. P. 272–273.
215. Бабак В. Г., Соколов В. Н. Влияние физико-химических факторов на контактные взаимодействия между частицами каолинита в растворах электролитов. *Коллоидный журнал*. 1986. Т. 18, № 2. С. 218–225.
216. Прокопенко В.А., Перцов Н.В., Шилов В.Н., Дульнева Т.Ю. Агрегативная устойчивость минеральных дисперсных систем при высоких концентрациях электролитов. *Коллоид. журн.* 1994. Т. 56, № 6. С. 820-823.
217. Прокопенко В.А., Перцов Н. В., Дульнева Т. Ю. Количественная оценка устойчивости концентрированных дисперсных систем. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Киев : Наукова думка, 1991. Вып. 22. С. 55-58.
218. Bagusat F. et al. Optical detection of shear induced structure changes in concentrated suspensions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2003. Т. 215, № 1–3. С. 131–136.
219. Penner D., Lagaly G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions. *Applied Clay Science*. 2001. V. 19, No. 1–6. P. 131–142.
220. Урьев Н. Б., Чой С. В. О двух типах кривых течения структурированных дисперсных систем. *Коллоид. журн.* 1993. Т. 55, № 3. С. 183–190.
221. Хилько С.Л., Титов Е.В., Федосеева А.А., Петренко А.Г., Федосеев Р.А. О возможности применения двух моделей эффекта сверханомалии вязкости для анализа кривых течения структурированных дисперсных систем. *Коллоидн. журн.* 2006. Т. 68, №1. С. 114-122.
222. Урьев Н. Б. Текучесть и растекание структурированных дисперсных систем. *Коллоидн. журн.* 2006. Т. 68, № 4. С. 539-549.

223. Урьев Н. Б., Кучин И. В. Моделирование динамического состояния дисперсных систем. *Усп. хим.* 2006. V. 75, No. 1. P. 36–63.
224. Калинин Э. В., Панасьян Л. Л., Зеркаль О. В. Изменение напряженно-деформированного состояния массивов горных пород при прохождении сейсмических волн. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология.* 2004. № 3. С. 265–272.
225. Храмченков М. Г. Механика и процессы переноса в глинистых породах. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология.* 2004. N 5. С. 458-465.
226. Кутепова Н. А. Закономерности оползневых процессов на подрабатываемых склонах. *Геоэкология.* 2005. № 5. С. 431-441.
227. Головных Н. В., Бычинский В. А., Евсеев Н. В. Физико-химические процессы взаимодействия дренажных растворов и твердых фаз при складировании шламов. *Экология промышленного производства.* 2001. № 2. С. 26-32.
228. Антоненко Л.К., Зотеев В.Г., Морозов М.Г. Наземные хвосто-хранилища каскадного типа как реальные источники техногенных катастроф. Причины и следствия Качканарской аварии. *Горный журнал.* 2000. № 10. С. 49-52.
229. Зосин А.П., Приймак Т.И., Калабин Г.В. Организация экологически безопасного размещения отходов горнопромышленного производства в геоценозах путем использования твердеющих минеральных дисперсий. *Геоэкология.* 1999. № 3. С.218-226.
230. Гальперин А.М., Зайцев В.С., Кириченко Ю.В. Инженерно-геологическое и геотехническое обеспечение возведения, консервации и рекультивации гидроотвалов и хвостохранилищ (анализ 30-летнего опыта). *Геоэкология.* 2000. №4. С. 307-315.
231. Зосин А.П., Приймак Т.И., Авсарагов Х.Б., Кошкина Л.Б. Лабораторные исследования вяжущих материалов для защитных барьеров на основе металлургических шлаков. *Геоэкология.* 2000. № 3. С. 224-228.

232. Зверев В.П., Костикова И.А., Путилина В.С. Особенности влияния современной антропогенной деятельности на формирование состава подземных вод на основных гидросферных уровнях. *Геоэкология*. 2002. №4. С.311-315.
233. Рыженко Б.Н., Крайнов С.Р. Модель «порода–вода» как основа прогноза химического состава природных вод земной коры. *Геохимия*. 2003. №9. С. 1002–1024.
234. Коновалов А. А., Московченко Д. В. Стадийность развития и устойчивость геосистем. *География и природные ресурсы*. 2003. № 2. С. 5-11.
235. Фоменко А.И. Инженерная экология: экологическая безопасность предприятий металлургического комплекса. *Инженерная экология*. № 6. 2001. С. 46-54.
236. Пашкин Е.М., Панкратов А.В. Синергетика геосистем. *Геоэкология*. 2001. №2. С. 99-106.
237. Rutter E. H. Use of extension testing to investigate the influence of finite strain on the rheological behaviour of marble. *Journal of Structural Geology*. 1998. No. 20. P. 243–254.
238. Yamazaki D. and Karato S. (2002) Fabric development in (Mg, Fe)O during large strain, shear deformation: implications for seismic anisotropy in Earth's lower mantle. *Physics of Earth and Planetary Interiors* 131, 251–267.
239. Plastic Deformation of Minerals and Rocks / eds. Karato S., Wenk H.-R. Berlin, Boston : De Gruyter, 2018. <https://doi.org/10.1515/9781501509285>
240. Rutter E. H. On the nomenclature of failure transitions in rocks. *Tectonophysics*. 1986. V. 122. P. 381–387.
241. Evans B., Fredrich J. T., Wong T.-F. The brittle-ductile transition in rocks: recent experimental and theoretical progress. *The Brittle–Ductile Transition in Rocks: the Heard Volume* /ed. A. G. Duba, W. B. Durham, J. W. Handin, and H. F. Wang. Washington : American Geophysical Union, 1990. P. 1–20.

242. Kohlstedt D. L., Evans B., Mackwell S. J. Strength of the lithosphere: constraints imposed by laboratory measurements. *Journal of Geophysical Research*. 1995. V. 100. P. 17587-17602.
243. Koronovskii N.V. Общая геология [General geology] (in Russian). Moscow : Publ. of Moscow University, 2002. 528 p.
244. Radoutskii V.Yu., Shulzhenko V.N., Smaglyuk A.A. Опасные природные процессы. Учебное пособие [Dangerous natural processes] (in Russian). Belgorod, 2007. 133 p.
245. Byerlee J. D. Friction of rocks. *Pure and Applied Geophysics*. 1978. V. 116. P. 615-626.
246. Shimamoto T., Logan J. M. Effects of simulated gouges on the sliding behavior of Tennessee sandstone. *Tectonophysics*. 1981. V. 75. P. 243–255.
247. Dieterich J. H. Time-dependent friction and mechanism of stick-slip. *Pure and Applied Geophysics*. 1978. V. 116. P. 790–806.
248. Ruina A. Slip instability and state variable friction laws. *Journal of Geophysical Research*. 1983. V. 88. P. 10359–10370.
249. Marone C. (1998) Laboratory-derived friction laws and their application to seismic faulting. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 26, 643–696.
250. Nakatani M. Conceptual and physical clarification of rate and state friction: frictional sliding and thermally activated rheology. *Journal of Geophysical Research*. 2001. V. 106. P. 13347–13380.
251. Holness M. B. Temperature and pressure dependence of quartz-aqueous fluid dihedral angles: the control of absorbed H<sub>2</sub>O on the permeability of quartzites. *Earth and Planetary Science Letters*. 1993. V. 117. P. 363–377.
252. Goetze C., Evans B. Stress and temperature in the bending lithosphere as constrained by experimental rock mechanics. *Geophysical Journal of Royal Astronomical Society*. 1979. V. 59. P. 463–478.
253. Fowler C.M.R. The Solid Earth: An Introduction to Global Geophysics. Environ Geol 48, Cambridge : Cambridge University Press, 2005. 728 p.



254. Edmond J. M., Paterson M. S. Volume changes during the deformation of rocks at high pressures. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 1972. No. 9. P. 161–182.
255. Jin D., Karato S., Obata M. Mechanisms of shear localization in the continental lithosphere: inference from the deformation microstructures of peridotites from the Ivrea zone, northern Italy. *Journal of Structural Geology*. 1998. No. 20. P. 195–209.
256. Zener C. The micro-mechanism of fracture. *Fracturing of Metals* / ed. F. Johnson, W. P. Roop, R. T. Bayles. Cleveland : American Society of Metals, 1948. P. 3–31.
257. Stroh A. N. The formation of cracks as a result of plastic flow. *Proceedings of the Royal Society of London A*. 1954. V. 223. P. 404–414.
258. Stroh A. N. The formation of cracks in plastic flow II. *Proceedings of the Royal Society of London A*. 1955. V. 232. P. 548–560.
259. Chester F. M. The brittle–ductile transition in a deformation-mechanism map for halite. *Tectonophysics*. 1988. V. 154. P. 125–136.
260. Kelly A., Tyson W. R., Cottrell A. H. Ductile and brittle crystals. *Philosophical Magazine*. 1967. No. 15. P. 567–586.
261. Yokobori T. Criteria for nearly brittle fracture. *The International Journal of Fracture Mechanics*. 1968. No. 4. P. 179–205.
262. Sibson R. H. Generation of pseudotachylyte by ancient seismic faulting. *Geophysical Journal of Royal Astronomical Society*. 1975. 43, 775–794.
263. Sibson R. H. Fault rocks and fault mechanics. *Journal of Geological Society of London*. 1977. V. 133. P. 191–213.
264. Chen W. K., Peterson N. L. Cation diffusion, semiconductivity and nonstoichiometry in (Co, Ni)O crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1973. V. 34. P. 1093–1108.
265. Kingery W. D., Bowen H. K., Uhlmann D. R. Introduction to Ceramics. New York : John Wiley & Sons, 1976. 1032 p.
266. Nabarro F. R. N. Deformation of crystals by the motion of single ions. *Report of a Conference on Strength of Solids*. 1948. P. 75–90.

267. Herring C. Diffusional viscosity of a polycrystalline solid. *Journal of Applied Physics*. 1950. V. 21. P. 437–445.
268. Coble R. L. A model for boundary-diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *Journal of Applied Physics*. 1963. V. 34. P. 1679–1682.
269. Lifshitz I. M. On the theory of diffusion–viscous flow of polycrystalline bodies. *Soviet Physics JETP*. 1963. V. 17. P. 909–920.
270. Raj R., Ashby M. F. On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metallurgical Transactions*. 1971. No. 2. P. 1113–1127.
271. Ashby M. F., Verrall R. A. Diffusion accommodated flow and superplasticity. *Acta Metallurgica*. 1973. V. 21. P. 149–163.
272. Ashby M. F., Edward G. H., Davenport J., Verrall R. A. Application of bound theorems for creeping solids and their application to large strain diffusional flow. *Acta Metallurgica*. 1978. V. 26. P. 1379–1388.
273. Spingarn J. R., Barnett D. M., Nix W. D. Theoretical description of climb controlled steady state creep at high and intermediate temperatures. *Acta Metallurgica*. 1979. V. 27. P. 1549–1562.
274. Mukherjee A. K. The rate controlling mechanism in superplasticity. *Materials Science and Engineering*. 1971. No. 8. P. 83–89.
275. Ruoff A. L. Mass transfer problems in ionic crystals with charge neutrality. *Journal of Applied Physics*. 1965. V. 36. P. 2903–2907.
276. Jaoul O. Multicomponent diffusion and creep in olivine. *Journal of Geophysical Research*. 1990. V. 95. P. 17631–17642.
277. Gordon R. B. Diffusion creep in the Earth's mantle. *Journal of Geophysical Research*. 1965. V. 70. P. 2413–2418.
278. Elliott D. Diffusion flow laws in metamorphic rocks. *Geological Society of America Bulletin*. 1973. V. 84. P. 2645–2664.
279. Rutter E. H. The kinetics of rock deformation by pressure solution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*. 1976. V. 283. P. 203–219.
280. Rutter E. H. Pressure solution in nature, theory and experiment. *Journal of the Geological Society of London*. 1983. V. 140. P. 725–740.

281. Green H. W. “Pressure solution” creep: some causes and mechanisms. *Journal of Geophysical Research*. 1984. V. 89. P. 4313–4318.
282. Bai Q., Mackwell S. J., Kohlstedt D. L. High temperature creep of olivine single crystals 1. Mechanical results for buffered samples. *Journal of Geophysical Research*. 1991. V. 96. P. 2441–2463.
283. Karato S., Jung H. Effects of pressure on high-temperature dislocation creep in olivine polycrystals. *Philosophical Magazine A*. 2003. V. 83. P. 401–414.
284. Kurishita H., Yoshinaga H., Nakashima H. The high temperature deformation mechanism in pure metals. *Acta Metallurgica*. 1989. V. 37. P. 499–505.
285. Wang Z., Karato S., Fujino K. High temperature creep of single crystal strontium titanate: a contribution to creep systematics in perovskites. *Physics of Earth and Planetary Interiors*. 1993. V. 79. P. 299–312.
286. Griggs D. T., Blacic J. D. Quartz: anomalous weakness of synthetic crystals. *Science*. 1965. V. 147. P. 292–295.
287. Griggs D. T. Hydrolytic weakening of quartz and other silicates. *Geophysical Journal of Royal Astronomical Society*. 1967. V. 14. P. 19–31.
288. Blacic J. D. Effects of water in the experimental deformation of olivine. *Flow and Fracture of Rocks* / ed. H. C. Heard, I. Y. Borg, N. L. Carter, and C. B. Raleigh. American Geophysical Union, 1972, P. 109–115.
289. Chopra P. N., Paterson M. S. The experimental deformation of dunite. *Tectonophysics*. 1981. V. 78. P. 453–573.
290. Chopra P. N., Paterson M. S. The role of water in the deformation of dunite. *Journal of Geophysical Research*. 1984. V. 89. P. 7861–7876.
291. Karato S. Does partial melting reduce the creep strength of the upper mantle? *Nature*. 1986. V. 319. P. 309–310.
292. Watt J. P., Davies G. F., O’Connell R. J. The elastic properties of composite materials. *Review of Geophysics and Space Physics*. 1976. V. 14. P. 541–563.
293. Yoon C. K., Chen I.-W. Superplastic flow of two-phase ceramics containing rigid inclusions: zirconia/mullite composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990. V. 73. P. 1555–1565.

294. Rybacki E., Paterson M. S., Wirth R., Dreibus G. Rheology of calcite–quartz aggregates deformed to large strain in torsion. *Journal of Geophysical Research*. 2003. V. 108. DOI 10.1029/2002JB001833.
295. Bloomfield J. P., Covey-Crump S. J. Correlating mechanical data with microstructural observations in deformation experiments on synthetic two-phase aggregates. *Journal of Structural Geology*. 1993. V. 15. P. 1007–1019.
296. Kohlstedt D. L. Partial melting and deformation. *Plastic Deformation of Minerals and Rocks* / ed. S. Karato and H.-R. Wenk. Mineralogical Society of America, 2002. P. 121–135.
297. Behrmann J. H., Mainprice D. Deformation mechanisms in a high temperature quartz–feldspar mylonite: evidence for superplastic flow in the lower continental crust. *Tectonophysics*. 1987. V. 140. P. 297–305.
298. Karato S., Wang Z., Liu B., Fujino K. Plastic deformation of garnets: systematics and implications for the rheology of the mantle transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*. 1995, V. 130. P. 13–30.
299. Yamazaki D., Karato S. Some mineral physics constraints on the rheology and geothermal structure of Earth’s lower mantle. *American Mineralogist*. 2001. V. 86. P. 385–391.
300. Masuti S., Karato S., Girard J., Barbot S. Anisotropic high-temperature creep in hydrous olivine single crystals and its geodynamic implications. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2019. V. 290. P. 1-9.
301. Chen I.-W. Diffusional creep of two-phase materials. *Acta Metallurgica*. 1982. V. 30, P. 1655–1664.
302. Wheeler J. Importance of pressure solution and Coble creep in the deformation of polymineralic rocks. *Journal of Geophysical Research*. 1992. V. 97. P. 4579–4586.
303. Hitchings R. S., Paterson M. S., Bitmead J. Effects of iron and magnetite additions in olivine–pyroxene rheology. *Physics of Earth and Planetary Interiors*. 1989. V. 55. P. 277–291.
304. McDonnell R. D., Peach C. J., van Roemund H. L. M., Spiers C. J. Effect of varying enstatite content on the deformation behavior of fine-grained synthetic peri-

- dotite under wet conditions. *Journal of Geophysical Research*. 2000. V. 105. P. 13535–13553.
305. Ji S., Wang Z., Wirth R. Bulk flow strength of forsterite–enstatite composites as a function of forsterite content. *Tectonophysics*. 2001. V. 341. P. 69–93.
306. Panko A.V., Kovzun I.G., Nikipelova E.M., Prokopenko V.A., Tsyganovich E.A., Olejnik V.A. Nanostructural and Nanochemical Processes in Peloid Sediments Aided with Biogeocenosis. *Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications* / ed. O.Fesenko, L.Yatsenko. Switzerland : Springer, 2018. P. 215-230. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_13)
307. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. Москва : Изд-во МГУ, 1979. 232 с.
308. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев : Наукова думка, 1975. 351 с.
309. Плюснина И.И., Инфракрасные спектры силикатов. Москва : Изд-во МГУ, 1967. 189 с.
310. Патент 89149 України. МПК В01J 20/12, В01J 20/22, В01J 20/30, С12Н 1/048, С12Н 1/052. Спосіб одержання вуглецевомінерального сорбенту для очищення рідини від фталатів та миш'яку / Ковзун І. Г., Ільяшов М. О., Нікіпелова О. М., Панько А. В., Проценко І. Т., Вітер В. Г., Ульберг З. Р., Воловик В. П., Гуков Ю. О., Юшков Є. О. ; заявник та патентовласник ЗАТ «Донецьксталь» - металургійний завод». № а 2009 03249 ; заявл. 22.06.2009 ; опубл. 25.12.2009. Бюл. № 24.
311. Патент 93325 України. В01J 20/22, В01J 20/284, В01J 20/30, С12G 1/00, С12Н 1/00. Спосіб одержання вуглецево-мінерального сорбенту для очищення рідин / Шолудько Д.П., Ковзун І.Г., Ільяшов М.О., Вітер В.Г., Проценко І.Т., Ульберг З.Р., Юшков Є.О., Гуков Ю.О. Опубл. 25.01.2011. Бюл. №2.
312. Перцов Н.В. Самопроизвольное диспергування и его роль в геологических процессах. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Т. 13. Киев : Наукова думка, 1981. С. 35-42.
313. Патент 87951 Україна, МПК С22В1/11, С22В 3/06. Спосіб очистки залізної

- руди від миш'яку та фосфору / Ковзун І.Г., Ульберг З.Р., Проценко І.Т., Філатов Ю.В., Ільяшов М.О., Воловик В.П., Юшков Е.О., Вітер В.Г.; заявник і патентовласник ЗАТ «Донецьксталь» – металургійний завод». № а200814701 ; заявл. 22.12.08 ; опубл. 25.08.2009, Бюл. № 16.
314. Патент 89343 Україна, МПК С22В1/00, С22В3/00. Спосіб очистки залізовмісного матеріалу від миш'яку та фосфору / Ковзун І.Г., Проценко І.Т., Ульберг З.Р., Філатов Ю.В., Ільяшов М.О., Воловик В.П., Юшков Е.О.; заявник і патентовласник ЗАТ «Донецьксталь» – металургійний завод». № а200906688 ; заявл. 25.06.09 ; опубл. 11.01.2010, Бюл. № 1.
315. Патент 91957 Україна, МПК С22В1/06, С22В 1/11, С22В 3/06. Спосіб очистки залізовмісного матеріалу від фосфору, миш'яку, сірки та інших домішок / Ільяшов М.О., Ковзун І.Г., Проценко І.Т., Вітер В.Г., Панько А.В.; заявник і патентовласник ЗАТ «Донецьксталь» – металургійний завод». № а201003264 ; заявл. 22.03.10 ; опубл. 10.09.2010, Бюл. №17.
316. Патент 92439 Україна, МПК С21В13/00, С 21В11/00.Спосіб одержання заліза та / або металізованого продукту / Ковзун І.Г., Ільяшов М.О., Проценко І.Т., Вітер В.Г., Ульберг З.Р., Юшков Е.О., Гуков Ю.О.; заявник і патентовласник ЗАТ «Донецьксталь» – металургійний завод». № а2011000631 ; заявл. 22.01.10 ; опубл. 25.10.2010, Бюл. № 20.
317. Ковзун И.Г. Межфазные взаимодействия в процессах образования щелочных силикатных и углесиликатных систем: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.11 / Игорь Григорьевич Ковзун. Москва : МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1992. 346 с.
318. Kowsun I.G., Prozenko I.T., Owtscharenko F.D. Energieeinsparung bei der bearbeitung von Rohstoffen zu keramischen Schlickern. Sprechsaal. 1986. V. 119, No. 11. S. 1019-1022.
319. Волков М.И. Методы испытания строительных материалов. Москва : Стройиздат, 1967. 189 с.
320. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Москва : Химия, 1974. 536 с.
321. Гиллебранд В. Ф. , Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое

- руководство по неорганическому анализу / пер. с англ. Е. И. Гульдиной, Ю. Ю. Лурье ; под ред. Ю. Ю. Лурье. Москва : Химия, 1966. 1111 с.
322. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Ред. Брауна Г. Москва : Мир, 1965. 600 с. (The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals / Ed. Brown G. London : Mineralogical Society, 1961)
323. Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford : Oxford University Press, 1997. 237 p.
324. Мени Л., Тиксье Р. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / ред. Ф. Мориса. Москва : Metallurgia, 1985. 270 с.
325. Техника электронной микроскопии / под ред. Д. Кея. Москва : Мир, 1965. С. 69.
326. Паховчишин С. В., Корякина Е. В., Прокопенко В. А. Определение предела текучести дисперсий, проявляющих тиксотропные и дилатантные свойства. *Коллоидн. журн.* 2005. Т. 67, № 5. С. 718–719.
327. Третинник В. Ю., Пархоменко В. В. Методы изучения реологических свойств технических дисперсий: Методические рекомендации. Киев : Наукова думка, 1987. 32 с.
328. Практикум по коллоидной химии. / ред. И.С. Лаврова. Москва : Высшая школа, 1983. 215 с.
329. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / ред. Е.Д. Щукина, Н.В. Перцова, В.И. Осипова, Р.И. Злочевской. Москва : Изд-во МГУ, 1985. 266 с.
330. Ребиндер П.А. Избранные труды: Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия: Монография. Москва : Наука, 1978. 368 с.
331. Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В. Реология тиксотропных систем: Монография. Киев : Наукова думка, 1972. 120 с.
332. Михайлов Н. В., Ребиндер П. А. О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем. *Коллоидный журнал.* 1955. Т. 17, № 2. С. 107–119.

333. Михайлов Н. В., Лихтгейм А. М. Исследование полных реологических кривых и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в них членов. *Коллоидный журнал*. 1955. Т. 17, № 5. С. 364–378.
334. Prokopenko, V.A., Kovzun, I.G., Ulberg, Z.R., Tsyganovich, O.A., Panko, A.V. Physicochemical geomechanics and nanochemical processes in natural and technogenic minerals. *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2018. No. 2. P. 83-96.
335. 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. *Appl. Nanosci*. 2018. P.1-11.
336. Нікіпелова О.М. Колоїдно-хімічні властивості мулових пелоїдних систем та основні принципи їх регулювання: дис. ... д-ра. хім. наук. Київ, 2011.
337. Pertsov N.V., Ovcharenko F.D. Using the achievements of colloid chemistry in geology. *Vistnik Akademii Nauk*. 1980. V. 1. P. 97.
338. Pertsov N.V. Physico-chemical influence of the environment on the destruction of rocks : *Physico-chemical mechanics of natural disperse systems*. Moscow: MGU, 1985. P. 107–117.
339. Ovcharenko F.D., Pertsov N.V., Obushenko I.M., Topkina N.M. Recrystallization of oceanic nodules. *Dopovidi of Academy of Sciences of Ukraine. B*. 1987. No. 10. P. 42.
340. Traskin V.Yu., Pertsov N.V., Skvortsova Z.N. The contact between adhesive strength and adhesive work of water in polymineral disperse systems. *Surface films*. Moscow : MGU, 1988. P. 211.
341. Traskin V.Yu., Pertsov N.V., Kogan B.S. Influence of water on the mechanical properties and disperse structure of rocks. *Water in disperse systems*. Moscow: Nauka, 1989. P. 83.



342. Kovzun I.G., Protsenko I.T., Pertsov N.V. Contribution of Chemical and Physical Processes to the Formation of Alkaline Silicate Suspensions and Their Properties. *Colloid Journal*. 2001. V. 63. No. 2. P. 191.
343. Pertsov N.V., Kogan B.S. Physico-chemical mechanics and lyophilic of natural systems. *Physico-chemical mechanics and lyophilic of disperse systems*. Kyiv : Naukova Dumka, 1984. P. 71–78.
344. Ivanova N.I. The microcracks study of mechanically intense of quartz diorite in the presence of aqueous phases. *Physico-chemical mechanics and lyophilic of disperse systems*. Kyiv: Naukova Dumka, 1981. P. 111-114.
345. Sergeev G.B. Nanochemistry. Moscow : MGU, 2003. 288 p.
346. Kovzun I.G., Pertsov N.V., Protsenko I.T. Jumpwise development of the processes with the participation of colloidal systems. *Colloid Journal*. 2002. V. 64, No. 3. P. 312.
347. Kovzun I.G., Koryakina E.V., Protsenko I.T., Pertsov N.V. Colloid-chemical processes in the hardening of alkaline compositions based on aluminum silicates and impurities. II. Rheological studies. *Colloid Journal*. 2003. V.65, No. 5. P. 589.
348. Oleinik V.A., Panko A.V., Kovzun I.G., Prokopenko V.A., Ablets E.V., Tsyganovitch E.A., Nikipelova E.M. Processes of metamorphism in iron-oxide-silicate rocks their microbiological, nanochemical and nanostructural transformations. *Nanomaterials: Application & Properties*. 2016. P. 02NABM01.
349. Li W., Beard B. L., Johnson C. M. Biologically recycled continental iron is a major component in banded iron formations. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2015. Vol. 112, No. 27. P. 8193-8198.
350. Li Y.-L., Konhauser K. O., Zhai M. The formation of magnetite in the early archean oceans. *Earth and Planetary Science Letters*. 2017. V. 466. P. 103–114.
351. Scheidegger A. E. Physical Aspects of Natural Catastrophes. Amsterdam : Elsevir, 1975. 289 p.

352. Weil P. K. *Oceanography. An Introduction to the Marine Environment*. New York : J. Wiley and Sons. 1969. 535 p.
353. Verhoogen J., Turner F. J., Weiss L. E., Wanrhaftig C., Fyfe W. S. *The Earth An Introduction to physical geology*. New York : Holt, Rinehart and Winston, 1970. 845 p.
354. Ковзун И. Г., Проценко И. Т., Корякина Е. В. Взаимодействие минерализованных шахтных вод с глинисто-карбонатными породами. *Химия и технология воды*. 2003. Т. 65, № 5. С. 492–503.
355. Кесслер Ю. М., Зайцев А. Л. *Сольвофобные эффекты*. Ленинград : Химия, 1989. 312 с.
356. Нікіпелова О. М. Результати фізико-хімічних досліджень бентоніту Дашуковського родовища. *Вісник Одеського національного університету. Хімія*. 2014. Т. 19, Вип. 3. С. 70-75.
357. Нікіпелова О. М., Ніколенко С. І., Недолуженко Д. І. Фізико-хімічні властивості та механізм бактерицидної дії глин різного походження. *Мед. реабілітація, курортологія, фізіотерапія*. 2014. № 1. С. 39-43.
358. Нікіпелова О.М., Солодова Л.Б. *Посібник з методів контролю пелоїдів та препаратів на їх основі. Ч.1. Фізико-хімічні дослідження*. Одеса : Укр. н.-досл. ін-т мед. реабіл. та курорт, 2008. 100 с.
359. Ніколенко С.І., Глуховська С.М., Ковальова І.П. *Посібник з методів контролю лікувальних грязей (пелоїдів), ропи та препаратів на їх основі. Ч.2. Мікробіологічні дослідження*. Одеса: Евен, 2010. 86 с.
360. Олейник В. А., Панько А. В., Ковзун И. Г., Циганович Е. А., Прокопенко В. А., Аплец Е. В., Никипелова Е. М. Влияние нанодисперсных и микродисперсных структур на процессы метаморфизма железоокисносиликатных рудных материалов. *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 2. С. 245–258.

361. Geosci C.R., Ona-Nguema G., Stemmler S. et al. Bioreduction of ferric species and biogenesis of green rusts in soils. *Comptes Rendus Geoscience*. 2006. V. 338. P. 447–455.
362. Ona-Nguema G., Carteret C., Benali O. et al. Competitive formation of hydroxycarbonate green rust I vs hydroxysulphate green rust II in *Shewanella putrefaciens* cultures. *Geomicrobiol. J.* 2004. V. 21. P. 79–90.
363. Zachara J.M., Kukkadapu R.K., Fredrickson J.K. et al. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB). *Geomicrobiol. J.* 2002. V. 19. P. 179–207.
364. Glasauer S., Weidler P.G., Langley S., Beveridge T.J. Controls on Fe reduction and mineral formation by a subsurface bacterium. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 1277–1288.
365. 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.
366. Ковзун И.Г., Панько А.В., Яцьків Є.В., Нікіпелова О.М., Гриценко В.Ф., Авер'янов Є.В., Бурнаєва С.В., Семеняка В.І. Застосування нанорозмірних систем глинистих мінералів у комплексному лікуванні хворих на гемофілію «А». *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2008. Т. 6, № 2. С. 613-623.
367. Gomes, C., Carretero, M.I., Pozo, M. et al. Peloids and pelotherapy: Historical evolution, classification and glossary. *Applied Clay Science*. 2013. V. 75-76. P. 28-38.
368. Gamiz E., Martin-Garcia J.M., Fernandez-Gonzalez M.V., Delgado G., Delgado R. Influence of water type and maturation time on the properties of kaolinite–saponite peloids. *Applied Clay Science*. 2009. V. 46. P. 117–123.

369. Gomes C., Silva J. Minerals and clay minerals in medical geology. *Applied Clay Science*. 2007. V. 36 P. 4–21.
370. Kikouama J.R., Konan K.L., Katty A., Bonnet J.P., Baldé L., Yagoubi N. Physicochemical characterization of edible clays and release of trace elements. *Applied Clay Science*. 2009. V. 43. P. 135–141.
371. Legido J.L., Medina C., Mourelle M.L., Carretero M.I., Pozo M. Comparative study of the cooling rates of bentonite, sepiolite and common clays for their use in pelotherapy. *Applied Clay Science*. 2007. P. 148–160.
372. Williams L., Haydel S., Giese R., Eberl D. Chemical and mineralogical characteristics of French green clays used for healing. *Clays and Clay Minerals*. 2008. V. 56. P. 437–452.
373. Masahiro O., Tsotomu F. Hydroxylapatite nanoparticles: fabrication methods and medical applications. *Sci.Techinol.Adv.Mater*. 2012. V. 13. P. 064103 (14 pp).
374. Панько А. В., Ковзун И. Г., Ульберг З. Р., Проценко И. Т., Зубкова В. А. Использование нанопористых глин в качестве сорбентов для удаления фталатов из водных сред. *Наноструктурное материаловедение*. 2009. № 2. P. 93–102.
375. Kowzun I.G., Prozenko I.T., Owtscharenko F.D. Energieeinsparung bei der Verarbeitung von Rohstoffen zu keramischen Schlickern. *Sprechsaal*. 1986. V. 119, No. 11. S. 1019-1022.
376. Сперанский С.В. Простейший способ оценки гепатотропных и нейрогенных эффектов в токсикологическом эксперименте. *Гигиена и санитария*. 1980. № 7, С. 62-65.
377. Kovzun I.G., Protsenko I.T. Hydrophilicity of Disperse Carbon-Silicate Compositions and Carbonaceous Materials. *Colloid Journal*. 1994. V. 56, No. 6. P. 712-716.
378. Kovzun I.G., Protsenko I.T. The Effect of Alkaline Solutions on Spontaneous

- Hydration-Induced Dispersion of Natural, Dehydrated and Carbon-Containing Silicates. *Colloid Journal*. 1994. V. 56, No. 6. P. 794-799.
379. Chen L.-F., Liang H.-W., Lu Y., Cui C.-H., Yu S.-H. Synthesis of an Attapulgite Clay@Carbon Nanocomposite Adsorbent by a Hydrothermal Carbonization Process and Their Application in the Removal of Toxic Metal Ions from water. *Langmuir*. 2011. V. 27, No. 14. P. 8998-9004.
380. Kovzun I.G., Kovalenko I.M., Protsenko I.T. Influence of Sodium Chloride, Carbonates and Iron Hydroxides on the Viscosity of Aqueous Suspensions of Clay Minerals. *Colloid Journal*. 2005. V. 67, No. 1. P. 27-31.
381. Bergaya F. Theng B.K.G., Ladaly G. Handbook of Clay Science. Amsterdam : Elsevier, 2011. 1246 p.
382. Cara S., Carcangiu G., Padalino G., Palomba M., Tamanini M. The bentonites in pelotherapy: chemical, mineralogical and technological properties of materials from Sardinia deposits (Italy). *Applied Clay Science*. 2000. V.16. P. 117–124.
383. Carretero M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health: a review. *Applied Clay Science*. 2002. V. 21. P. 155–163.
384. Carretero M.I., Pozo M., Sánchez C., García F., Medina J.A., Bernabé J.M. Behaviour of saponite and montmorillonite bentonites with sea water during maturation processes for peloteraphy. *Applied Clay Science*. 2007. V. 36. P. 161–173.
385. Gomes C., Silva J. Beach sand and bentonite of Porto Santo Island: potentialities for applications in geomedicine. Portugal : Câmara de Lobos-Madeira, 2001. 60 p.
386. Sánchez C.J., Parras J., Carretero M.I. The effect of maturation upon the mineralogical and physicochemical properties of illitic–smectitic clays for pelotherapy. *Clay Minerals*. 2002. V. 37. 457–464.
387. Tateo F., Agnini C., Carraro A., Giannossi M.L., Margiotta S., Medici L., Finizio F.E., Summa V. Short-term and long-term maturation of different clays for

- pelotherapy in an alkaline-sulphate mineral water (Rapolla, Italy). *Applied Clay Science*. 2010. V. 50. P. 503–511.
388. Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P., Lopez-Galindo A., 2007. Uses of clay minerals in semi-solid health care and therapeutic products. *Applied Clay Science*. V. 36. P. 37–50.
389. Kovzun I.G., Kovalenko I.M., Protsenko I.T. Influence of dispersed  $\text{CaCO}_3$  on the viscosity of montmorillonite suspensions containing NaCl. *Colloid Journal*. 2007. V. 69. P. 312-318.
390. Balek V., Malek Z., Ehrlicher U., Gyoryova K., Matuschek G., Yariv S. Emanation thermal analysis of TIXOTON (activated bentonite) treated with organic compounds. *Applied Clay Science*. 2002. V. 21. P. 295-302.
391. Lee H.-Ch., Lee T.-W., Lim Y.T., Park O.O. Improved environmental stability in poly(p-phenylene vinylene)/layered silicate nanocomposite. *Applied Clay Science*. 2002. V. 21. P. 287-293.
392. Перцов Н.В., Коган Б.С. Физико-химическая геомеханика. *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Киев : Наукова думка, 1981. С. 53-65.
393. Sholudko D.P., Kovzun I.G., Protsenko I.T., Panko A.V., Zubkova V.A. Strukturnyie osobennosti sorbenov na osnove alyumosilikatov, modifitsirovannyih nanouglerodnyimi produktami termoraspada organicheskikh prekursorov. *Material Science of Nanostructures*. 2010. No. 4. P. 83-103.
394. Govorin I.A. Allochthonous Bacteria in the Ecosystem "Marine Environment - Aquatic Organisms - Bottom Sediment". (A Review). *Hydrobiological Journal*. 2007. V. 43. No. 4. P. 48-58.
395. Ковзун И.Г., Коваленко И.М., Прокопенко В.А., Проценко И.Т. Вязкоплатсичные свойства глинистых минералов в хлориднонатриевой и морской воде. *Вісник Одеського національного університету*. 2004. Т. 9, № 7.

- С. 146-153.
396. Olejnik V.A., Panko A.V., Kovzun I.G. et al. Processes of Metamorphism in Iron-oxide-silicate Rocks, their Microbiological, Nanochemical and Nanostructural Transformations. *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties*. 2016. V. 5, №2. P. 02NABM01 (4pp).
397. Воронин А. Д. Основы физик почв. Москва : Изд-во МГУ, 1986. 246 с.
398. Круглицкий Н. Н., Агабальянц Э. Г. Методы физико-химического анализа промывочных жидкостей. Киев : Техника, 1972. 160 с.
399. Юсфин Ю.С., Пашков Н.Ф. Металлургия железа. – Москва : ИКЦ «Академкнига», 2007. 464 с.
400. Пат. 2412259 Российская Федерация, МПК С 22 В 3/12, С 22 В 1/11. Способ очистки железной руды от мышьяка и фосфора / Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А., Витер В.Г.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Донецксталь"-металлургический завод". № 2009120931/02 ; заявл. 03.06.09 ; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5.
401. Пат. 2413012 Российская Федерация, МПК С 22 В 1/11, С 22 В 3/12. Способ очистки залізодержущего материала от мышьяка и фосфора / Ковзун И.Г., Ульберг З.Р., Проценко И.Т., Филатов Ю.В., Ильяшов М.А., Воловик В.П., Юшков Е.А., Витер В.Г.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Донецксталь"-металлургический завод". № 2009142098/02 ; заявл. 16.11.2009 ; опубл. 27.02.11, Бюл. № 6.
402. Саранчук В.И., Ильяшов М.А., Ошовский В.В. Углерод: неизвестное об известном. Донецк : УК Центр, 2006. 400 с.
403. Ковзун И.Г., Перцов Н.В. Коллоидно-химические процессы контактной самоорганизации в щелочных силикатных композициях и их взаимосвязь с образованием поверхностных наноразмерных структур. Коллоидно-

- химические основы нанонауки. Киев : Академперіодика, 2005. С. 361-412.
404. Власова М.В. Фізико-хімічні аспекти формування ультра- і високодисперсних неметалічних порошків. Дис. ... докт. хім. наук. Київ : ІПМ НАНУ, 1995. 298 с.
405. Злобин Т.К. Геодинамічні процеси і природні катастрофи. Южно-Сахалінск : СахГУ, 2014. 232 с.
406. Subhamoy B., Sudipta C., Priyanka M., et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2014. V.243. P. 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2013.12.049>.
407. Grudinsky, P., Zinoveev, D., Yurtaeva, A. et al. Iron Recovery from Red Mud Using Carbothermic Roasting with Addition of Alkaline Salts. *J. Sustainable Metallurgy*. 2021. <https://doi.org/10.1007/s40831-021-00400-z>



## ДОДАТОК 1. Список публікацій здобувача

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](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](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](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](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](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 : РН “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](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. (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](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/2013/4/nano_vol11_iss4_p0805p0813_2013_abstract.html) (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)

*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> (*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 осадов (пелоїдів). *Наукові Вісті НТУУ «КПІ»*. 2015. № 1. С. 111-116. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/14682> (*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. *Доповіді НАНУ*. 2015. №2. С. 110-116. (*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 железооксидносиликатных 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](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/ru/articles/2016/2/nano_vol14_iss2_p0245p0258_2016_abstract.html). (*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. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016, Т. 14, № 4. С. 609–626.  
[https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano\\_vol14\\_iss4\\_p0609p0626\\_2016.pdf](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano_vol14_iss4_p0609p0626_2016.pdf). (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 железооксидносиликатных рудных материалов (ЖСРМ). *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2016. Т. 14, № 4. С. 627–641.  
[https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano\\_vol14\\_iss4\\_p0627p0641\\_2016.pdf](https://www.imp.kiev.ua/nanosys/media/pdf/2016/4/nano_vol14_iss4_p0627p0641_2016.pdf). (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 І.Г., Ульберг З.Р., Цыганович 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/vism2018.02.083> (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> (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 І. Г., Прокопенко В. А., Нікіпелова О. М. Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах та штучних дамбах. *Наносистеми, Наноматеріали, Нанотехнології*. 2020. Т. 18, № 3. С. 599–618. (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. (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> (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 нанокластеров 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., Никипелова Е. М., Алексеенко Н.А. Коллоидно-химические свойства силикатных пелагических осадков и пелоидов; 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., Алексеенко 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 залізооксидносілікатних 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. Коллоїдно-хімічні властивості пелоїдів України і вплив добавок глини на їх лікувальні властивості. *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.** Коллоїдні і нанодисперсні структури в залізо-марганцевих рудах біокооллоїдного осадочного походження. *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 И.Г., Проценко И.Т., Никипелова 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., Ильяшов М.А., Ковзун И.Г., Проценко И.Т., **Панько А.В.**, Аблец Е.В. Фазовые превращения нанокристаллических структур в процессах твердофазного восстановления железосиликатных 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](http://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 CaCO<sub>3</sub> on medicoecological 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 железооксидносиликатных 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.**, Циганович Е.А., Прокопенко В.А., Ковзун И.Г., Аблец Е.В., Никипелова Е.М. Наноструктури в процесах нанохімічних і мікробіологічних трансформацій та поділу залізооксидносілікатних 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 micro-sized structures in metamorphic processes, reducing firing and component separation of iron oxide silicate materials. *Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016)* : Proc. of 4<sup>th</sup> 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 4<sup>th</sup> 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. Біолоїдні 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.

**ДОДАТОК 2. Рентгенофлюорисцентний аналіз металізованого продукту з руди  
Приазовського родовища на ефективність видалення миш'яку  
(залишковий миш'як)**

**Замовник**

Назва організації ЗАТ "Донецксталь"  
Замовлення (Договір) №82/10-54-1 г/л 18/20  
Дата замовл(договору) 06.12.2011

Кількість проб у замовленні: 1  
Елементи, що визначатимуться (згідно замовл):

**As****Виконавець**

Центральна лабораторія Казенного підприємства  
"Кіровгеологія" (ЦЛ КП "Кіровгеологія"), атестована  
Службою головного метролога ДГС Мінприроди  
України на право проведення вимірювань у сфері та поза  
сферою поширення державного метрологічного нагляду  
(Свідоцтво № 060/2006, чинне до 25.12.2011)  
реєстр. номер ДП "Укрметртестстандарт" ПТ-0429/06  
Лабораторний номер 00184 від 09.12.2010  
Протокол № 58 від 16 02 2011

**РЕЗУЛЬТАТИ РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ**

№ п/п	Номер проби	Масова частка елементів у % обрахована на повітряно суху наважку
		As
		10 <sup>-4</sup>
1	1	71
Нижня границя визначення		5
Методика аналізу		НСАМ №243-РС

Точність результатів відповідає 3 категорії згідно з СОУ-73.1-41-08.00.01.2004  
Метод вимірювань - рентгеноспектральний

Проби відібрані замовником

Начальник Центральної лабораторії:  Ярмолюк А.І.

Начальник ЯФЛ:  Третяк Л.І.

Виконавець:  Булах Н.Е.



ДОДАТОК 3. Практичне підтвердження проходження наноструктурних та біологічних процесів



О А О Холдинг-компания

**Интернет**

Украина, 50065, г.Кривой Рог, ул.Косиора, 32, тел./факс 0564/26-50-90  
р/с 26009022280001 в КФ АКИБ "Укрсиббанк"  
г. Кривой Рог, МФО 306834, код ОКПО 13425190  
в/с 26001151756002 КФ КБ "Приватбанк" МФО 305750 код ОКПО 14360570

на № 1/1

от 04.01.2006г.

И. П. Ковзун  
29.03.06

Директору ИБКХ НАНУ  
д.х.н. профессору  
Г-нсе Ульберг З.Р.

На Ваш запрос сообщаем, что технология кольматации основания пруда-накопителя шахтных вод в балке Свистуново, разработанная ИБКХ НАНУ, внедренная в 2003 году с участием специалистов ООО «НИИ Промышленных технологий» (Коваленко И.М.), позволила достичь к 2005 году проектных показателей заполнения пруда (12 млн. м<sup>3</sup> воды) и коэффициента фильтрации.

Что касается патентов Украины № 57465 и № 57466, сообщая следующее. Технология по патенту № 57465 внедрена в производство в 2003 г. Однако, в связи с тем, что внедрение патента № 57466, технологически связанного с патентом № 57465, выполнено в 2005 году лишь частично, экономический эффект по обоим патентам будет определен после полного завершения внедрения.



И.М. Любимов.