



РОССИЙСКАЯ ГРУППА ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
Russian Clay Group

www.ruclay.com

ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ - 2023

VI Российское Совещание по глинам
и глинистым минералам



ГЛИНЫ - 2023

Материалы докладов
Санкт-Петербург, ИГД РАН
2023



РОССИЙСКАЯ ГРУППА ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
Russian Clay Group

ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ - 2023

VI Российское Совещание по глинам
и глинистым минералам



ГЛИНЫ - 2023

Материалы докладов
www.ruclay.com

УДК 54
ББК 26.3
Г54

Глины и глинистые минералы - 2023. VI Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023». Санкт-Петербург, 13-16 июня 2023 г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2023. 232 с.

В сборнике представлены материалы VI Российского Собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023», ИГГД РАН, Санкт-Петербург.

Материалы VI Российского Собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ» представляют собой сборник тезисов пленарных и секционных докладов по разным направлениям изучения глин и глинистых материалов.

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

Редакция и дизайн издания: В.В. Крупская, Т.С. Зайцева, И.И. Толпешта, М.С. Чернов, Т.А. Королева, А.А. Нестеренко

ISBN 978-5-88918-071-5

© Коллектив авторов, 2023

© ИГЕМ РАН, 2023

© ИГГД РАН, 2023

© Российская группа по глинам и глинистым минералам, 2023

© Комиссия по глинистым минералам Российского минералогического общества, 2023

VI РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

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

В рамках VI Российского Совещания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023» будут освещены вопросы, посвященные кристаллохимии глинистых минералов, методам их идентификации, физико-химическим, водно-физическим и др. свойствам глин, поведению глинистых минералов при выветривании, переотложении и преобразовании в ходе геологических процессов, аспектам применения глинистых минералов в промышленности, нефтегазовой отрасли и т.д. В связи с активным развитием применения глинистых материалов в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности при утилизации радиоактивных отходов в рамках работы Совещания выделена отдельная научная секция.

ПРОГРАММА СОВЕЩАНИЯ:

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

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

- вопросы строения глинистых минералов, а также современные методические подходы к их диагностике.

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

- выявление генезиса пород, фациальный анализ, новые находки глинистых минералов в различных геологических условиях, особенности образования и преобразования, синтез и модификация структуры для применения в различных отраслях промышленности.

Секция С3. Свойства глин и глинистых материалов, практическое использование в промышленности и для защиты окружающей среды.

- формирование свойств глинистых материалов, влияние структуры отдельных минералов на свойства, использование специфических свойств различных групп глинистых минералов в различных отраслях промышленности и народном хозяйстве, экологические аспекты использования глинистых минералов или знаний о них и т.д.

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

- условия формирования и преобразования глинистых минералов при выветривании различных пород, условия их образования и изменения в почвах и палеопочвах, взаимодействие глинистых минералов с органическими компонентами почв и горных пород.

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

- рассмотрение процессов, которые происходят при взаимодействии глинистых минералов и высокотоксичных отходов, в том числе радиоактивных отходов, вопросы сорбции и десорбции техногенных компонентов, анализ изолирующих свойств глин и глинистых материалов.

Круглый стол по обоснованию выбора глинистых материалов для создания буферного слоя на объектах захоронения радиоактивных отходов.

ОРГАНИЗАТОРЫ:

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

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

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

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

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

Отделение Наук о Земле Российской академии наук



ФИНАНСОВАЯ И ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

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

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

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

ООО «ТЕСКАН», <https://tescan.ru>



Контакты для связи: Татьяна Сергеевна Зайцева, info@ruclay.com, Виктория Валерьевна Крупская, krupskaya@ruclay.com, +7-499-230-82-96; Татьяна Александровна Королева, secretary@ruclay.com, +7-499-230-82-96

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатели организационного комитета:

Кузнецов А.Б., член-корр. РАН, ИГГД РАН, Санкт-Петербург
Зайцева Т.С., к.г.-м.н., ИГГД РАН, Санкт-Петербург

Состав организационного комитета

Гаврилова А.А., ИГГД РАН, Санкт-Петербург
Королева Т.А., ИГЕМ РАН, Москва
Морозов И.А., ИГЕМ РАН, Москва
Нестеренко А.А., ИГЕМ РАН, Москва
Ситкина Д.Р., ИГГД РАН, Санкт-Петербург
Салимгараева Л.И., ИГГД РАН, Санкт-Петербург
Чеботарева В.А., ИГГД РАН, Санкт-Петербург
Роцин М.О., МГРИ, Москва
Закусина А.В., МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета:

Крупская В.В., к.г.-м.н., ИГЕМ РАН, Москва

Состав программного комитета

Белоусов П.Е., к.г.-м.н., ИГЕМ РАН, Москва
Блохин П.А., к.т.н., ИБРАЭ РАН, Москва
Вознесенский Е.А., д.г.-м.н., профессор, ИГЭ РАН, Москва
Голубева О.Ю., д.х.н., ИХС РАН, Санкт-Петербург
Калмыков С.Н., академик РАН, Вице-президент РАН, Москва
Новикова Л.Н., к.х.н., ВГУ, Воронеж
Постникова О.В., д.г.-м.н., профессор, РГУ нефти и газа, Москва
Рудмин М.А., к.г.-м.н., ТПУ, Томск
Румынин В.Г., чл.-корр. РАН, СПБО ИГЭ РАН, Санкт-Петербург
Сахаров Б.А., к.г.-м.н., ГИН РАН, Москва
Ситдикова Л.М., к.г.-м.н., профессор, К(П)ФГУ, Казань
Тимофеева М.Н., ИК СО РАН, д.х.н., Новосибирск
Толпешта И.И., д.б.н., МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва
Тюпина Е.А., к.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва
Уткин С.С., д.ф.-м.н., ИБРАЭ РАН, Москва
Чернов М.С., к.г.-м.н., МГУ им. М.В. Ломоносова
Шалдыбин М.В., д.г.-м.н., ТомскНИПИнефть, Томск

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады	14
Минералообразующие системы индустриального сырья на примере бентонита, каолина и цеолита.....	15
<i>П.Е. Белоусов</i>	
Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита: синтез, свойства и перспективы применения в медицине	18
<i>О.Ю. Голубева, Е.Ю. Бразовская, Ю.А. Аликина</i>	
Роль структурной организации октаэдрических ОН-групп в адсорбции молекул воды на базальной поверхности монтмориллонита	20
<i>А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, А.А. Кругликов, М.И. Маркелов</i>	
Влияние повышенной температуры на изменение микростроения водонасыщенных глинистых грунтов	21
<i>М.С. Чернов, А.Б. Ермолинский, В.Н. Соколов, О.В. Разгулина</i>	
СЕКЦИЯ С1: Кристаллохимия глинистых минералов, современные методы диагностики и исследования	25
Межплоскостные расстояния слоистых двойных гидроксидов с хлором в качестве межслоевого аниона	26
<i>Е.С. Житова</i>	
Зондовая мессбауэровская диагностика процессов набухания в системе «лед-вода-монтмориллонит»	27
<i>А.А. Залуцкий</i>	
Связь между данными малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской дифракции при определении минерального состава солонца (Джаныбекский стационар)	30
<i>Р.Э. Мусаэлян</i>	
Оценка степени кристалличности каолинитов из различных месторождений Российской Федерации.....	33
<i>А.А. Нестеренко, Т.А. Королева, И.А. Морозов</i>	
Ионообменные свойства гетерофилосиликатов – титаносиликатных глин	34
<i>Т.Л. Паникоровский, Г.О. Калашикова, В.Н. Яковенчук, А.В. Базай, Д.В. Грязнова, С.В. Кривовичев</i>	
Оценка распределения заряда в смектитах алкиламмонийным методом, методом Cu-trien и по расчету структурных формул.....	37
<i>Б.В. Покидько, В.И. Крупская, О.В. Закусина, С.В. Закусин</i>	
Индексы «кристалличности» и реальная структура природных каолинитов	40
<i>Б. А. Сахаров, В. А. Дриц</i>	

Глинистые минералы и условия их образования в глубоких горизонтах фундамента Южно-Татарского свода.....	43
<i>Л.М. Ситдикова</i>	
Компьютерное моделирование структуры и динамики водородных связей в кристалле таумасита	46
<i>Е.В. Тарарушкин, А.Г. Калинин</i>	
СЕКЦИЯ С2: Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез..	47
Глинистая компонента сопочных брекчий грязевых вулканов Керченско-Таманской области	48
<i>Д.Е. Белобородов</i>	
Термальный метаморфизм сопочных брекчий	50
<i>Д.Е. Белобородов, Н.А. Афиногенова, М.А. Матвеев, М.А. Краснова</i>	
Редкинский горизонт венда севера Восточно-Европейской платформы: изотопные (Rb-Sr, Sm-Nd) и палеонтологические данные	53
<i>Т.С. Зайцева, Е.Ю. Голубкова, А.Б. Кузнецов, И.М. Горохов, Е.А. Кушим, Г.В. Константинова, Т.Л. Турченко</i>	
Особенности минерального состава бентонитовых глин месторождений Минусинской впадины	56
<i>Т.А. Королева, И.А. Морозов, П.Е. Белоусов, М.О. Рошин, В.В. Жигарев, П.В. Семин</i>	
Этапы формирования месторождений керамических глин в фанерозое воронежской антеклизы.....	58
<i>А.В. Крайнов</i>	
Минеральный состав аптских глин различных фаций воронежской антеклизы	61
<i>А.В. Крайнов, А.Д. Савко</i>	
Глины неогена и связанные с ними полезные ископаемые территории Цчэр ...	64
<i>А.В. Крайнов, А.В. Черешинский, Д.А. Дмитриев</i>	
Характеристика минерального состава живецких и нижнефранских глин девона юго-востока Воронежской антеклизы	67
<i>А.В. Милаш</i>	
Глины венда-нижнего кембрия Балтийской моноклизы	70
<i>В.Н. Подковыров, О.С. Верещагин, А.Б. Тарасенко, О.Л. Галанкина</i>	
Генезис глауконита, иллита и селадонита в раннедевонских вулканитах быскарской серии (Северо-Минусинская котловина, Республика Хакасия)	73
<i>М.А. Рудмин, А.С. Рубан, П.Н. Максимов</i>	
Эволюция минерального состава глин в неопротероско-фанерозойской истории земли	76
<i>А.Д. Савко</i>	

Аутигенный биотит из осадков Центрального Холма, трог Эсканаба, океанический хребет Горда, скважина ODP 1038В.....	79
<i>Б.А. Сахаров, В.Б. Курносков, Т.С. Зайцева, А.Т. Савичев, И.А. Морозов, Д.М. Коршунов</i>	
СЕКЦИЯ С3: Свойства глин и глинистых материалов, практическое использование в промышленности и для защиты окружающей среды....	82
Адсорбция белковых молекул синтетическими монтмориллонитами	83
<i>Ю.А. Аликина, О.Ю. Голубева</i>	
Контроль скоростей упругих волн при термическом воздействии, как новый подход к исследованию и типизации глинистых отложений.....	85
<i>Д.Е. Белобородов, М.А. Краснова</i>	
Гетерогенные фотокатализаторы на основе слоистого силиката магния, модифицированного хлоринами	85
<i>М.А. Градова, О.В. Градов, И.А. Маклакова, И.В. Лоухина, И.С. Худяева, Д.В. Бельх</i>	
Применение природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод	91
<i>Ю.Г. Изосимова, Е.И. Караванова, И.В. Данилин, Н.Ю. Барсова, И.И. Толпешта, П.Е. Белоусов</i>	
Функциональные материалы на основе минерала линтисита	94
<i>Г.О. Калашникова, В.Н. Яковенчук, С.В. Кривовичев, И.Г. Тананаев, В.В. Милотин, Т.Л. Паникоровский, Я.А. Пахомовский, Е.А. Селиванова, Н.А. Кабанова, О.Ю. Синельщикова, Д.В. Грязнова, М.Н. Тимофеева, А.И. Николаев</i>	
Исследования перспектив глауконита из горных отходов фосфоритового месторождения	97
<i>Н.А. Калинина, М.А. Рудмин</i>	
Влияние щелочной обработки на сорбционные свойства глауконита	100
<i>К.Б. Ким, С.И. Нифталиев, М.С. Игумнов, П.Е. Белоусов</i>	
Разработка инъекционных наноудобрений на основе галлуазита и сульфата цинка на основе химической активации	102
<i>П.Н. Максимов, М.А. Рудмин, Н.А. Калинина, Э.Ш. Соло Даси</i>	
Получение Ag-содержащих каолинитов	106
<i>С.С. Мезенцева, Б.В. Покидько, И.А. Морозов, И.А. Чмутин</i>	
Топоминералогия хлорита в пролювии нижнеюрских отложений Среднемархинского алмазоносного района и ее поисковое значение	108
<i>И.И. Никулин</i>	
Экспериментальное определение давления всасывания ненасыщенных глинистых грунтов	111
<i>М.А. Новгородова, Д.Н. Горобцов</i>	

Оценка эффективности сорбционного извлечения ионов меди из водной среды новыми композитными сорбентами ZnFe ₂ O ₄ /клиноптилолит.....	114
<i>Л.А. Новикова, А.В. Котова, Е.В. Томина, Л.И. Бельчинская, В.В. Крупская, Е.А. Тюпина</i>	
Исследование свойств каолина полетаевского месторождения.....	116
<i>И.А. Павлова, А.А. Глебова</i>	
Экспериментальная оценка катионообменной способности цеолитов.....	119
<i>Б.В. Покидько, И.И. Толпешта, Ю.Г. Изосимова, И.В. Данилин, П.Е. Белоусов</i>	
Термодинамический анализ процесса кристаллизации муллита.....	122
<i>А.В. Понарядов, О.Б. Котова</i>	
Влияние влажности и минерального состава на прочностные свойства компактированных глинистых материалов.....	124
<i>М.О. Роцин, С.В. Закусин, И.А. Морозов</i>	
Глобулярный глауконит как «контейнер» азотных веществ для создания минеральных композитов с пролонгированным эффектом	126
<i>М.А. Рудмин, П.Н. Максимов, К.В. Новгородцева</i>	
Влияние различных минеральных вяжущих на сорбционные характеристики и стабильность гранул на основе природных сорбентов	129
<i>А.О. Румянцева, В.А. Кутугин, А.А. Журавлев, Е.Д. Ефимов, П.Е. Белоусов</i>	
Кислотная функционализация галлуазитовых нанотрубок и их каталитическая активность в реакции изомеризации эпоксида α-пинена	132
<i>А.Ю. Сидоренко, Ю.М. Курбан, Т.В. Халимонюк, Я. Гу, В.Е. Агабеков</i>	
Атомистическое моделирование влияния воды на адсорбцию метана на поверхности натриевого монтмориллонита	135
<i>Г.С. Смирнов, О.С. Соловьева, В.В. Писарев</i>	
Создание каталитических материалов на основе глин для процессов переработки глицерина в ценное химическое сырье.....	136
<i>М.Н. Тимофеева, О.Н. Коваленко, И.И. Сименцова, В.Н. Панченко, И.А. Лукоянов, Г.О. Калашиникова</i>	
СЕКЦИЯ С4: Глинистые минералы в корах выветривания, почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия	139
Особенности минералогического состава почв на шоколадных глинах северного прикаспия	140
<i>Е.Б. Варламов, М.П. Лебедева, Н.А. Чурилин, Р.Э. Мусаэлян</i>	
Термодинамическая стабильность глинистых минералов в ризосфере Ели обыкновенной и Клена остролистного	143
<i>И.В. Данилин, М.М. Карпунин, Ю.Г. Изосимова, Р.А. Аймалетдинов, И.И. Толпешта</i>	

Макроорганизмы пелитофиты и пелитофилы в глинах	146
<i>В.А. Королев</i>	
Минералогический состав почв географических регионов Мексики: роль орографии, вулканизма и биоклиматических факторов	149
<i>П.В. Красильников, Н.Е. Гарсиа-Кальдерон</i>	
Минеролого-микроморфологическая диагностика эволюции почв сухостепных комплексов на джаныбекской бессточной равнине	152
<i>М.П. Лебедева, Е.Б. Варламов, Н.А. Чурилин, М.А. Лебедев</i>	
Поверхностные свойства и структура глинистого грунта при стимуляции хемолитотрофов	155
<i>Л.М. Маннапова, О.А. Софинская</i>	
Глинистые минералы карстовых полостей Крымского полуострова	158
<i>А.М. Седова, П.В. Оксиненко, Е.Ю. Акимова, А.В. Лавров</i>	
Гипергенный каолинит Южно-Татарского свода: структурно- морфологическая характеристика и генетические особенности	161
<i>Е.Ю. Сидорова, Л.М. Ситдикова, Н.М. Хасанова</i>	
Минералогические признаки аргиллизитовой формации на золоторудном проявлении Савельевское на Среднем Тимане	164
<i>Ю. С. Симакова, М. Ю. Сокерин</i>	
Сорбция ¹³⁷ Cs различными компонентами торфянисто-подзолисто- глеевой почвы	167
<i>И.И. Толпешта, А.С. Семенкова, Ю.Г. Изосимова, А.В. Ржевская, П.И. Скрылева, И.Э. Власова, А.Ю. Романчук, С.Н. Калмыков</i>	
СЕКЦИЯ С5: Глины и глинистые материалы в качестве сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при утилизации токсичных отходов	169
Характер и интенсивность микробных процессов в связи с особенностями минерального и элементного состава глин	170
<i>Е.С. Абрамова, А.В. Сафонов</i>	
Лабораторное моделирование микробного преобразования глины с высоким содержанием монтмориллонита	171
<i>Г.Д. Артемьев, И.Н. Волков, А.В. Сафонов</i>	
Моделирование процессов в зоне контакта бентонитов с бетонами на основе портландцемента	173
<i>К.А. Болдырев, В.В. Крупская, И.А. Морозов, Е.А. Савельева</i>	
Исследование процессов сорбции ионов Pb ²⁺ и Cd ²⁺ слоистыми двойными гидроксидами переменного состава	175
<i>Э.О. Бутенко, А.Е. Капустин</i>	

Компьютерное атомистическое моделирование слоистых гидроксидов как адсорбентов радионуклидов из водных растворов	177
<i>А.А. Глушак, Е.В. Тарарушкин, Г.С. Смирнов, А.Г. Калинин</i>	
Изменение микробной активности и численности в бентонитах месторождений 10-й Хутор, Таганское и Зырянское различных степеней уплотнения после инкубации при 60 °С	179
<i>А.В. Закусина, В.С. Чепцов, Ю.Г. Изосимова, Л.А. Поздняков, С.В. Закусин, И.И. Толпецка</i>	
Формирование геохимического барьера в донных отложениях	181
<i>Д.А. Зеленина, Г.Д. Артемьев, Н.М. Попова, А.В. Сафонов</i>	
Мониторинг состояния инженерных барьеров безопасности методом наземного лазерного сканирования.....	182
<i>О.А. Ильина, Ин. И. Линге</i>	
Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов	186
<i>А.В. Кадакина, А.С. Семенова, И.Р. Тонян, А.Ю. Романчук</i>	
Особенности лабораторного определения коэффициента фильтрации глинистых материалов	188
<i>Р.А. Камышева, В.А. Лехов</i>	
Инженерно-геологическая характеристика свойств глинистых материалов инженерных барьеров безопасности ПЗГРО	190
<i>Ф.С. Карпенко</i>	
Разработка лабораторных стендов для определения коэффициентов фильтрации и минеральных преобразований системы инженерных барьеров безопасности в условиях ПЗРО	192
<i>П.П. Козлов, Е.А. Тюпина, В.В. Крупская</i>	
Сорбционные защитные барьеры на основе брусита и брусито-глинистых смесей	195
<i>В.А. Королев</i>	
Атомистическое моделирование поведения UO_2^{2+} на внешней базальной поверхности глинистых минералов с различным распределением заряда	198
<i>А.Д. Крот, Е.В. Тарарушкин, И.Э. Власова, А.Г. Калинин</i>	
Вопросы эволюции глинистых материалов в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов	200
<i>В.В. Крупская, С.В. Закусин, И.А. Морозов, Е.А. Тюпина</i>	
Исследование влияния алюмосиликатного иллитсодержащего сорбента на связывание ^{137}Cs и ^{85}Sr в составе цементной матрицы	203
<i>Т.Г. Леонтьева, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Н.А. Маковская</i>	

Перспективы использования суглинков Беларуси при захоронении очень низкоактивных радиоактивных отходов	206
<i>Н.А. Маковская, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева</i>	
Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО	209
<i>А.В. Малышев, А.В. Прядко, Е.А. Тюпина</i>	
Контактные взаимодействия материалов ИББ (бентонит-сталь) в модельных условиях ПГЗРО	213
<i>И.А. Морозов, В.В. Крупская, П.П. Козлов</i>	
База данных потенциальных материалов ИББ, как компонента информационной системы обоснования безопасности ПГЗРО	215
<i>А.А. Рукавичникова, Т.А. Королева</i>	
Стабильность глинистых частиц в подземных водах с учетом биогеохимических факторов для оценки рисков псевдоколлоидного транспорта актинидов	217
<i>А.В. Сафонов</i>	
Влияние минерального состава глины и температуры на сорбцию Cs(I), Sr(II), Np(V)	218
<i>И.Р. Тонян, А.С. Семенкова, И.А. Морозов, А.Ю. Романчук</i>	
Участие Томского политехнического университета в работах с барьерными глинистыми материалами	220
<i>А.О. Павлюк, Д.О. Чубреев</i>	
Список членов организационного комитета	222
Лекторы и члены программного комитета	223
Список зарегистрированных участников	224

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

Минералообразующие системы индустриального сырья на примере бентонита, каолина и цеолита

П.Е. Белоусов¹

Данная работа посвящена исследованию минералообразующих систем вулканогенного, терригенно-диагенетического и осадочного типа, на примере бентонитовых глин, цеолита и каолина. Изучение минералообразующих систем промышленно важных месторождений неметаллических полезных ископаемых является ключом к пониманию их образования, выявлению рудоконтролирующих факторов и позволит не только внести вклад в развитие фундаментальной науки, но и выработать поисковые критерии, что способствует развитию минерально-сырьевой базы высококачественного дефицитного индустриального сырья.

При изучении минералообразующих систем важным требованием является комплексный подход – изучение начинается с мелкомасштабного, регионального уровня, далее переходя на изучение геологического строения конкретных месторождений, текстурных особенностей пород и их состава, и заканчивая структурными особенностями и свойствами конкретных породообразующих минералов.

Большой вклад в изучение МС дает не только геологическая и минералогическая часть, но и экспериментальная. Именно лабораторный синтез позволяет понять параметры идеальных систем для образования того или иного минерала, а именно химический состав исходного субстрата, рН и химизм среды, оптимальные температура и давление.

Рассматривая процессы образования вулканогенных, а также терригенно-диагенетических неметаллических полезных ископаемых, на примере бентонитовой глины, цеолита и каолина, можно выделить основные обстановки и механизмы их образования и (рис. 1):

а) Активные континентальные окраины и прилегающие к ним краевые части платформ в эпоху активного вулканизма (рис. 1а). В первую очередь к ним относятся вулканогенно-осадочные (диагенетические), гидротермальные и гидротермально-метасамотические образования (Петров, 1974; Белоусов, Крупская, 2019). Данные условия образования характерны в основном для бентонита, цеолита и в меньшей степени для каолина.

б) Пассивные континентальные окраины и платформы в эпоху стабилизации тектонических движений (рис. 1б). К данному типу относятся глинистые породы (в основном бентониты и каолиниты) образовавшиеся в результате развития кор выветривания (остаточные), и их дальнейшего переотложения и уплотнения на стадии диагенеза (осадочный тип). Также в этой группе относятся цеолиты диагенетического генезиса, образовавшиеся из терригенного, биогенного и глинистого материала.

¹ ИГЕМ РАН, Москва, belousov.peter@list.ru

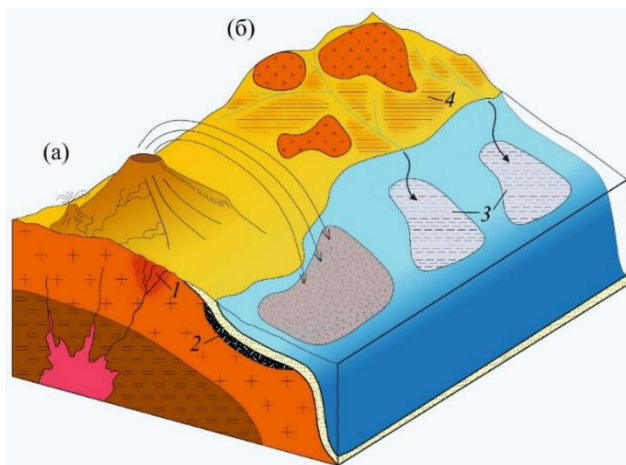


Рис.1 Упрощенная схема минералообразующих систем вулканогенного и осадочного типа (Белусов, Карелина, 2022): (а) - активная континентальная окраина; (б) – пассивная континентальная окраина. Генетические типы: 1 – гидротермальные; 2- вулканогенно-осадочные; 3 — осадочные, терригенно-диагенетические, 4 — остаточные

Для образования бентонитов необходима слабощелочная среда (6–7.5), открытая или полузакрытая система осадконакопления - заливы, лагуны, прибрежные озера [1,2]. Также для создания благоприятных условий необходим постоянный вынос избытка кремнезема, который образуется при разложении вулканического пепла. В противном случае могут образовываться цеолиты. Благоприятным фактором является высокое соотношение вода:вулканический пепел в системе.

Важной особенностью образования цеолитов вулканогенно-осадочного и гидротермального типов является наличие некоторых необходимых факторов, а именно: наличие высокого рН в системе (7.5-9); закрытый тип системы осадконакопления, обеспечивающий присутствие растворенного кремнезема внутри бассейна; низкое соотношение вода:вулканический пепел; высокое соотношение Mg^{2+} к H^+ (Дистанов, 2000).

Для каолиновых глин основным промышленным типом являются месторождения осадочного и остаточного типа, первично связанные с корами выветривания (Дистанов, 2000). Поэтому для образования каолинита важен влажный, жаркий, гумидный климат, наличие кислых лейкократовых магматических пород, например, гранитоидов. В геоморфологическом плане каолиновые глины приурочены к пенепленам, эрозионным и эрозионно-карстовым депрессиям. Каолины вулканогенно-осадочного и гидротермального генезиса образуются в кислой среде, рН

которой не превышает 5–6, по породам, содержащим достаточное количество полевого шпата.

Сравнивая условия образования бентонитовой глины, цеолита и каолина, становится ясно, что в большинстве случаев состав материнской породы не играет ключевой роли при их образовании (Белоусов, Карелина, 2022). Вулканогенно-осадочные и гидротермальные бентониты, цеолиты и каолиниты могут образоваться по туфам и пеплам от кислого до основного состава. Более того, вышеперечисленные породы могут и являться субстратом для образования другой породы.

Одним из важных рудоконтролирующих факторов являются геотектонические и палеогеографические условия осадконакопления и минералообразования, рН и химизм системы минералообразования, состав вмещающих пород, вторичные преобразования (приповерхностные, грунтовые и глубинные воды, процессы выветривания), температура и давление, наличие легкорастворимого кремнезема (аморфного и биогенного).

Работа проведена при финансовой поддержке РФФ 22-17-00252.

Белоусов П.Е. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья / П.Е. Белоусов, В.В. Крупская // Георесурсы. – 2019. - 21(3). - с. 79-90.

Петров В.П. Месторождения каолинов СССР. - М.: Недра, 1974. - 248 с.

Белоусов П.Е., Вулканогенно-осадочные и гидротермальные месторождения бентонитовой глины / П.Е. Белоусов, Н.Д. Карелина // Вулканология и сейсмология. - 2022. - №6.- С. 63–75.

Дистанов У.Г. Фанерозойские осадочные палеобассейны России: проблемы эволюции и минерализации неметаллов / У.Г. Дистанов, Е.М. Аксенов, А.А. Сабитов и др. – М.: Изд. Геоинформатика, 2000. с. 83-96.

Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита: синтез, свойства и перспективы применения в медицине

О.Ю. Голубева¹, Е.Ю. Бразовская¹, Ю.А. Аликина¹

Природные монтмориллониты как материалы, обладающие рядом уникальных свойств, таких как способность к ионному обмену, высокая катионно-обменная емкость, микро- и нанопористая структура, наличие поверхностных активных центров различной природы, давно и широко используются, в качестве высокоэффективных систем для выделения и очистки парафиновых углеводородов, разделения смесей различных газов и жидкостей, осушителей хладагентов, для извлечения радиоактивных изотопов из жидких отходов атомной промышленности, для решения ряда задач фармации и косметологии.

Уникальные структурные особенности слоистых силикатов со структурой монтмориллонита делают их перспективными материалами для использования в качестве наноконтейнеров для хранения лекарств, пористых матриц для стабилизации наночастиц и кластеров, разработки носителей лекарств пролонгированного действия, а также в качестве сорбентов медицинского назначения. Природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость, структурные и микроструктурные характеристики. Это ограничивает применение природных силикатов в ряде областей, где требуется точный контроль указанных характеристик, например в катализе и медицине. Проблемы непостоянства состава и свойств природных минералов привели к поиску путей получения слоистых силикатов со структурой монтмориллонита с воспроизводимыми характеристиками. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки, а также материалов для решения экологических задач, в том числе проблемы захоронения и утилизации жидких радиоактивных отходов.

В работе представлены результаты разработки подходов к направленному синтезу слоистых силикатов со структурой монтмориллонита (МТ) с заданными характеристиками. В

¹ ИХС РАН, Санкт-Петербург, olga_isc@mail.ru

гидротермальных условиях были синтезированы наноразмерные слоистые силикаты со структурой МТ систематически меняющегося состава $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$). Изучено влияние на процесс гидротермальной кристаллизации слоистых соединений со структурой МТ таких характеристик, как температура, давление, время синтеза, рН реакционной среды, природа исходных реагентов. Исследованы пористо-текстурные характеристики и физико-химические свойства образцов. Определены условия синтеза МТ с заданным размером частиц, пористо-текстурными характеристиками, катионно-обменной емкостью и морфологией. Проведено исследование основных закономерностей влияния структурных особенностей, химического состава и условий синтеза МТ на сорбционные характеристики и биологическую активность образцов.

Сорбционная способность образцов синтетических МТ была исследована в отношении витаминов (В1, В12), лекарственных препаратов (5-фторурацила), модельных препаратов, имитирующих среднемoleкулярные токсины (метиленовый синий), белков с различной молекулярной массой и степенью ионогенности (окситоцин, альбумин, иммуноглобулин), а также ионов тяжелых металлов. Исследования проводились в средах, моделирующих различные среды организма – среду желудка, кишечника и плазму крови. Проведены исследования десорбции модельного лекарственного препарата тиамин гидрохлорида (витамина В1) из алюмосиликатных матриц, предварительно насыщенных тиамин. Динамику высвобождения тиамин изучали *in vitro* в водных средах, с различными значениями рН среды, в статических условиях. Проведено исследование гемолитической активности и цитотоксичности синтезированных образцов. В ходе изучения гемолитической активности исследовался процесс разрушения эритроцитов с выходом гемоглобина в окружающую среду под действием исследуемых образцов. Цитотоксичность была исследована в отношении эндотелиальных клеток линии EA.hy 926 с использованием МТТ теста.

Полученные результаты позволяют сделать выводы о перспективности применения синтетических монтмориллонитов в качестве эффективных и не токсичных энтеросорбентов, гемосорбентов, систем доставки лекарственных препаратов с пролонгированным выходом, компонентов раневых покрытий.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (НИР № 0081-2022-0001).

Роль структурной организации октаэдрических ОН-групп в адсорбции молекул воды на базальной поверхности монтмориллонита

А.С. Каспржицкий¹, Г.И. Лазоренко^{1,2}, А.А. Кругликов¹, М.И. Маркелов¹

Связанная вода играет важную роль во многих межфазных процессах, определяя природу широкого класс явлений, таких как стабилизация дисперсии и агрегация глинистых частиц (Goebel et al., 2005), водный баланс в грунтах (Li et al., 2020), диэлектрическая проницаемость (Duniway et al., 2018), а также диффузия межслоевых катионов (Li et al., 2020). В работе исследована роль изоморфных замещений и структурной организации ОН-группы октаэдрического слоя при формировании связанной воды на базальной поверхности монтмориллонита. Рассмотрены модели с *цис*- и *транс*- вакантными конфигурациями ОН-групп и октаэдрическими замещениями ($Mg^{2+}/Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$). Установлено, что наиболее прочную связь молекулы воды образуют с мостиковыми атомами кислорода базальной поверхности, служащими акцепторами водородных связей. Участие в адсорбционном процессе ОН-групп проявляется в возникновении связывающих состояний Mg-ОН и Fe-ОН, повышающих стабильность в системе «монтмориллонит-вода». Энергия адсорбции молекул воды зависит не только от позиции ОН-группы, но и от типа изоморфного замещения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-79-10266, <https://rscf.ru/project/19-79-10266/>.

Goebel M.-O. et al. Soil wettability, aggregate stability, and the decomposition of soil organic matter. *Geoderma*. 2005. 128 (1-2), pp. 80-93.

Li D. et al. The dynamics of soil moisture balance components and their relations with the productivity of natural vegetation in an arid region of northwestern China. *Ecological Engineering*. 2020. 143, № 105672.

Duniway M.C. et al. Soil water dynamics at 15 locations distributed across a desert landscape: insights from a 27-yr dataset. *Ecosphere*. 2018. 9 (7), № e02335.

Li, X. et al. Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals. *Applied Clay Science*. 2020. 198, № 105814.

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

² НГУ, Новосибирск, glazorenko@yandex.ru

Влияние повышенной температуры на изменение микростроения водонасыщенных глинистых грунтов

**М.С. Чернов¹, А.Б. Ермолинский¹, В.Н. Соколов¹,
О.В. Разгулина¹**

В последние десятилетия вопросам изменения состава, строения и свойств водонасыщенных глинистых грунтов уделяется все больше внимания. Актуальность таких исследований во многом определяется возникающими практическими задачами, решение которых требует фундаментальных исследований с применением современных прецизионных методов исследования. В настоящем докладе представлены результаты исследований, полученные при решении двух научных задач, в которых принимает участие авторский коллектив в последние годы. Первая задача относится к установлению закономерностей формирования и изменения состава, строения и свойств массивов гидротермальных глинистых грунтов, развитых в районах современного вулканизма на полуострове Камчатка. Формирование и преобразование массивов таких грунтов происходит под действием термальных растворов, температура которых может достигать 100 °С и более. Вторая задача связана с описанием возможных изменений строения и свойств образцов искусственных грунтов, которые планируется использовать в качестве глинистых барьеров при подземном захоронении радиоактивных отходов. В процессе эксплуатации такие глинистые барьеры должны находиться в водонасыщенном состоянии и могут подвергаться нагреву до 60–80 °С и более. В данном докладе рассмотрены результаты исследований особенностей изменения микростроения при нагревании до 85 °С водонасыщенных образцов глинистых грунтов.

Анализ опубликованных результатов исследований об изменении свойств водонасыщенных глинистых грунтов при нагревании показал, что современное состояние исследований не позволяет установить общие закономерности их изменения. Так многие исследования показывают тенденцию к снижению прочности при недренированных испытаниях на одноосное и трехосное сжатие. Однако, по результатам некоторых исследований, можно увидеть, что повышение температуры может привести к увеличению прочности при испытаниях на одноосное и трехосное сжатие, либо не оказывает существенного влияния.

Исследования по уплотнению водонасыщенных глинистых грунтов при различных температурах от 10 до 90 °С показали, что нагрев образцов приводит к росту деформируемости образцов (Mitchell, Soga, 2005), а также

¹ Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: chernov@geol.msu.ru

более существенному ориентированию структурных элементов при уплотнении (Королёв и др., 1979).

Влияние температуры на свойства глинистых образцов с высокой влажностью в значительной степени зависит от изменения состояния воды в грунте. Так за счет изменения температурного состояния в диапазоне 20–90 °С происходит изменение в строении пленок связной воды. Известно, что при нагреве более 60–65 °С пленки адсорбционной воды разрушаются, также изменяется мощность пленок осмотической воды, и значительно уменьшаются значения ряда показателей свойств воды, характеризующих ее вязкость и диэлектрическую проницаемость, вместе с тем растет энергия теплового движения молекул (Осипов, Соколов, 2013). Эти явления приводят к перераспределению сил, действующих между структурными элементами грунта, за счет чего происходит преобразование его строения.

Как известно, особенностью глинистых грунтов является то, что структурные элементы в них, обычно имеют микронный и субмикронный размер, и сложены частицами глинистых минералов, что и определяет многие их свойства. Наиболее информативным методом исследования микростроения глинистых образцов является растровая (или сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ).

С помощью РЭМ возможно изучать мельчайшие детали строения глинистых образований: особенности микрорельефа поверхности; размер и форму глинистых частиц, их микроагрегатов и характер структурных связей между ними; размер и форму пор; степень ориентации структурных элементов. Для получения количественной информации о микростроении глинистых образований авторами было разработано ПО «СТИМАН». С его помощью можно проводить количественный анализ микростроения материала, по серии разномасштабных изображений. В результате могут быть получены данные о размере, форме и ориентации структурных элементов, построены кривые распределение структурных элементов по размеру, форме, площадям и т. д., а также оценен ряд других характеристик (Соколов и др., 2008).

Объектом исследования были мономинеральные пасты, приготовленные из порошка бентонитовой глины и каолинита при влажности близкой к верхнему пределу пластичности. Минеральный состав исследуемых образцов изучался методом рентгеновской дифрактометрии. Микростроение образцов паст изучалось в РЭМ, образцы для исследований готовились при температурах 20 и 85 °С.

Стоит отметить, что в ранее проводимых исследованиях о влиянии повышенных температур на изменение микростроения глинистых грунтов при их уплотнении фиксация микростроения образцов до и после

испытания проводилась при комнатной температуре. Коллективом авторов на основе метода вакуумной морозной сушки была разработана специальная методика фиксации микростроения образцов водонасыщенных глинистых грунтов различной консистенции, нагретых до температуры 85 °С.

Применение разработанной методики фиксации микростроения образцов позволило впервые получить изображения (рис. 1) и количественные микроморфологические показатели микростроения водонасыщенных глинистых грунтов, нагретых до 85 °С.

Количественный анализ микростроения образцов глинистых паст при разных температурах в программе «СТИМАН» показал, что происходят изменения в микростроении. Наблюдается перераспределение вклада пор различных категорий (по эквивалентному диаметру) в общую пористость образцов. Так установлен некоторый рост вклада пор менее 0,1 мкм в общую пористость в образце бентонитовой пасты, что может быть обусловлено частичной усадкой ультрамикроагрегатов из частиц смектита за счет выхода части молекул воды из межслоевого пространства. Также изменяется количество и вклад в общую пористость пор с эквивалентными диаметрами 0,1–1 и 1–10 мкм при повышении температуры. Это можно объяснить изменением строения микроагрегатов вследствие разрушения пленок адсорбционной воды на поверхности глинистых частиц и ростом энергии теплового движения, что может вызывать изменение энергии связи и, следовательно, изменение морфологии и типов контактов между структурными элементами. За счет таких изменений происходит сокращение микропор внутри микроагрегатов, что приводит к их более плотной агрегации, и при этом размер микропор между микроагрегатами несколько увеличивается (рис. 1).

Представленный в докладе методический подход изучения и анализа изменения микростроения водонасыщенных образцов глинистых грунтов при повышенных температурах (до 85 °С) позволит лучше понимать закономерности изменения их строения. Такие изменения, наряду с минеральным составом, оказывают существенное влияние на свойства глинистых грунтов при нагревании.

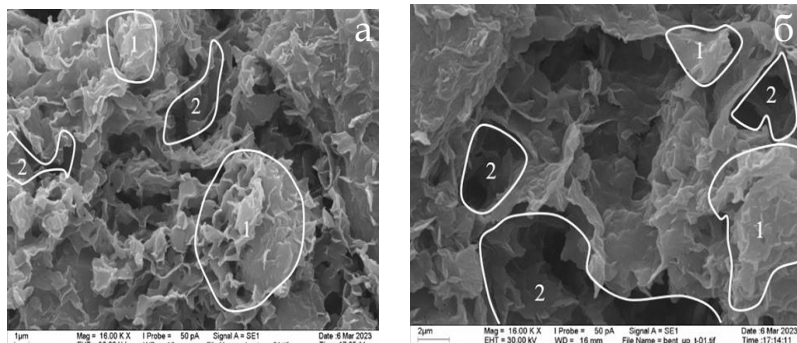


Рис. 1. РЭМ изображения образца пасты бентонита при увеличении 16000 раз: а – при 20 °С, б – при 85 °С. Обозначения: 1 – микроагрегаты; 2 – межмикроагрегатные поры

Результаты изучения преобразования строения глинистых грунтов при температурах порядка 85 °С, изложенные в докладе, позволят лучше понимать особенности изменения показателей свойств водонасыщенных глинистых грунтов при повышении их температуры, которые будут получены во время исследований с помощью нового комплекса испытательного оборудования для трехосного сжатия при температурах до +80 °С. Данный комплекс позволяет моделировать различные условия работы образцов в природных или искусственных массивах грунтов.

При подготовке материалов к докладу было использовано оборудование, приобретенное в рамках реализации Программы развития Московского университета (РЭМ LEO 1450VP, Германия; рентгеновский дифрактометр Rigaku ULTIMA-IV, Япония; Термостатическая анизотропная установка трехосного сжатия для испытания грунтов, Россия).

Mitchell J.K., Soga K. Fundamentals of Soil Behavior. - 3rd ed., 2005. – 558 p.

Королёв В.А., Коломенский Е.Н., Соколов В.Н. Влияние температуры на изменение микростроения водонасыщенных глин при их уплотнении //Инженерная геология, журнал АН СССР, 1979, №2, 77–86.

Соколов В.Н., Юрковец Д.И., Разгулина О.В. Исследование микроструктуры грунтов с помощью компьютерного анализа РЭМ-изображений // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2008. № 4. С. 377-382.

Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. — ГЕОС г. Москва, 2013. — 576 с.

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

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

Межплоскостные расстояния слоистых двойных гидроксидов с хлором в качестве межслоевого аниона

Е.С. Житова¹

Слоистые двойные гидроксиды представляют промышленно важный класс материалов для катализа и фармацевтики. Области их потенциального применения гораздо шире и включают, для примера, производство на их основе огнестойких материалов, сорбентов и удобрений. Востребованность данного класса веществ в качестве перспективных материалов предопределила необходимость их исследования на атомном уровне и развития надежных диагностических критериев. Одним из таких критериев для слоистых минералов является межслоевое расстояние – d_{00n} .

В работе будет представлен анализ кристаллических структур слоистых двойных гидроксидов с хлором в качестве межслоевого аниона с позиции межатомных взаимодействий. На основе наших и ранее полученных данных, будет представлена корреляция между химическим составом слоистых двойных гидроксидов с хлором и их межслоевым расстоянием d_{00n} . Величина межслоевого расстояния линейно зависит от заряда слоя.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ 22-77-10036.

¹ ИВУС ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, zhitova_es@mail.ru

Зондовая мессбауэровская диагностика процессов набухания в системе «лед-вода-монтмориллонит»

А.А. Залуцкий¹

На заре становления мессбауэровской спектроскопии (МС) была экспериментально зафиксирована трансформация спектров для «структурного» железа в монтмориллоните при изменении влажности минерала (Эйриш и Двореченская, 1978). Этот эксперимент позволил в дальнейшем авторам работы (Федорин и Храмченков, 2010) разработать на качественном уровне «веерный» механизм набухания глин. Однако, с целью подтверждения сказанного (или получения для этого количественных параметров) необходимы дополнительные исследования. Именно этому и посвящен настоящий доклад.

Представленный ниже фактический материал позволяет существенно расширить методические возможности МС применительно к природным глинам, и, в частности, для подтверждения модельных представлений, используемых для объяснения процессов набухания монтмориллонита.

Цель доклада – продемонстрировать специально созданный на базе зондовой МС подход, потенциально способный с использованием экспериментальных данных диагностировать на качественном уровне физику процессов набухания монтмориллонита.

Резюмируя фактический материал, были получены следующие основные результаты:

1. Для решения поставленных задач были выбраны два валентных состояния мессбауэровского зонда ^{57}Fe (Залуцкий, 2020). Экспериментальный спектр первого типа характерен для трехвалентного железа, состоящего из димеров железа и аморфных полимерных пленок («кластеров») (1 и 2 на рис. 1а, соответственно). Второй тип представлял собой суперпозицию двух парциальных спектров с параметрами, типичными для катионов Fe^{2+} , находящихся в высокоспиновом состоянии и в двух неэквивалентных положениях (формы 1, 2 на рис. 1б).

¹ ЯГТУ, Ярославль, zalutskii@mail.ru

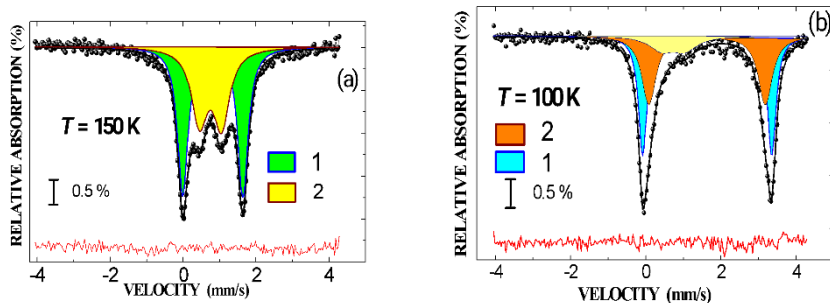


Рис. 1. Модельная расшифровка мессбауэровских спектров зондовых атомов ^{57}Fe в системе «лед–поверхность монтмориллонита»: 1 – димеры железа $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$, 2 – кластеры железа (а). 1 – форма 1 для Fe^{2+} , 2 – форма 2 для Fe^{2+} (b)

2. Разработан и апробирован методический подход, позволяющий разделять поверхностные силы различной природы – электростатические, дисперсионные, структурные и гидрофобные, присутствующие в тонких пленках связанной воды в глинистом минерале. При этом установлены границы применимости каждой из составляющей для расклинивающего давления $\Pi(h)$, что позволяет адекватно описать процессы набухания монтмориллонита.

3. В зависимости от толщины межслоевой пленки воды в монтмориллоните установлены два механизма ((1) кристаллический и (2) осмотический) набухания глины. Разработанная экспериментальная методика позволяет определить какой из (1) или (2) механизмов наиболее эффективно проявляется и/или доминирует в системе.

4. За присутствие процессов набухания в системе ответственны как наружные, так и межслоевые базальные поверхности смектитов. Поэтому с целью корректного исключения из рассмотрения других адсорбционных центров («сколов», «лунок» и т.п.) в природных системах использовалась методика зондовой МС. Получен широкий набор экспериментальных данных: (1). Анизотропия коэффициента диффузии ($|D_{\perp} - D_{\parallel}|/D_{\perp} \cong 25\%$); (2). Поведение фактора Лэмба-Мессбауэра ($f' \approx S(T)$) для мессбауэровского зонда Fe^{3+}) вблизи точки перехода (T_c) с последующим определением критического индекса ($\beta \cong 0,13$); (3).

Диагностика двух сценариев плавления 2D-льда. Результаты (1)-(3) дают нам право считать пленку замороженной воды в монтмориллоните двумерной.

5. Установленный набор составляющих для расклинивающего давления $(\Pi(h) = \Pi_g(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h)\Pi(h) = \Pi_g(h) + \Pi_m(h) + \Pi_s(h))$ позволил проанализировать условия равновесия глины и раствора. Зондовая методика позволяет обнаруживать присутствие в пленках воды «белого» и фликкер-шума. По результатам эксперимента установлен конкретный вид сценария перехода к динамическому хаосу в детерминированной системе.

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

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

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

Связь между данными малоуглового рентгеновского рассеяния и рентгеновской дифракции при определении минерального состава солонца (Джаныбекский стационар)

Р.Э. Мусаэлян¹

Весомый вклад в изучение структуры организации вещества внесли методы, построенные на базе рентгеновского излучения разной природы, генерируемого рентгеновскими трубками или ускорителями частиц. Нами были применены методы малоуглового рентгеновского рассеивания (МУРР) и рентгеновской дифракции (РД) для уточнения данных о структуре и составе вещества. Для получения данных МУРР был проведен комплексный эксперимент на станции БиоМУР «КИСИ-Курчатов», а данные РД были получены на базе ЦКП «Функции и свойства почв и почвенного покрова» Почвенного института им. В.В. Докучаева.

Объект исследования представлен профилем солонца (P01-15) на ключевом участке “Джаныбекский стационар” Института лесоведения РАН и находится на краю микропонижения на территории между 3–4 лентами Гослесополосы Чапаевск-Владимировка. В разрезе 01–15 изучены почвенные горизонты: AKL (0–5 см); низ BSN (10–20); Bkyz0 (30–50 см); Bkyz1 (50–70 см); Bkyzb0 (70–100 см).

Ход эксперимента.

Одним из объяснений объемных неоднородностей (50–350 нм), полученных нами в результате МУРР исследований, считалось минеральное вещество. Был дополнительно привлечен метод РД для проведения минералогического анализа. Изучалась фракция <1мкм, так как в ней содержатся глинистые минералы, представляющие интерес для получения аналогичных структурных размерностей, что и в МУРР исследованиях. Для каждого горизонта получены распределения МУРР сигналов материала шлифов (отобран с предметных стекол и закреплен для съемки на клейкой ленте). Вклад клейкой ленты и эпоксидной смолы учтен. Также из образцов, послуживших основой для изготовления шлифов, отобраны пробы на РД анализ.

Методы.

Минералогические исследования проводились методом РД с помощью универсального рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab SE (Япония). Съемка ориентированных препаратов из фракций, насыщенных магнием, выполнена в трех состояниях образца: а) воздушно-сухом, б) насыщенном этиленгликолем в течение 2 суток и в) после прокаливании

¹ ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева», Москва, romaniero1@gmail.com

при 550°C в течение 2 ч. Соотношения основных глинистых минеральных фаз рассчитываются по методу Бискайя (1964, 1965).

Технические характеристики станции «БиоМУР» описаны на сайте (<http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/beamlines/biosax/index.shtml>) НИЦ «Курчатовский институт».

Результаты.

Проведенный анализ опубликованных данных (Gommes, 2018; Lessovaia et al., 2016; Tsukimura et al., 2021; Tsukimura and Suzuki, 2020; Vasil'kov et al., 2021) показал, что отмеченная вариабельность средних значений диаметров неоднородностей в разных горизонтах солонца могут быть связаны как со свойствами твердой фазы, так и свойствами порового пространства. С использованием МУРР была определена функция распределения инерции фазовых неоднородностей по размерам в почве. Неоднородностью считается наличие границы раздела фаз, обладающих разными коэффициентами рентгеновской плотности. Диагностика фаз в измерениях МУРР является нетривиальной задачей, так как результаты метода представлены только данными о диаметрах неоднородностей вещества. В общем смысле МУРР показывает фазовую "сложность" (например, полидисперсность) образца.

Основная дифференциация вещества, как по данным МУРР, так и по данным РД была проявлена в верхних горизонтах (SEL, BSN) почвенного профиля. Минералогически отмечено, что с глубиной наблюдается увеличение содержания смектита и смешаннослойных образований иллит-смектитового ряда (с 25% до 45%) и уменьшение иллита (с 63% до 43%). Содержание хлорита (4–6%) и каолинита (5–7%) стабильно во всем профиле. На всем остальном протяжении профиля (с глубины 30см) соотношение глинистых минералов колеблется в незначительных пределах (4–7%). Такое изменение минерального состава нашло частичное отражение в профильном распределении среднего диаметра неоднородностей по данным МУРР, согласно которому в верхних горизонтах диаметр неоднородностей больше.

Обсуждение.

Выявленные нами закономерности минерального состава и данных МУРР исследований могут быть связаны с тем, что для иллитовых частиц, доля которых выше в верхних горизонтах, характерен больший средний размер 100-300 нм, тогда как для смектитовой фазы он меньше: 10- 100 нм (Alekseev, 1999) или 60-95 нм (Krinari et al., 2013), что требует дальнейших исследований. Тем не менее, считается, что в полидисперсных системах с неизвестным составом граница "твердая фаза – поровое пространство" дает наибольший вклад в общий рентгеновский сигнал, т. к. этот переход

наиболее контрастен по рентгеновской плотности. Таким образом, можно предположить, что МУРР данные в большей степени определяются характеристиками нанопористости, нежели минеральным составом.

Также хотелось бы отметить, что полученные данные о составе илистой фракции согласуются с ранее выдвинутыми положениями о формировании минерального состава SEL горизонта в солонце (Хитров, Варламов, 2019). Накопление иллита обусловлен вымыванием в щелочной среде глинистых частиц наименьшего размера (смектита и смешаннослойных структур иллит-смектитового ряда) в нижележащие горизонты и/или поглощением ими калия с дальнейшим образованием иллита.

Выводы.

В результате минерального анализа была выявлена дифференциация вещества между поверхностными горизонтами (SEL, BSN). Таким образом однотипность по профилю объемных неоднородностей, полученных в результате МУРР исследований, дискуссионное и требует дальнейших исследований для объяснения их природы с точки зрения состава минерального вещества.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №21-74-20121.

Alekseev, V.E., 1999. Mineralogy of Pedogenesis in the Steppe and Forest-Steppe Zones of Moldova: Diagnostics, Parameters, Factors, and Processes. Chisinau.

Biscaye, P. E. Distinction between kaolinite and chlorite in Recent sediments by X-ray diffraction // Amer. Miner., 1964. 49, p. 1281-1289.

Biscaye, P. E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // Geological Society of America Special Bulletin. 1965. 76, p. 803-832.

Krinari, G.A., Khranchenkov, M.G., Rakhmatulina, Y.S., 2013. Mechanisms of inverse transformations of secondary micas: Evidence from changes in the illite-smectite structure. Dokl. Earth Sci. 452, 1014-1019. <https://doi.org/10.1134/S1028334X13100036>

Gommes, C.J., 2018. Stochastic models of disordered mesoporous materials for small-angle scattering analysis and more. Microporous Mesoporous Mater. 257, 62-78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.009>

Lessovaia, S.N., Plötze, M., Inozemzev, S., Goryachkin, S., 2016. Traprock Transformation into Clayey Materials in Soil Environments of the Central Siberian Plateau, Russia. Clays Clay Miner. 64, 668-676. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.064042>

Tsukimura, K., Miyoshi, Y., Takagi, T., Suzuki, M., Wada, S. ichiro, 2021. Amorphous nanoparticles in clays, soils and marine sediments analyzed with a small angle X-ray scattering (SAXS) method. Sci. Reports 2021 11 1, 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86573-9>

Tsukimura, K., Suzuki, M., 2020. Quantifying nanoparticles in clays and soils with a small-angle X-ray scattering method. J. Appl. Crystallogr. 53, 197. <https://doi.org/10.1107/S1600576719017266>

Хитров Н. Б., Варламов Е. Б. Региональное разнообразие минералогического состава солонцов России // Почвоведение. 2019. № 1. С. 79-96. doi: 10.1134/S0032180X19010088

Оценка степени кристалличности каолинитов из различных месторождений Российской Федерации

А.А. Нестеренко¹, Т.А. Королева¹, И.А. Морозов¹

Каолиновые глины широко используются в различных отраслях промышленности, при этом известно, что особенности состава глин и степень кристалличности каолинита в значительной степени сказывается на свойствах пород и определяет области использования.

Кроме основных областей применения каолиновых глин, таких как керамика и фарфор, бумажная и др., в последнее десятилетие каолиновые глины также использовались для создания внутренних барьеров безопасности при выводе из эксплуатации промышленных уран-графитовых реакторов (Крупская и др., 2018). Основываясь на этом опыте, каолиновые глины рассматриваются как одни из кандидатных материалов для создания глинистых компонентов инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в геологическом могильнике на участке недр «Енисейский», Красноярский край (Крупская и др., 2023).

В данной работе были рассмотрены каолины из нескольких месторождений РФ – Кантанское, Кыштымское, Невьяновское, Журавлинный Лог, а также для сравнения были взяты образцы месторождений Просьяновское и Глуховецкое. Комплекс методов составили: рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, термический анализ, рентгенфлуоресцентный анализ, методы тестирования свойств глин, включая набухание, водопроницаемость, водопоглощение, пластичность и т. д.

Результаты проведенных исследований позволили выявить основные характеристики строения каолинита различных месторождений РФ и их определяющее влияние на свойства глин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-17-00252.

Крупская В. В., Бирюков Д. В., Белоусов П. Е., Лехов В. А., Романчук А. Ю., Калмыков С. Н. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. — 2018. — № 2 (3). — С. 30—43.

Крупская В.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский», // Радиоактивные отходы, 2023, № 2 (23) (в печати). DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-XX-XX.

¹ ИГЕМ РАН, Москва, 555stasy@mail.ru

Ионообменные свойства гетерофиллосиликатов – титаносиликатных глин

**Т.Л. Паниковский¹, Г.О. Калашникова¹, В.Н. Яковенчук,
А.В. Базай, Д.В. Грязнова, С.В. Кривовичев**

Слоистые титаносиликаты близки по своему строению к классическим глинам и ввиду структурных особенностей более устойчивы в агрессивных средах и могут иметь преимущества при использовании в качестве ионитов. В основе кристаллической структуры гетерофиллосиликатов лежат *НОН*-пакеты, состоящие из гетерополиэдрических слоёв *H* (от hetero) и октаэдрических слоёв *O*. Гипотетически, гетерополиэдрические слои *H* в гетерофиллосиликатах можно получить из таковых в филлосиликатах путём замены Si_2O_7 группы на 5- или 6-координированные атомы Ti, Zr или Nb (Рис. 1а,б).

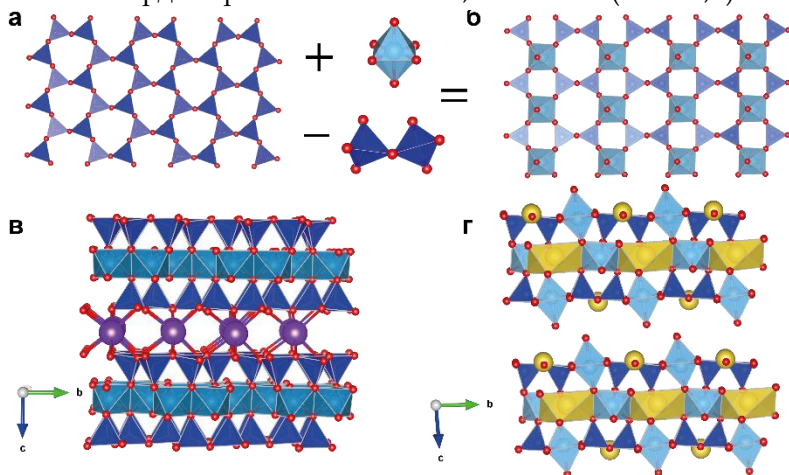


Рисунок 1. Тетраэдрический слой в слюдах (а), гетерополиэдрический слой в гетерофиллосиликатах (б), кристаллическая структура мусковита (в) кристаллическая структура мурманита (г).

Как и в случае филлосиликатов, разнообразие кристаллических структур гетерофиллосиликатов существенно увеличивается за счёт различного строения межслоевого пространства (внедрение различных катионных и анионных группировок), а также широкого изоморфизма в октаэдрических слоях (на рисунке в структуре мусковита межпакетное расстояние занято катионами K^+ , а в мурманите это пространство свободно).

В гетерофиллосиликатах между *НОН*-пакетами располагаются межслоевые *I*-блоки, в зависимости от его размера широко варьируется межблоковое расстояние, что делает возможным использование данного типа структур для пилларинга (Ferraris 2008). Недавние работы по

¹ ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, t.panikorskii@ksc.ru.

исследованию ионообменных свойств гетерофиллосиликатов, показали их эффективность в сорбции халькофильных элементов: Ag, Cu, Zn и т.д. (Lykova et al. 2015 a,b). Также в последние годы был открыт ряд трансформационных минералов этого класса, формирование которых происходит в результате реакций природного катионного обмена (Пеков и др. 2012, 2014, Lykova et al. 2016).

Нами был проведён ряд экспериментов по декатионизации природного мурманита и исследования катионного обмена в водных растворах катионов Cs⁺, Cd²⁺, Pb²⁺. В результате кислотной обработки мурманит, Na₂Ti₂(Si₂O₇)O₂ · 2H₂O, может терять весь натрий с образованием фазы □₂Ti₂(Si₂O₇)(OH)₂ · 2H₂O согласно изоморфному замещению 2Na⁺ + 2O²⁻ ↔ 2□ + 2(OH)⁻. В результате катионного обмена, было показано что протекание реакций замещения 2Na⁺ ↔ Pb²⁺ + □, 2Na⁺ ↔ Cd²⁺ + □ хоть и близки, но при этом реализуются с помощью различных структурных механизмов.

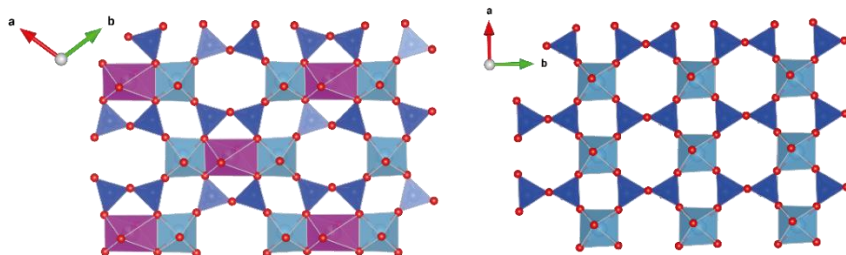


Рисунок 2. Гетерополиэдрический слой в структуре Cd- замещённого мурманита (слева) и в структуре Pb-замещённого мурманита.

Вхождение в структуру катионов Cd²⁺ (Рис. 2) осуществляется в 1/2 позиций натрия в центре шестичленных колец H-слоя. При этом замещении происходит изменение координационного числа катиона с 8 на 6 и происходит деформация шестичленных колец, путём «стягивания» связей к катиону Cd²⁺ в виду большей валентной насыщенности и меньшего ионного радиуса по сравнению с натрием. Данный упорядоченный механизм вхождения Cd²⁺ в структуру мурманита ведёт к увеличению числа независимых позиций в структуре мурманита и изменению параметров элементарной ячейки с $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$ Å, $\alpha = 86.385(9)$, $\beta = 81.967(10)$, $\gamma = 89.970(9)^\circ$ в диагональную $\alpha = 8.8154(11)$, $b = 8.8363(11)$, $c = 11.694(4)$ Å, $\alpha = 98.786(17)$, $\beta = 90.954(17)$, $\gamma = 106.039(11)^\circ$.

Внедрение Pb²⁺ в структуру мурманита не приводит к изменению метрики элементарной ячейки, однако имеет особенность: Pb²⁺ занимает позиции в межпакетном пространстве, усиливая взаимодействие между соседними пакетами, что приводит к уменьшению параметра c с 11.6477(15) в исходном мурманите до 11.2934(16) Å в Pb-замещённом.

Ferraris G. Heterophyllosilicates, a Potential Source of Nanolayers for Materials Science. In: Krivovichev S.V. (eds) Minerals as Advanced Materials I. Springer, Berlin, Heidelberg 2008.

Пеков И.В., Лыкова И.С., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Белаковский Д.И., Золотарев А.А. мл., Зубкова Н.В. Звягинит NaZnNb₂Ti[Si₂O₇]₂O(OH,F)₃(H₂O)_{4+x} ($x < 1$) – новый минерал группы

эпистолита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). Записки РМО, 2014. 143. 2. 45-63.

Пеков И.В., Бритвин С.Н., Зубкова Н.В., Чуканов Н.В., Брызгалов И.А., Лыкова И.С., Белаковский Д.И., Пущаровский Д.Ю. Вигришинит $Zn_2Ti_{4-x}Si_4O_{14}(OH,H_2O,\square)_8$ – новый минерал из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия). Записки РМО. 2012. 141. 4. 12-27.

Lykova I. S. et al. Calciomurmanite, $(Na,\square)_2Ca(Ti,Mg,Nb)_4[Si_2O_7]_2O_2(OH,O)_2(H_2O)_4$, a new mineral from the Lovozero and Khibiny alkaline complexes, Kola Peninsula, Russia. *European Journal of Mineralogy*. – 2016. Т. 28. №. 4. С. 835-845.

Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A. Jr. Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals, Part I. Ag- and Cu-exchanged lomonosovite and Ag-exchanged murmanite. *European Journal of Mineralogy*, 2015a, 27(4), 535–549.

Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A. Jr., Giester G. Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals. Part II. Vigrishinite and Zn-exchanged murmanite. *European Journal of Mineralogy*. 2015b. 27(5). 669–682.

Оценка распределения заряда в смектитах алкиламмонийным методом, методом Cu-trien и по расчету структурных формул

**Б.В. Покидько¹, В.И. Крупская¹, О.В. Закусина¹,
С.В. Закусин¹**

Основной характеристикой смектитов, определяющей их физико-химические свойства, является распределение и локализация изоморфных замещений в кристаллической структуре (Cristidis, 2008). По нашему мнению, можно рассматривать все основные свойства смектитов, включая состав обменного комплекса, склонность к агрегации, термическую устойчивость (Qin, 2021), как и ряд производных физических и химических свойств (пористость, катионообменная способность, способность к набуханию и структурообразованию, как производную от этой основной структурной характеристики.

Нами разработан подход для исследования распределения заряда в смектитах с использованием комплекса взаимодополняющих методов (рис. 1), позволяющий получить достоверное представление о кристаллической структуре смектитов.

Данная методология включает следующие составляющие:

I. Адсорбционный метод/подход, основанный на использовании экспериментальных данных об адсорбции катионов (метод Cu-trien) с оценкой следующих параметров смектитов:

1) Величина средней емкости катионного обмена (EKO_{cp}) – показатель, характеризующий усредненные адсорбционные характеристики смектитов и позволяющий, зная молекулярную массу половины формульной единицы смектита ($M_{hSU} \sim 360$ г/моль) перейти к оценке средней плотности заряда ($l_{cp}, e^-/hSU$) с использованием соотношения (1).

$$EKO = 100000 * c_p M_{hSU} \quad (1)$$

2) Определение «истинного» значения $EKO_{ист}$, и соответственно точного количества изоморфных замещений. При использовании метода Cu-trien можно экспериментально оценить долю т.н. рН-зависимого заряда (заряд боковых граней, EKO_{pH}), используя материальный баланс ($EKO_{ист} = EKO_{cp} - EKO_{pH}$). Решение данной задачи предполагает экспериментальное определение рН-зависимости адсорбции Cu-trien с учетом изменения молярного коэффициента экстинкции при изменении рН.

¹ ИГЕМ РАН, Москва

3) Оценка доли тетраэдрического и октаэдрического заряда в общем количестве изоморфных замещений по значениям емкостей тетраэдрической ($EKO_{тетр}$) и октаэдрической ($EKO_{окт}$) сетки в составе 2:1 слоя смектита. Экспериментальная техника заключается в переводе смектитов в Li^+ -форму, подготовке термообработанной Li^+ -формы ($250^{\circ}C$, 12 ч) и определение доли T- и O-заряда по снижению значения ЕКО после термообработки (2)

$$тетр = EKO_{Li-T} = 250 \text{ SEKOLi} \quad (2)$$

II. Расчет структурных формул смектитов по результатам химического анализа с применением количественного рентгенодифракционного анализа и анализа состава обменного комплекса.

Метод заключается в определении элементного состава образцов при помощи рентгенофлуоресцентного анализа. Расчет усредненной формулы смектита проводится с поправками на количественное содержание основной фазы и примесей (количественный рентгенофазовый анализ), с учетом, определения точного состава обменного комплекса (Na^+ , Ca^{2+} , $K_{обм}$ -обменный калий, вытесняемый $Cu(trien)^{2+}$, $Mg_{обм}$ – обменный магний, позволяющий рассчитать Mg , входящий в структуру (Mg_{st}). Использование данного блока методов, позволяет рассчитать среднюю плотность заряда и ЕКО, а также заряды (ЕКО) отдельно слоев тетраэдров и октаэдров, кроме того, определить природу имеющихся изоморфных замещений).

III. Оценка распределения плотности заряда смектита алкиламмонийным методом (метод АА).

Метод заключается в получение органомодифицированных форм смектитов обработкой избытком первичных алкиламмониевых катионов (с использованием серии/гомологического ряда первичных алкиламинов) с последующим определением положения базального рефлекса в малоугловой части рентгеновского спектра (метод рентгеновской дифракции).



Рис. 1. Методический подход к анализу структурных характеристик смектитов

Применение метода АА позволяет оценить средние значения плотности заряда (а также, ЕКО), не дифференцируя заряд по тетраэдрическим и октаэдрическим сеткам, однако в качестве уникальной информации может быть получена гистограмма распределения, т. е. массовые доли) слоев, имеющих различную плотность заряда (а также, ЕКО) в изучаемом образце.

В представляемом докладе приведены примеры использования комплексного подхода для исследования кристаллической структуры смектитов.

Christidis E. Validity of the structural formula method for layer charge determination of smectites^ a re-evaluation of published data. 2008. Applied clay science, 42, pp.1-7.

Qin Y., Peng T., Sun H., Zeng L., Li Y., Zhou C. Effect of montmorillonite layer charge on the thermal stability of bentonites. Clays and Clay Minerals. 2021, 69(3), pp. 328-338

Индексы «кристалличности» и реальная структура природных каолинитов

Б.А. Сахаров¹, В.А. Дриц²

Анализ возможных дефектов в структуре каолинита показал, что искажения реальной структуры 1:1 слоев не допускают таких дефектов упаковки, как взаимное вращение слоев на $\pm 120^\circ$, смещения слоев на отрезки кратные $\pm b/3$ и модель с разным положением октаэдрической вакансии, описанные в литературе (Murray, 1954; Brindley, Robinson, 1946; Plançon, Tchoubar, 1977). Согласно (Bookin et al., 1989) основные дефекты в структуре каолинита возникают в результате того, что один и тот же каолинитовый слой может иметь две межслоевые трансляции, связанные друг с другом плоскостью симметрии. Случайное чередование таких слоев в кристаллитах будет создавать структурные фрагменты правого и левого каолинита и, таким образом, вызывать структурный беспорядок. Из-за тригональной симметрии 1:1 слоя может также существовать вектор слоевого смещения вдоль зеркальной плоскости. Также возможны случайные смещения слоев на произвольные трансляции или их повороты на произвольные углы. Модель реальной структуры каолинита, определяемая вероятностью таких дефектов, может быть установлена только моделированием экспериментальной дифракционной картины. На основе этой модели были промоделированы экспериментальные дифрактограммы природных каолинитов (Plançon et al., 1989; Sakharov et al., 2016; Drits et al., 2021) и показано, что изученные образцы состоят из физической смеси двух различных популяций кристаллитов каолинита с высоко- (НОК, high ordered kaolinite), и низко-упорядоченными (ЛОК, low ordered kaolinite), структурами, которые в разных соотношениях встречаются в разных образцах.

Метод моделирования дифракционных картин не используют в обычных исследованиях каолинитов, поскольку он достаточно сложен. Для оценки совершенства их структуры часто применяют, так называемые, индексы «кристалличности» (Hinckley, 1963; Stoch, 1974; Range, Weiss, 1969; Aparicio et al., 2006; Chmielová, Weiss, 2002) основанные на простых измерениях высот рентгеновских дифракционных пиков в области отражений 02l, 11l, как наиболее чувствительных к структурным дефектам. Эти индексы являются эмпирическими параметрами и используются лишь для того, чтобы каким-то образом различать те или иные образцы. В отличие от индексов «кристалличности» Экспертная система (Plançon, Zakharie, 1990). тоже использует набор простых измерений на дифрактограмме для изучения дефектов в каолинитах. Данный подход основан на систематическом анализе дифракционных

¹ ГИНРАН, Москва, sakharovba@gmail.com

² ГИНРАН, Москва, victor.drits@mail.ru

картин, рассчитанных авторами для структурных моделей с различными типами дефектов в каолининовой структуре. Предполагалось, что она будет оценивать некоторые реальные структурные параметры дефектных каолинитов.

В настоящей работе моделированием рентгеновских дифракционных картин изучены 30 мономинеральных каолининовых образцов, для которых были установлены, как содержание НОК и ЛОК фаз, так и их структурные параметры. Кроме того, для всех образцов рассчитаны разные индексы «кристалличности», предложенные в литературе, а также проанализированы их дифрактограммы с помощью Экспертной системы. Полученные данные сравнивались с результатами моделирования экспериментальных дифракционных картин. Анализ последних показал, что все образцы оказались смесью НОК и ЛОК фаз с соотношением, меняющимся от 0.86: 0.14 до 0.04: 0.96. Кроме того выяснилось, что индивидуальные НОК и ЛОК фазы в разных образцах не слишком сильно различаются друг от друга по содержанию разных дефектов. Более того оказалось, что для одного и того же образца размеры областей когерентного рассеяния в плоскости слоев и общее число слоев в кристаллитах и степень ориентации частиц, соответствующие индивидуальным НОК и ЛОК фазам одинаковы или очень близки. Все эти особенности реального строения каолинитов показали, что соотношение НОК и ЛОК фаз является основным фактором, который формирует распределение интенсивности на дифракционной картине. Поэтому выяснилось, что значения разных индексов «кристалличности» каолинитов в той или иной степени пропорциональны соотношению НОК: ЛОК фаз в изучаемом образце. Были построены зависимости значений НОК и индексов «кристалличности», которые описываются разными регрессиями. Полученные уравнения можно использовать для нахождения концентраций НОК и ЛОК в природных каолинитах. Среди индексов «кристалличности» самая лучшая взаимосвязь проявляется для НОК и индекса Хинкли, HI, которая описывается квадратным уравнением $НОК(\%) = 12.236 HI^2 + 25.464 HI - 1.2622$ с фактором корреляции $R^2=0.993$. Таким образом, все индексы «кристалличности» теперь приобретают некий физический смысл через величину НОК. Вместе с тем Экспертная система не может считаться надежным методом для однозначной структурной интерпретации каолининовых образцов, поскольку она часто предсказывает однофазные образцы с высокодефектной структурой, тогда как метод моделирования устанавливает в них смесь НОК и ЛОК фаз. С другой стороны, для некоторых двухфазных образцов с низким содержанием ЛОК фазы, полученным моделированием дифракционных картин, Экспертная система предсказывает содержание низкодефектной НОК фазы больше 100%.

Работа выполнена в рамках темы Государственного задания ГИН РАН

Aparicio, P., Ferrell, R., Galán, E., A new kaolinite order index based on XRD profile fitting. Clay Minerals 2006, 41, 811–817.

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

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

Chmielová M., Weiss Z., Determination of structural disorder degree using an XRD profile fitting procedure. *Applied Clay Science* 2002, 22, 65–74.

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

Hinckley D.N. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina. *Clays and Clay Minerals* 1963, 11, 229–235.

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

Plançon A. and Tchoubar C. Determination of structural defects in phyllosilicates by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals* 1977, 25, 436–450.

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

Plançon A., Zakharia C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. *Clay Minerals* 1990, 25, 249–260.

Range K.J., Weiss A. Über das Verhalten von kaolinitit bei hohen Drücken. *Deut. Keram. Ges.* 1969, 46, 231–288.

Sakharov B.A., Drits V.A., McCarty D.K., Walker G.M. Modeling of powder X-ray diffraction patterns of the Clay Minerals Society kaolinite standards *Clay and Clay Minerals* 2016, 64, 314

Stoch, L. *Mineraly Ilaste*. Geological Publishers, Warsaw, 1974, 186–193.

Глинистые минералы и условия их образования в глубоких горизонтах фундамента Южно-Татарского свода

Л.М. Ситдикова¹

Одной из важнейших особенностей в строении глубоких горизонтов земной коры Восточно-Европейской платформы является выявление высокой геодинамической активности региона, связанной с пластинчаточешуйчатым строением фундамента с дальнейшим формированием разуплотненных зон больших глубин. Вещество изученных зон разуплотнений представлено гидротермально-проработанным комплексом высокометаморфизованных пород фундамента архей-протерозойского возраста (Sitdikova, 2014).

Особенностью этих зон является широкое проявление в них комплекса гидротермально-метасоматических процессов сопровождающих механическую деструкцию пород, в результате которой формируются различные формы пустотно-порового пространства. Гидротермально-метасоматические процессы в этих зонах приводят к изменению исходного минерального состава метаморфических толщ, что выражается в широком распространении разнообразных комплексов тонкодисперсных и, в частности, глинистых минералов. Среди комплекса тонкодисперсных минералов важную роль играют и рудные минералы.

В целом, глинистые минералы гидротермально-проработанных зон пород фундамента имеют большое значение как индикаторы физико-химических условий формирования, как зон разуплотнений, так и физико-химического режима гидротермальных флюидов, мигрирующих в ходе формирования и последующей эволюции этих зон.

Изучение тонкодисперсной составляющей вещества зон разуплотнений метаморфических пород фундамента позволяет выделить широкий спектр глинистых минералов, окислов и гидроокислов железа, в ряде случаев сульфидов железа, что позволяет качественно оценить температурный и барический режимы развития зон и, развивающихся в них низкотемпературных гидротермальных процессов.

Неустойчивые термодинамические условия глубоких горизонтов способствовали широкому развитию тонкодисперсных фаз различных минеральных видов не характерных для описываемых глубин и представленных в основном комплексом наноразмерных минералов. Эти зоны сложены комплексом глинистых метастабильных минералов, парагенетические ассоциации которых отражают специфические термодинамические условия глубоких горизонтов, характеризующиеся резко меняющимся давлением и нестабильным температурным режимом. По результатам комплексных исследований были выделены два ведущих минеральных комплекса, которые связаны с периодически меняющимся давлением разуплотненных зон.

Первый комплекс, связанный с ориентированным односторонним типом давления, представлен тонкодисперсными стресс-минералами, наноразмерные величины выделений которых позволяет им сохранять

¹ *Институт геологии и нефтегазовых технологий Казанского (Приволжского) федерального университета, г.Казань, sitdikova8432@mail.ru*

энергетически высокоструктурную структуру, который в основном представлен комплексом стабилизированных хлоритов с ионами Fe^{3+} , Al^{3+} в октаэдрах, с Fe^{2+} в бруситовом слое, комплексом смешанослойных фаз на базе иллит-монтмориллонита (с соотношением слоев 70:30), упорядоченных хлорит-монтмориллонитов (корренситов), а так же развитием типичных стресс-минералов: антофиллита, стилипномелана и цеолитов (ломонтита) (Sitdikova, 2014).

Другой комплекс минералов характеризуется развитием тонкодисперсных диоктаэдрических слюд политипа 1M, 1Md, которые в процентном соотношении преобладают над слюдами политипа 2M1, комплексом нестабилизированных хлоритов с низким содержанием Fe^{3+} и Al^{3+} в октаэдрах с преобладанием неупорядоченных хлорит-монтмориллонитов, биотит-вермикулитов и комплексом антистресс-минералов: вторичным кварцем, кальцитом, альбитом, алунином.

Энергетическая стабильность выделенных комплексов тонкодисперсных и глинистых минералов проявляется не только в их минеральных видах, но и, что особенно важно, в формах их сочетаний, который выявляется на основе структурно-текстурных характеристиках.

Наноразмерные комплексы минералов первого комплекса характеризуются развитием упорядоченных текстур упаковки пластин глинистых минералов, таких как: ламинарные, микрослоистые, требующие для их формирования высоких энергетических затрат. Глинистые минералы второго комплекса характеризуются пространственно-неупорядоченными текстурами их упаковки: скорлуповато-бутоначатыми, глобулярно-бутоначатыми, трубчатыми и фибрилловидными типами. Формирование таких текстур связано с их возникновением в низкоэнергетических полях, а форма минеральных агрегатов во многом определяется внутрикристаллическими напряжениями, связанными с дефектами и несовершенством внутрикристаллической структуры глинистых минералов.

Изучение структур минеральных видов и текстур наноминеральных комплексов выделенных комплексов пород больших глубин свидетельствуют, что формирование их текстурных особенностей отражает равновесие внутрикристаллической и внешней стресс-энергетики пород, что является важнейшим кристаллохимическим индикатором геодинамических процессов глубоких горизонтов земной коры изученного региона.

Полученные результаты исследований свидетельствуют, что в этап ориентированных стрессовых напряжений метаморфических пород фундамента происходило уплотнение первичного субстрата, диспергирование и перекристаллизация вещества. В стадию снятия напряжения преобладали деформации растения пород, сопровождавшиеся возникновением систем трещиноватости, разуплотнением пород при активной гидротермально-метасоматической проработки вещества. Именно в этот период происходило возникновение ассоциаций глинистых минералов, характерных для типичных гидротермалитов.

Формирование зон разуплотнений сопровождалось активным поступлением последовательных порций гидротермальных флюидов, при участии которых происходили активные процессы

гидротермального изменения метаморфических пород фундамента и формирования комплекса глинистых минералов больших глубин.

Sitdikova L. Mechanism of formation of pores and voids in unconventional reservoirs at great depths in the crystalline basement of the East Russian Plate / L.Sitdikova // International Multidisciplinary Scientific GeoConference. - SGEM, 2014. - V. 1. - p. 199-206.

Sitdikova L.M. Crystallochemical features of chlorites of the Earth crust deep horizons / L.M. Sitdikova // International Multidisciplinary Scientific GeoConference. - SGEM, 2014. - V. 1. - p. 43-50.

Компьютерное моделирование структуры и динамики водородных связей в кристалле таумасита

Е.В. Тарарушкин¹, А.Г. Калиничев²

Таумасит, $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, относится к эттрингитовой группе гидратированных сульфатов кальция и, по сути, является индикатором сульфатной коррозии бетонов на основе портландцементов. Как и эттрингит, таумасит обладает столбчатой кристаллической структурой. Но, в отличие от эттрингита, в столбиках таумасита, $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$, расположены кремнекислородные октаэдры. Каналы же таумасита заполнены только анионами (SO_4^{2-} и CO_3^{2-}). Связь между столбиками и анионами в каналах преимущественно осуществляется за счёт водородных связей. Водородные связи также формируются между гидроксильными группами таумасита и молекулами H_2O , обеспечивая устойчивость столбиков таумасита. Таким образом, количественные характеристики структуры и динамики водородных связей определяют многие свойства таумасита, включая упругие константы и колебательные спектры.

Атомистическое компьютерное моделирование – эффективный способ исследования поведения водородных связей в различных кристаллогидратах, а также при их взаимодействии с водными растворами. В настоящей работе мы используем модифицированную версию силового поля ClayFF (Cygan et al., 2021) для моделирования таумасита методом классической молекулярной динамики. Как было ранее показано при исследовании эттрингита (Tararushkin et al., 2022), модифицированная версия ClayFF позволяет более корректно воспроизводить механические свойства минерала и колебательные спектры за счет формирования более точного описания поведения водородных связей между структурными гидроксильными группами и молекулами H_2O .

Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.

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

Tararushkin E. V., Pisarev V. V., Kalinichev A. G. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field. Cem. Concr. Res. 2022, 156, 106759.

¹ НИУ ВШЭ, Москва, Россия, etararushkin@hse.ru

² Laboratoire SUBATECH, Nantes, France

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

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

Глинистая компонента сопочных брекчий грязевых вулканов Керченско-Таманской области

Д.Е. Белобородов¹

Результатом активности грязевых вулканов является сопочная брекчия – комплекс газо-водного и терригенно-обломочного материала. С течением времени газо-водная составляющая удаляется. Каменный исторгнутый материал образует грязевулканические поля, отложения большой мощности и является главным формирующим геоморфологическим условием в зоне развития грязевого вулканизма. Благодаря изучению большого количества петрографических шлифов и данных рентгенодифракционного анализа предлагается охарактеризовать сопочную брекчию как полимиктовую, кварц-полевошпатовую полиагрегатную обломочную породу с матриксом глинистых минералов. Обломочная часть брекчии, как правило, состоит из захваченных в процессе транспортировки осадочных горных пород, карбонатных и терригенных (Белобородов и др., 2021).

По результатам изучения ряда грязевых вулканов были выделены следующие минералы методом рентгенодифракционного анализа (табл. 1 «Минеральный состав сопочных брекчий грязевых вулканов»):

Таблица 1 Минеральный состав сопочных брекчий грязевых вулканов

ГВ	Кварц	ПШ	Пирит	Смектит, вермикулит	Слюдистые минералы (мусковит, биотит, иллит)	Каолинит	Кальцит, анкерит
Джау-Тепе	41,3	13,5Ab	–	–	18,6Mu 5,9Vi	14,8	5,9Ca
Сююрташский	65,4	9,1Ab 6,1Mc	–	–	19,2Mu	–	–
Новосёловский	49,6	6,9Ab 4,3Mc	–	–	22,6Mu 2,9Le	13,7	–
Булганакский	52,1	15,5Ab	–	0,7Vr	18Mu	13,7	–
Еникальский	50,5	12,2Ab 6,2Mc	–	–	21,1Mu	–	8,6Ac
Карабетова	53,2	15,3An	2,6	–	17Il	12,5	–
Ахтанизовская	56,5	12Ab	2,6	–	22,6Mu	–	6,3Ca
Бугазский	45,3	11,2Ab 4,1Mc	–	–	29,2Mu	–	10,2Ca
Гнилая	47,6	21,4Ab	–	–	21,4Mu	–	4,9Ca

¹ ИФЗ РАН, Москва, beloborodov@ifz.ru

ГВ	Кварц	ПШ	Пирит	Смектит, вермикулит	Слюдистые минералы (мусковит, биотит, иллит)	Каолинит	Кальцит, анкерит
Разнокольский	48,7	-	-	10,6Mt	23,7Му	-	-
Шуго	53,8	3,6Ab 4,7Mc	-	-	22,9Му	2,7	12,3Ca
Семигорский	28,5	11,6Ab 10,60r	-	-	15,8Му	2,6	30,9Ca

Сокращения в таблице: Ab – альбит, Mc – микроклин, An – анортит, Bi – биотит, Le – лепидолит, Vt – вермикулит, Ac – анкерит, Ca – кальцит, Il – иллит, Mt – монтмориллонит, Mu – мусковит

Основными компонентами глинистых минералов сопочной брекчии являются слюды, преимущественно мусковит, и смешанослойные минералы ряда иллит-смектит, и каолинит. Для некоторых грязевых вулканов характерны минералы смешанослойные минералы ряда иллит-смектит и монтмориллонит.

Для генерирующей грязекаменный материал майкопской свиты характерна минеральная ассоциация смектит-иллит-каолинит и незначительным количеством хлорита и, кроме перечисленных минералов, смешанослойными минералами иллит-смектит в средней и нижней частях разреза (Диденко, Демченко, 1988).

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН.

Белобородов Д.Е., Краснова М.А., Афиногенова Н.А., Матвеев М.А., Егоров Н.А. Петрофизические исследования образцов сопочной брекчии грязевого вулкана Джау-Тепе при моделировании процесса термального метаморфизма. Материалы Двадцать второй международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле», ГЕОХИ РАН, ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, Москва, 27-29 сентября, Борок, 1 октября 2021 г., «Издательство «Наука», С.27-31

Диденко А.В., Демченко Н.В. Глинистые минералы терригенных толщ акватории Азовского моря. Тезисы докладов XIV Всесоюзного совещания «Глинистые минералы и породы, их использование в народном хозяйстве» (27-29 сентября 1988г., Новосибирск). Новосибирск, 1988г., с.94

Термальный метаморфизм сопочных брекчий

**Д.Е. Белобородов¹, Н.А. Афиногенова², М.А. Матвеев¹,
М.А. Краснова¹**

Сопочной брекчией принято называть специфическую горную породу или твёрдые выбросы грязевых вулканов, состоящие из обломков пород разного возраста и литологического состава, обычно мелких (не более дециметрового размера), заключённых в глинисто-алевритовой массе. Состав глинистых минералов, входящих в обломки глин и цемент сопочной брекчий, преимущественно гидрослюдисто-монтмориллонитовый, иногда с незначительной примесью каолинита и метакаллаузита (Шнюков и др., 1971).

Самовоспламенение газов (в основном метана), исходя из особенностей строения аппарата грязевого вулкана может происходить на различных глубинах. Образуется основательно преобразованный вследствие высоких температур материал, иногда наблюдается брекчия с характерной кирпично-красной коркой термовоздействия или «корки спекания» (sintering) черно-смоляного цвета. Такие «новообразования» можно считать результатом воздействия малоизученного процесса термального метаморфизма.

Изучалась сопочная брекчия грязевых вулканов КТГО. Структурно Керченско-Таманский приклинальный прогиб разделяется на Таманский полуостров, юго-восточную часть Керченского полуострова (от г. Феодосия) и прилегающий Керченско-Таманский шельф Черного моря. Запасы сопочной брекчий, по некоторым оценкам более 35 млрд. т. (Шнюков и др., 1971).

Как показали многочисленные эксперименты, выполненные авторами (Белобородов и др., 2017; 2019 а; 2019 б), в ходе нагрева существенно изменялся химический и минералогический состав вещества, происходила активная перекристаллизация и витрификация.

Образцы сопочной брекчий (со свободносвязанной водой) помещаются в унифицированные по форме прямые трубки диаметра 20 мм и длиной 25 мм для формирования цилиндрических образцов. Далее, высушиваются в трубках при температуре 50°C для фиксации формы цилиндра, измеряются первичные параметры образца – масса, линейные размеры, объем. На этом этапе отбирали вещество на рентгенодифракционный анализ. Образцы подвергались многостадийному нагреву. Прогрев осуществлялся в специальной печи до заданной температуры и выдерживался в течение 6 часов. Первоначальная температура выбиралась равной 100°C или 400°C. Изготавливались шлифы (рис. 1).

¹ ИФЗ РАН, Москва, beloborodov@ifz.ru

² ГО «Борок», Ярославль

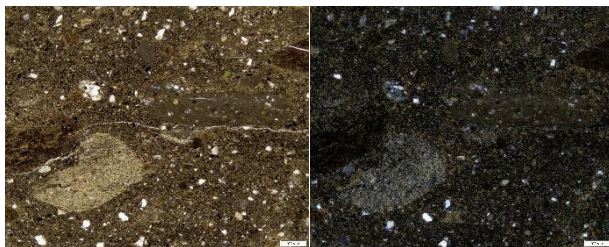


Рис. 1. Сопочная брекчия грязевого вулкана Шуго. Полмиктовая брекчия с глинистым цементом. Видны обломки алевролита (в центре) с зеленым глобулярным глауконитом и миндалины, выполненные цементом.

После этого образцы охлаждаются до комнатной температуры, и определяются скорости объемных волн. Далее следует следующая стадия нагрева (причем температура прогрева увеличивается на 50°C), постепенное охлаждение и определение скоростей. При этом, на некоторых стадиях нагрева, также готовились шлифы (рис. 2,3).

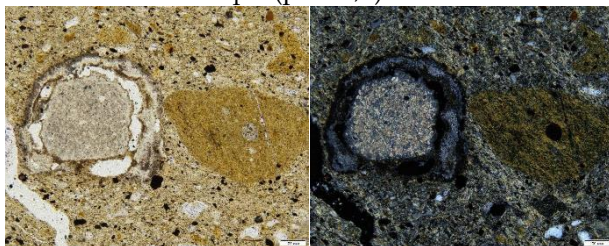


Рис. 2. Сопочная брекчия грязевого вулкана Шуго. Нагрев 650°C

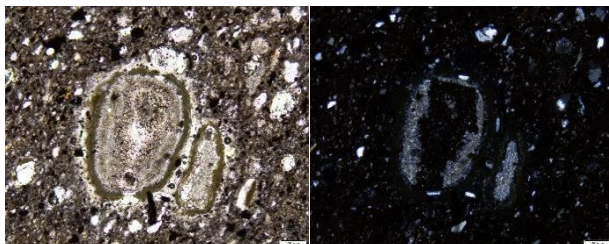


Рис. 3. Сопочная брекчия грязевого вулкана Шуго. Нагрев 1100°C

Образцы проходят несколько стадий прогрева до достижения максимальной температуры, определяемой техническими характеристиками печи. В тестовых экспериментах предельная температура равнялась 1100°C. Для контроля водонасыщенности необходимо также измерять массу и объем образцов после каждой стадии нагрева.

Температуры спекания для сопочной брекчии разных грязевых вулканов различаются. Минералообразование в процессе прогрева согласуется с количеством и характером содержания воды в сопочной брекчии.

Таким образом: при нагреве на разных температурных интервалах удаляются различные формы воды. Для разных температурных интервалов характерны определенные фазовые переходы. Витрификация вещества наблюдается начиная с температуры прогрева 650°C и возрастает вплоть до высоких температур (Афиногенова и др., 2020). Температуры вспучивания сопочной брекчии для разных грязевых вулканов различаются, что связано с разным минералогическим составом.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН.

Афиногенова Н.А., Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А. Фазовые превращения минералов сопочной брекчии в процессе нагрева Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения - 2020). Материалы российской конференции с международным участием. Сыктывкар, Республика Коми, Россия. 7-10 декабря 2020г. И.: Геопринт Сыктывкар, 2020, С. 262.

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А., Тверитинова Т.Ю. Разнонаправленные исследования грязевого вулканизма на примере ряда грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической зоны. Материалы VII Российской молодежной научно-практической Школы "НОВОЕ В ПОЗНАНИИ ПРОЦЕССОВ РУДООБРАЗОВАНИЯ" Москва, 2017. С.51-55

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А., Тверитинова Т.Ю. а. Петрофизические методы в тектонических исследованиях на примере изучения сопочной брекчии грязевых вулканов ультразвуковым просвечиванием. Сборник тезисов XIX Всероссийской конференции «Геодинамика. Геомеханика и геофизика» ИПЦ НГУ, Новосибирск, тезисы, 2019. С.14-16

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А., Афиногенова Н.А. б. Некоторые особенности изменения скоростей продольной волны в сопочной брекчии (Керченско-Таманская Грязевулканическая Область) при воздействии высоких температур Материалы Двадцатой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле», ГЕОХИ РАН, ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, Москва, 23-25, Борок 27 сентября 2019. «Издательство «Наука», С.30-34

Шнюков, Е.Ф., Науменко, П.И., Лебедев, Ю.С., Усенко, В.П., Гордиевич, В.А., Юханов, И.С., Щирица А.С., Грязевой вулканизм и рудообразование. Наукова думка, Киев, 1971. 330 с.

Редкинский горизонт венда севера Восточно-Европейской платформы: изотопные (Rb-Sr, Sm-Nd) и палеонтологические данные

**Т.С. Зайцева¹, Е.Ю. Голубкова¹, А.Б. Кузнецов¹,
И.М. Горохов¹, Е.А. Кушим¹, Г.В. Константинова¹,
Т.Л. Турченко¹**

Отложения венда севера европейской части России содержат разнообразные ископаемые организмы, в том числе животного происхождения, что позволяет считать этот регион опорным для разработки Региональной стратиграфической схемы Восточно-Европейской платформы (Вендская система, 1985). С целью получения изотопно-геохронологической и биостратиграфической характеристики верхнедокембрийских отложений проведено изучение скв. Кепина-775, пробуренной на северо-западе Мезенской синеклизы. В разрезе скважины выделяются верхневендские терригенные последовательности усть-пинезская и мезенской свит, которые со стратиграфическим несогласием залегают на породах кристаллического фундамента и перекрываются нижнекембрийскими песчаниками падунской свиты (Астафьев и др., 2012; Гражданкин, Краюшкин, 2007).

В верховской и зимнегорской подсвитях усть-пинезской свиты обнаружен редкинский комплекс ископаемых организмов, в составе которого определены микрофоссилии *Leiosphaeridia crassa*, *L. jacutica*, *L. minutissima*, *L. tenuissima*, *Oscillatoriopsis* sp., *Siphonophycus* sp., *Striatella coriacea*, *Tynnina precambrica* *Zinkovioides inclusus* и макроскопические ископаемые организмы *Orbisiana* aff. *simplex*, *Mezenia kossovoyi*, *Sinospongia chenjunyuani*, *Sinospongia* aff. *typica*, *Palaeopascichnus delicatus* и др. (Бурзин, 1997 и собственные новые данные).

Новые изотопно-геохронологические данные (Rb-Sr, Sm-Nd) получены из нижележащих отложений архангельской подсвиты усть-пинезской свиты. Из образца, отобранного на глубине 792–793 м было выделено шесть размерных субфракций (СБ). «Мелкозернистые» (МЗ) СБ (0.2–0.3, 0.1–0.2 и <0.1 мкм) состоят преимущественно из иллит-сметита политипной модификации 1M₁ со следами 1M иллита и хлорита. Относительно «крупнозернистые» (КЗ) СФ 1–2, 0.6–1, 0.3–0.6 мкм представлены 1M иллитом с примесью детритового 2M₁ иллита и хлорита. Стандартизированный индекс кристалличности Кюблера (CIS) иллит-

¹ ИГГД РАН, Санкт-Петербург, z-t-s@mail.ru

сметита «мелкозернистых» субфракций увеличивается с уменьшением размера частиц от 1.56 до 1.98° и характерен для зоны диагенеза–катагенеза.

Выделенные СФ были обработаны однонормальной соляной кислотой. Триплеты, включающие необработанную СФ, кислотную вытяжку и остаток от выщелачивания, были изучены Rb-Sr и Sm-Nd методами по методике, разработанной И.М. Гороховым и соавторами (Горохов т др., 2007). В анализируемом образце по мере уменьшения размеров частиц в СФ от 1-2 до <0.1 мкм доля Rb, переходящего в кислотную вытяжку, увеличивается от 0.94 до 1.5%, как и доля Sr – от 15.3 до 61.7%.

Во всех СФ наблюдается плавное изменение содержаний химических элементов с уменьшением размера частиц: (а) в необработанной СФ – содержание Sr уменьшается от 113 до 45 мкг/г (здесь и далее содержания указаны в расчете на 1 г необработанной СФ), Rb увеличивается от 107 до 169 мкг/г; Sm уменьшается от 30.1 до 2.3 мкг/г, Nd – от 150.1 до 13.3 мкг/г; (б) в силикатных остатках от выщелачивания – концентрация Sr уменьшается от 95 до 18 мкг/г, концентрация Rb увеличивается от 106 до 166 мкг/г, Sm уменьшается от 11.3 до 1.2 мкг/г, Nd – от 71.3 до 14.5 мкг/г; (в) в кислотных вытяжках – содержание Sr увеличивается от 17 до 28 мкг/г, концентрация Rb увеличивается от 1 до 3 мкг/г; содержание Sm уменьшается от 19.7 до 1.1 мкг/г, а Nd – от 82.5 до 4.8 мкг/г.

Изотопные отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ в необработанных СФ и остатках плавно увеличиваются по мере уменьшения размера частиц – от 2.749 до 10.123 и от 3.231 до 26.007, соответственно. Такая же картина характерна и для отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, которое увеличивается в соответствующих фракциях от 0.73989 до 0.78034 и от 0.74467 до 0.88473. В координатах $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $1/\text{Sr}$ – $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ расположения точек СФ близки к линейным. Значение ϵNd в «крупнозернистых» СФ (1-2, 0.6-1 и 0.3-0.6 мкм) понижается от 6.2 до -6.1, в СФ 0.2-0.3 мкм оно незначительно повышается до -4.7, а затем вновь понижается до -7.3...-8.5.

Совокупность Rb-Sr и Sm-Nd зависимостей позволяет предполагать, что «мелкозернистые» СФ (0.2-0.3, 0.1-0.2 и <0.1 мкм) образованы смесью двух низкотемпературных генераций иллита-сметита с различающимися концентрациями радиоактивных и радиогенных элементов и соответствующими изотопными отношениями.

«Крупнозернистые» СФ (1-2, 0.6-1 и 0.3-0.6 мкм) также представляют собой смесь двух генераций глинистого минерала – высоко- и низкотемпературного иллита. Таким образом, в образце присутствуют, по меньшей мере, три генерации иллита. В одном из конечных членов этой смеси (СФ 0.3-0.6 мкм), представленном преимущественно 1М иллитом, который, по-видимому, сформировался во время диагенеза погружения,

присутствует незначительная примесь детритового $2M_1$ иллита. Это не позволяет считать изохронную Rb-Sr датировку (565 ± 8 млн лет, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.7160$, СКВО=1.4) этой генерации реальным возрастом диагенеза погружения усть-пинезских осадков, однако даёт возможность оценить его максимальный предел. Изохронный же возраст конечного члена «мелкозернистой» смеси (СФ 0.2-0.3 мкм), в котором доминирует $1M_d$ иллит, сформировавшийся, по-видимому, на более позднем этапе литогенеза, составляет 539 ± 10 млн лет ($(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 = 0.7150$, СКВО=1.9), и показывает минимальный возрастной предел стадии диагенеза погружения. Rb-Sr возраст самой мелкой СФ < 0.1 мкм – 460 млн лет, вероятно, отражает эпигенетические преобразования осадка в позднепалеозойское время. Полученные изотопно-геохронологические данные согласуются с биостратиграфическими построениями, согласно которым усть-пинезской свиты отнесена к редкинскому региональному горизонту.

Анализ Sm-Nd систематики глинистых субфракций предполагает, что в формировании аргиллитов архангельской подсвиты участвовали продукты разрушения как ювенильных магматических пород ($\epsilon\text{Nd} = 6.2$ и $\text{TDM} = 0.9$ млрд лет), так и более древних среднекислых магматических источников ($\epsilon\text{Nd} = -9 \dots -6$ и $\text{TDM} = 1.8-1.7$ млрд лет).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-27-00313).

Астафьев Б.Ю., Богданов Ю.Б., Воинова О.А., Воинов А.С., Журавлев В.А., Ногина М.Ю., Парамонова М.С., Пешкова И.Н., Поляков А.А., Рыбалко А.Е., Солонина С.Ф., Семенова Л.Р., Суриков С.Н., Шаров Н.В., Шкарубо С.И. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб: 1 000 000 (третье поколение). Серия Балтийская. Лист Q-37 – Архангельск / СПб.: Картографическая фабрика ВСЕГЕИ. 2012. 302 с.

Бурзин М.Б. *Tunnia* Burzin, gen. nov. – новый род вендских колониальных коккоидных органикостенных микрофоссилий // Палеонтологический журнал. 1997. № 2. С. 20-28.

Вендская система. Историко-геологическое и палеонтологическое обоснование. Т.1. Палеонтология / Отв. ред. Б.С. Соколов, А.Б. Ивановский. М.: Наука, 1985. 221 с.

Горохов И.М., Мельников Н.Н., Кузнецов А.Б. и др. Sm-Nd систематика тонкозернистых фракций нижнекембрийских «синих глин» Северной Эстонии // Литология и полезные ископаемые. 2007. № 5. С. 536-551.

Гражданкин Д.В., Краюшкин А.В. Ископаемые следы жизнедеятельности и верхняя граница венда в Юго-Восточном Беломорье // Доклады АН. 2007 Т. 416. № 4. С. 514–518.

Особенности минерального состава бентонитовых глин месторождений Южно-Минусинской впадины

**Т.А. Королева^{1,2}, И.А. Морозов¹, П.Е. Белоусов¹,
М.О. Роцин³, В.В. Жигарев⁴, П.В. Семин⁴**

Бентониты обладают уникальными гидроизоляционными и сорбционными свойствами, поэтому рассматриваются в качестве одного из компонентов системы инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов (Крупская и др., 2023).

В республике Хакасия располагается одна из крупнейших бентонитоносных провинций в России (Белоусов и др., 2019), которая насчитывает порядка 10 отдельных месторождений сарской свиты нижне-средне каменноугольного возраста (C1-2sr). Наиболее изученными можно назвать месторождения: 10-й Хутор, Карасукское, Солнечное, Каратигейское и Бентойское месторождения. Бентониты имеют вулканогенно-осадочное происхождение – диагенетические преобразования вулканических пеплов и туфов, а также возможно, некоторого количества терригенного материала (Belousov et al., 2021) и проявлены в виде пластовых образований мощностью от 1 до 5 м.

Запасы месторождений по категории А+В+С составляет 14,5 млн. т. (табл. 1). На месторождении 10-й Хутор разведаны пласты II, IV, V, VI, VII, VIII, из них промышленный интерес представляют только IV, V, VI. На Солнечном и Каратигейском месторождениях разведаны пласты VII и VIII, Карасукском – II, IV, VI, VII, VIII.

Таблица 1. Запасы бентонитовых глин месторождений Минусинской впадины

№	Месторождение	Запасы по категориям, млн. т				
		А	В	С ₁	С ₂	Всего
1	10-й Хутор, Северный карьер	0,1	0,3	1,6	-	2,0
3	Бентойское	0,2	0,3	1,1	-	1,6
4	Карасукское	-	-	2,6	4,6	7,2
5	Солнечное	0,3	0,2	1,2	0,1	1,8
6	Каратигейское	0,3	0,2	1,2	0,2	1,9
	Общее	0,9	1,0	7,7	4,9	14,5

Было проведено детальное исследование минерального состава пластов бентонитовой глины месторождений Южно-Минусинской впадины. Наибольшее содержание смектита наблюдается в VI пласте на месторождении 10-Хутор (рис. 1).

¹ ИГЕМ РАН, Москва, tanakoro@yandex.ru

² МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический ф-т, Москва

³ МГРИ, Москва

⁴ ООО «Компания Бентонит»

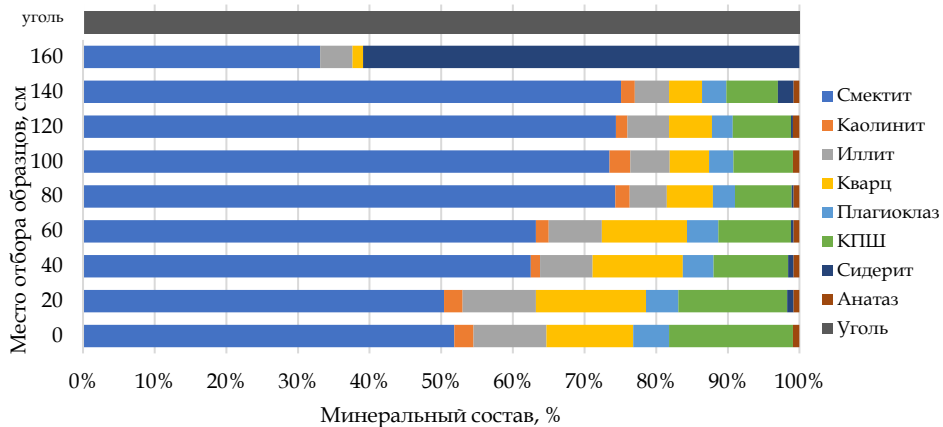


Рис. 1. – Минеральный состав 6-го пласт СВ карьера месторождения 10-й Хутор

Работы выполнены при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-17-00252.

Крупская В.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский», // Радиоактивные отходы, 2023, № 2 (23) (в печати). DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-XX-XX.

Белюсов П.Е., Крупская В.В. (2019). Bentonитовые глины России и стран ближнего зарубежья. Георесурсы, 21(3), с. 79-90. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>.

Belousov, P.; Chupalenkov, N.; Christidis, G.; Zakusina, O.; Zakusin, S.; Morozov, I.; Chernov, M.; Zaitseva, T.; Tyupina, E.; Krupskaya, V. Carboniferous bentonites from 10Th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. Applied Clay Science. 2021, Vol. 215, P. 106308. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106308>.

Этапы формирования месторождений керамических глин в фанерозе воронежской антеклизы

А.В. Крайнов¹

Формирование месторождений каолинистых глин в фанерозе на территории Воронежской антеклизы (ВА) связано с континентальными перерывами, во время которых формировались каолиновые коры выветривания и с их последующим размывом. Процессы выветривания, приводящие к масштабной гипергенной дифференциации вещества, происходили в течении всей геологической истории Земли. Выделено 8 этапов каолинитонакопления: 1 – доверхнерифейский, 2 – раннепалеозойский, 3 – позднеэйфельский-раннефранский, 4 – позднефранско-фаменский; 5 – раннекаменноугольный, 6 – раннемезозойский, 7 – раннемеловой (аптский), 8 – палеоген-неогеновый. Обстановки формирования глин на каждом этапе существенно различались, что сказалось на вещественном составе, технологических свойствах, качестве сырья и масштабах месторождений.

Доверхнерифейский этап. Его КВ установлены на кристаллических породах фундамента на северо-западе и северо-востоке ВА (Савко, 1979). Эти КВ были размыты в последующее время, сохранились, вероятно, только их корни в линейных зонах. Косвенно о срезании элювия этого возраста свидетельствует преимущественно аркозовый состав верхнерифейских песчаников в граничащих с ВА отрицательных структурах, в связи с этим перспектива выявления полезных ископаемых отсутствует.

Раннепалеозойский этап. За 120–130 млн лет, когда преобладали условия выветривания, климат менялся от гумидного субтропического до аридного и семиаридного (Савко, 1979). Для этой коры характерна повышенная мощность нижних зон и линейно-площадной характер. Это хорошо видно по облику КВ, различного на разных изученных участках. Так, белые каолины скважины, пробуренной на железнодорожной станции Ржакса Тамбовской области (линия Тамбов-Уваров), возникли в гумидных условиях, существовавших в регионе с кембрия по силур включительно. КВ под эйфельскими отложениями на западе Липецкой области иллитовые, образовались в условиях аридного климата и неперспективны на поиски каолинистых глин.

Позднеэйфельский-раннефранский этап. КВ этого этапа формировались дважды – в перерывах между эйфелем и живетом, живетом и франом (Савко, 1979). Особенностью коры первого подэтапа, возникшей по

¹ ВГУ, Воронеж, aleksey_vsu_geo@mail.ru

кристаллическим породам, является её небольшая мощность (до 10 м) и формирование полного хорошо выраженного профиля, но – без подзоны свободного глинозёма. КВ второго подэтапа на юго-востоке ВА каолининовая и развита на гранитоидах и сланцах. Линз существенно каолининовых глин в рассматриваемых образованиях не обнаружено. Всё это, а также большая глубина залегания, исключают возможности нахождения месторождений каолининовых глин в отложениях эйфеля, живета и раннего франа.

Позднефранско-фаменский этап. За счет размыва и переотложения вещества раннепалеозойской и девонских КВ на юге ВА образовалась континентальная мамонская ПКТ позднефранско-позднефаменского возраста. Её мощность от первых до 200 и более м. С ней связаны месторождение вторичных каолинов, кварцевые пески и песчано-каолиновые смеси.

Раннекаменноугольный этап. КВ на юге антеклизы начала формироваться в турнейское время на гранитоидах. Она имеет хорошо проработанный профиль мощностью 5–20 м, с кварцево-каолиновой верхней зоной. Распространение различных типов КВ тесно связано с древним рельефом. На положительных формах рельефа, сложенных железистыми кварцитами и переслаивающимися с ними сланцами, отмечается латеритный профиль, который характеризуется наличием подзоны свободного глинозема в КВ (Сиротин, 1988). В отрицательных формах рельефа, в непосредственной близости от площадей развития латеритных КВ, формировались озерно-болотные глины с прослоями бурых углей. Среди них встречаются линзы сухарных глин типа флинт-клей, и они являются огнеупорными. В настоящее время каолининовые глины визейского возраста не имеют практического значения из-за большой глубины залегания. Но при развитии и усовершенствовании технологии гидрокважинной добычи минерального сырья они смогут представлять интерес.

Раннемезозойский этап. КВ рассматриваемого этапа развивались преимущественно на осадочных образованиях. Элювий на них изучен на северном склоне антеклизы, где представлен горизонтом бурых железняков (1–3 м), развитых на известняках. Это КВ линейно-площадная со скарновыми полостями, в которых её мощности увеличены (до 7–8 м). В южной части Воронежской антеклизы каолинизации и размыву подвергались осадочные породы палеозоя и КВ докембрия. Поэтому в основании отложений батского яруса развиты каолиновые глины, кварцевые пески и алевролиты, тяготеющие к врезанным в палеозойские породы ингрессионным эрозионным долинам. Мощности глин в прослоях

составляют первые метры, они нередко алевритистые и запесоченные, глубина их залегания свыше 50 м. По направлению на юго-запад каолиновые глины сменяются полиминеральными, в которых нарастают содержания иллита и монтмориллонита. Перспектива обнаружения месторождений отсутствует.

Раннемеловой (аптский) этап. Аптские отложения северо-восточного склона ВА представлены различными по генезису образованиями, по направлению с юга на север выделяется пять фациальных групп: 1 – возвышенной аллювиальной равнины, 2 – низовьев аллювиальной равнины, 3 – лагунно-морские, 4 – прибрежно-морские, 5 – мелководно-морские. С этими группами фаций могут быть связаны различные типы керамических глин. Источником сноса для них послужила мамонская ПКТ.

При одинаковом источнике сноса вещественный состав этих глин отличается. Процессы, приводящие к таким различиям рассмотрены в ряде работ (Бортников и др., 2010; Савко и др., 2011; Савко, 1977; Андреенков, Савко 2003).

Палеоген-неогеновый этап. В этот этап формирование каолиновых глин связано с размывом ранее образованных мезозойских отложений. Палеогеновые глины формировались в морских водоемах, неогеновые – в пределах аллювиальных равнин. Рассматриваемые глины имеют полиминеральный состав. Палеогеновые разности монтмориллонит-иллит-каолиновые примерно с близкими соотношениями этих минералов, тогда как неогеновые – монтмориллонит-каолиновые с примесью иллита до 10–15%. Такой состав свидетельствует о воздействии на последние процессов «промывного диагенеза», хотя и в не таких масштабах, как на аптские глины. Об этом свидетельствует редкое появление огнеупорных разностей среди неогеновых глин.

Андреенков В.В., Савко А.Д. Естественные отделочные и облицовочные материалы из осадочных пород северо-востока Воронежской антеклизы // Труды научно-исследовательского института геологии Воронеж. гос. ун-та. – Вып. 15. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. – 94 с.

Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Беркета А.Г., Сперанский А.В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. ДАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 227–230.

Савко А.Д. Эпохи корообразования в истории Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1979. – 120 с.

Савко А.Д. Минеральный состав огнеупорных глин латненского типа. Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 3. С. 126–129.

Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Давыдов Д.Н., Ратников В.Ю. Минерагеня аптских отложений Воронежской антеклизы. Статья 1. Огнеупорные и керамические глины. Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. № 2. 2011. С. 116–136

Сиротин В.И. Закономерности визейского бокситообразования (на примере КМА и других провинций Русской платформы). // Дисс. д-ра геол.-мин. наук. – Воронеж, 1988. – Т. 1. – 353 с.

Минеральный состав аптских глин различных фаций воронежской антеклизы

А.В. Крайнов¹, А.Д. Савко¹

Аптские отложения распространены на большей части Воронежской антеклизы и представлены глинисто-алевритово-песчаными породами различного генезиса. На фациальной карте аптского века рассматриваемой территории по направлению с юга на север выделяется пять фациальных групп (Крайнов, 2016; Савко, Крайнов, 2015): 1 – возвышенной аллювиальной равнины, 2 – низовьев аллювиальной равнины, 3 – лагунно-морские, 4 – прибрежно-морские 5 – мелководно-морские.

Фаши возвышенной аллювиальной равнины. Их наиболее полные разрезы развиты в пределах Латненского месторождения огнеупорных глин, представленного несколькими участками. В нижних частях разрезов залегают русловые пески, в средних – озерно-болотные глины, а в верхних – пойменные мелко- и тонкозернистые пески и алевриты. Среди континентальных фаций выделены озерно-болотные, пойменные и русловые. Глины мощностью до 9 м в виде овально-вытянутых линз шириной от сотен метров и длиной в первые километры залегают среди аллювиальных песков и имеют озерный и озерно-болотный генезис.

По данным дифрактометрии фракции менее 0,005 мм в составе изученных глин преобладает каолинит (80–90%), вторым по значимости является монтмориллонит (10–20%), в незначительных количествах имеются иллит, гиббсит, кварц, смешанослойный минерал иллит+монтмориллонит (Савко, 1977, Савко и др., 2011). В результате проведенных методом СЭМ исследований установлено, что минеральное вещество латненских глин состоит из двух фаз – кристаллической, и биоморфной, отмечаются тонкодисперсные образования. Эти фазы (в тех или иных соотношениях) формируются последовательно и (или) одновременно и могут переходить одна в другую. Кристаллическая фаза глин представлена терригенными минералами – обломками вермикулярного каолинита, кварца, полевого шпата и др., а также аутигенными – каолинитом, монтмориллонитом, гиббситом. Тонкодисперсные образования отображаются на электронно-микроскопических снимках в виде пленок. Пленки присутствуют во всех изученных пробах и характеризуются плоскими, бугорчатыми и гребневидными поверхностями (Бортников и др., 2010).

Биоморфная фаза представлена минеральными псевдоморфозами по растительному остаткам, минерализованным бактериальными формами. Всё это свидетельствует об изменении глин в постседиментационных процессах в результате «проточного диагенеза» первичного осадка с выносом подвижных элементов в условиях верховых болот на месте стариц в пределах аллювиальной равнины.

Фаши низовьев аллювиальной равнины. Полоса их развития протягивается по северным частям территорий Воронежской и Курской областей. Восточнее г. Воронеж, где расположено Криушанское

¹ ВГУ, Воронеж, aleksey_vsu_geo@mail.ru

месторождение огнеупорных глин, обычно развиты тонкозернистые пески и алевроиты с углефицированными растительными остатками, залегающие на крупнозернистых гравелистых песках, мощность которых сильно варьирует, из-за чего соотношение крупнозернистых и тонкозернистых песков в разрезе резко меняется.

Особенностью минерального состава глин этой зоны является наличие помимо основных каолинита и иллита, унаследованных из источников сноса, смешанослойных минералов иллита + монтмориллонит, монтмориллонит + каолинит. Эти минералы образуются путем трансформационных преобразований кристаллических структур иллита и монтмориллонита. Аллотипный каолинит, устойчивый при pH ниже 7, не преобразуется. Монтмориллонитовые пакеты в кристаллической решетке иллита формируются в кислой среде при выщелачивании катионов калия. Дальнейший этап разложения иллита – появление смешанослойного минерала монтмориллонит+каолинит. Конечным результатом разложения смешанослойных минералов и синеза является новообразованный каолинит (Савко и др., 2011). Нередко отмечаются гиббсит и тонкокристаллический кварц, образовавшиеся при «промывном» диагенезе. Широкое развитие трансформационных минералов в криушанских глинах свидетельствует о меньшей интенсивности этого процесса в них по сравнению с проявленными на возвышенной аллювиальной равнине.

Фашии лагунно-морской зоны. К северу от поля развития континентальных отложений расположена обширная лагунно-морская зона (IV), сложенная преимущественно песчаными отложениями, среди которых отмечаются линзы глин иллита-каолинитового состава. Формирование керамических глин происходило в условиях спокойного гидродинамического режима. Здесь по данным работ (Андреенков, Савко, 2003; Крайнов, 2014; 2016) отложения апта делятся на 3 толщи – нижнюю, среднюю и верхнюю. В нижней развиты серые, светло-желтовато-серые, пепельно-серые, кварцевые, глинистые слюдястые пески. В средней преобладают глины светло-серые, темно-серые, неравномерно пятнистые за счет буровато-желтых, бурых, вишневокрасных, фиолетовых пятен "ожелезнения", придающих "мраморовидный" облик глинам. Верхняя толща сложена серыми, светло-серыми, слабослюдястыми, глинистыми песками с линзами серых глин.

Глинистые минералы пород лагунно-морской зоны имеют иллит-каолинитовый состав, унаследованный от образований источников сноса: каолинита 75–80%, иллита – 25–20%, практически всегда присутствует примесь кварца. Этот состав глин выдержан на всей территории развития зоны. Меняется только соотношение глинистой и кварцевой компонент. Изменения каолинита связаны с дроблением его кристаллов и некотором разупорядочивании структуры. Изменений для иллита не наблюдается.

Фашии прибрежно-морской зоны. Севернее широты Липецка в прибрежно-морской зоне формировались прибрежно-морские пески с изменчивым гранулярным составом, как по разрезу, так и площади. Отсутствие глинистого материала в породах этой зоны обусловлено шлихованием поступающего с суши материала.

Фаши мелководно-морской зоны. Она протягивается от Брянской области, охватывает широкой дугой северо-восточные районы Орловской, занимает самые северные районы Липецкой и всю Тамбовскую области. Зона представлена кварцевыми мелкозернистыми песками с редкими зернами глауконита. На северо-востоке территории значительное развитие получают слюдястые алевролиты, в верхних частях разрезов переходящие в алевритовые глины.

Глины рассматриваемой зоны полиминеральные, сложены иллитом, монтмориллонитом, каолинитом в меняющихся соотношениях. Преобладает иллит, постоянно присутствуют кварц и глауконит, изредка смешанослойные образования иллит+монтмориллонит. Такая ассоциация минералов обычна для глин эпиконтинентальных морских бассейнов мезокайнозоя Воронежской антеклизы.

Андреев В.В., Савко А.Д. Естественные отделочные и облицовочные материалы из осадочных пород северо-востока Воронежской антеклизы. Труды научно-исследовательского института геологии Воронеж. гос. ун-та. Вып. 15. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. 94с.

Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Беркета А.Г., Сперанский А.В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. ДАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 227–230.

Крайнов В.А. Крайнов А.В. Аптские тугоплавкие глины участка «Черкасские дворики» (Липецкая область). Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. Воронеж. 2014. № 3. С. 109–112.

Крайнов А.В. Вещественный состав керамических глин аптского яруса северной части ЦЧЭР. Вестник Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. Воронеж. 2015. № 2. С. 31–36.

Крайнов А.В. Геология и минералогия керамических и огнеупорных глин аптского яруса Воронежской антеклизы: дис. ... канд. геол.-мин. наук. М. 2016. 132 с

Савко А.Д. Минеральный состав огнеупорных глин латненского типа. Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 3. С. 126–129.

Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Давыдов Д.Н., Ратников В.Ю. Минералогия аптских отложений Воронежской антеклизы. Статья 1. Огнеупорные и керамические глины. Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Геология. № 2. 2011. С. 116–136.

Глины неогена и связанные с ними полезные ископаемые территории Цчэр

А.В. Крайнов¹, А.В. Черешинский, Д.А. Дмитриев¹

Глинистые породы неогена, образующие месторождения, развиты на трех стратиграфических уровнях – раннемиоценовом на юго-западе КМА, позднемиоценовом (горелкинском) на востоке региона и раннеплиоценовом (усманском) в бассейне Палеодона (Холмовой, 1993). В раннем миоцене на рассматриваемой территории располагалась обширная аллювиальная равнина со слабо дифференцированными русловыми и пойменными отложениями, за исключением юго-западной части региона, где хорошо выражены озерные фации с глинами. В позднемиоценовый этап на востоке региона располагался лиман трансгрессирующего с юга сарматского морского бассейна, а в раннем плиоцене произошло поднятие территории и глинистые породы могли формироваться только в старичных водоёмах аллювиальной равнины Палеодона.

В шапкинское время формирование глинистых пород происходило за счет размыва кор выветривания и осадочных образований палеогена, в первую очередь полтавских, представленных «зрелыми» отложениями, в которых обломочная часть представлена кварцевыми зёрнами, а в глинистой составляющей значительную роль играл каолинит (Савко, 1988, 1990). Остатки такой коры выветривания в виде окраскованной толщи песков наблюдаются в северо-восточной части Белгородской области. Само строение толщи шапкинских глин представляет как бы перевернутый разрез коры выветривания, где в нижней части залегают каолиновые глины (верхи коры выветривания), а в верхней – преимущественно монтмориллонитовые (низы коры выветривания и коренные породы). Глины верхней пачки формировались преимущественно за счет размыва эоценовых пород, в глинистой части которых преобладает монтмориллонит. Полиминеральный состав глин определяет возможности использования их в качестве керамического сырья. При этом каолинит положительно влияет на тугоплавкость и незначительную усадку сырья при высушивании, а монтмориллонит – на понижение температуры и растянутый интервал плавления.

В позднемиоценовое время на южную часть Окско-Цнинской низменности, раскинувшейся от нынешних Дона до Хопра, и представляющей аллювиальную равнину, дважды трансгрессировало сарматское море, превращая её в обширный солоноватоводный залив лиманного типа, где формировались песчано-глинистые осадки. В его восточной части образовались довольно мощные и выдержанные глинистые толщи горелкинской свиты, в составе которых преобладает диоктаэдрический монтмориллонит щелочноземельного типа.

Источник сноса находился на севере, где размывались нижнемеловые и девонские породы, глинистая часть которых состояла преимущественно из иллита и каолинита. Следовательно, только за счет терригенного

¹ ВГУ, Воронеж, aleksey_vsu_geo@mail.ru

вещества существенно монтмориллонитовый состав горелкинских глин объяснить невозможно. Приходится признать роль диагенетической переработки осадка в условиях щелочной среды путем трансформации кристаллических структур иллита в монтмориллонитовые, а также разложения каолинита. Косвенными признаками этому служат наличие смешанослойных минералов гидрослюда + монтмориллонит, а также наличие изъеленных гексагональных кристаллов каолинита, неустойчивого в щелочной среде.

Учитывая преимущественно монтмориллонитовый состав рассматриваемых глин, с ними могут быть связаны месторождения бентонитового, формовочного сырья и сырья для производства глинопорошков для буровых растворов. Как показали опыты, сорбционные свойства глин могут быть повышены путем их активации.

В раннеплиоценовое время формируется аллювиальная равнина с четким разделением руслового и пойменного аллювия. Последний связан со старичными озерами, тяготеющими к локальным положительным структурам (до 10 км), где формировались мощные дисперсные глины и мелкозернистые пески и алевриты в противоположность грубозернистым пескам и маломощным глинам в межструктурных понижениях. Аллювий последнего типа характерен и для притоков к основным руслам (Савко и др., 2001).

Глинистые породы могли подвергаться проточному диагенезу, детально описанному для аптских огнеупорных глин Латненского и Криушанского месторождений в работах (Бортников и др. 2010, 2013; Савко и др., 2011). Об этом свидетельствует наличие смешанослойных минералов каолинит + монтмориллонит в байгоровских глинах, а также появление существенно каолинитовых прослоев огнупорного типа. Рассматриваемые глины могут использоваться в керамической промышленности различного назначения.

Бортников Н.С., Новиков В.М., Савко А.Д. и др. Структурно-морфологические особенности каолинита различных стадий литогенеза глинистых пород (на примере Воронежской антеклизы) // Литология и полезные ископаемые, 2013, № 5, - С. 426-440.

Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д. и др. // История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР / Докл. РАН, 2010. Т. 433. № 2. - С. 227-230.

Савко А.Д. Глинистые породы верхнего протерозоя и фанерозоя Воронежской антеклизы. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1988. – 192 с.

Савко А.Д., Бартенев В.К., Горюшкин В.В. Сравнительно-литологическая характеристика и оценка качества бентонитовых глин палеогена и неогена восточных районов Воронежской области // Вестн. Воронеж. ун-та. Серия Геология. Вып. 11. 2001 г. - С. 54-60.

Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Давыдов Д.Н., Ратников В.Ю. Минерогения аптских отложений Воронежской антеклизы. Статья 1. Огнеупорные и керамические глины // Вестн. Воронеж. ун-та. Серия Геология. Вып. 1. 2011 г. - С. 116-136.

Савко А.Д. Огнеупорные глины и каолины Воронежской антеклизы / Генезис и ресурсы каолинов и огнеупорных глин : Наука. М., 1990. - С. 35-47.

Холмовой Г.В. Неоген-четвертичный аллювий и полезные ископаемые бассейна Верхнего Дона. Воронеж, 1993. – 99 с.

Характеристика минерального состава живетских и нижнефранских глин девона юго-востока Воронежской антеклизы

А.В. Милаш¹

Глины в отложениях девона юго-востока Воронежской антеклизы развиты довольно широко и составляют около 50 % от общего объема пород. В живетских отложениях и чаплыгинских отложениях нижнего франа глинистая составляющая резко преобладает. Рентгенофазовому анализу подверглись глины всех возрастов за исключением эйфельских, поскольку они на исследуемой территории представлены в основном песчаными и карбонатными породами. Во всех исследуемых образцах доминирующими минералами являются каолинит и иллит. Сопутствующими минералами глин являются монтмориллонит, хлорит и кварц.

Изучение живетских и нижнефранских пород прецизионными методами позволило выделить три ассоциации глинистых минералов: практически мономинеральную каолинитовую, иллит-каолинитовую и каолинит-иллитовую (Милаш, 2017).

Первая ассоциация связана с алевритово-глинистыми отложениями прибрежных и застойных участков лагун и в меньшей степени с прибрежно-морскими отложениями. Она является практически **мономинеральной каолинитовой**, поскольку на дифрактограммах наблюдаются интенсивные рефлексы каолинита и очень слабые иллита 10,0; 4,99; 3,33 Å. Повышенное значение последнего рефлекса связано с примесью кварца, основной рефлекс которого совпадает с отражением 003 иллита. Наличие рефлексов типа hkl 4,44 и 4,31 Å у каолинита может свидетельствовать об относительно высокой степени совершенства его кристаллической структуры (Котельников, 1986).

На электронно-микроскопических снимках каолинит представлен таблитчатыми формами и бочонковидными кристаллитами. Вероятно, первые в коре выветривания образовались по слодам, наследуя их морфологию, вторые – по полевым шпатам и амфиболам при их разрушении и появлении новообразований в результате синтеза. При размыве коры выветривания произошло разрушение и разуплотнение кристаллитов, появление в них пустот.

Кристаллическая структура каолинита этой ассоциации обладает высокой степенью совершенства в тех случаях, когда, он, сформировавшийся в корах выветривания по породам кристаллического

¹ ВГУ, Воронеж, pirit86@yandex.ru

фундамента, не испытывал длительной транспортировки и отлагался в лагунах. Здесь благодаря высокому содержанию органического вещества, создавались условия, благоприятные сохранению кристаллической структуры каолинита. Неоднократный, перемыв отложений приводил к измельчению кристаллитов минералов и разупорядочению его структуры.

Глины этой ассоциации были изучены методом микронзондового анализа. Согласно результатам анализа, химический состав близок к таковому для каолинита. Для него характерны высокие содержания кремнезема и глинозема, низкие - щелочей и щелочноземельных элементов (K, Mg), связанных с исходной слюдой, представленной, по-видимому, биотитом. В то же время отмечаются заметные количества элементов-гидролизатов (Ti, Fe), характерных для кор выветривания, при размыве которых поставлялось глинистое вещество в бассейны седиментации.

Вторая ассоциация – иллит-каолининовая характеризуется преобладанием каолинита над иллитом с резко подчиненным количеством монтмориллонита и хлорита. Она приурочена к прибрежно-морским, реже – к мелководно-морским отложениям. На дифрактограммах преобладают основные рефлексы каолинита (7,2; 3,57 Å). Вместе с тем присутствуют отражения иллита, кварца, кальцита. Повышенные значения 001 первого (10,27 Å) могут свидетельствовать о примеси пакетов монтмориллонита в кристаллической структуре иллита (Савко, 1988). Примесь кварца (отражения 4,26; 3,34) значительна. Наличие основного рефлекса кальцита 3,03 Å небольшой интенсивности свидетельствует о присутствии известковой примеси, представленной тонким детритом раковин беспозвоночных.

Под электронным микроскопом видно, что глины данной ассоциации представлены таблитчатыми кристаллами каолинита с выщербленными краями и тонкими, часто изогнутыми чешуйками иллита. Каолинит резко преобладает, иногда отмечаются его гексагональные грани и бочонковидные кристаллиты.

Часто глинистые минералы образуют смешанные агрегаты и только по микронзондовым анализам можно в какой-то мере судить о содержании каолинита и иллита в породе. Согласно микронзондовому анализу в глинистом агрегате соотношение Si и Al близко к таковому в иллите, повышены содержания калия, обычные для последнего, и железа, часто сорбируемое глинистыми частицами. Увеличение количества кремнезема связано с заметной примесью кварца, четко фиксируемого на дифрактограммах, а также на электронно-микроскопических снимках в виде мелких, неправильной формы зерен.

Третья ассоциация – каолинит-иллитовая, обычная в основном для глинистых отложений мелководно-морских фаций, характеризуется преобладанием иллита над каолинитом. Различия в их содержаниях колеблются от 10–15 % до 50 %. Так на дифрактограммах глин рефлексы 001 каолинита и иллита имеют почти равные площади, а это означает, что содержание второго вдвое больше, чем первого. Следует отметить отсутствие рефлексов типа hkl у каолинита, что свидетельствует о разупорядоченной кристаллической структуре минерала, возникающей при дроблении и измельчении его частиц. Отмечаются незначительные количества хлорита и монтмориллонита. Небольшие колебания значений рефлексов 001 иллита от 10,02 до 10,17 Å может означать отсутствие в его кристаллической структуре пакетов монтмориллонита в первом случае до небольшого количества последнего во втором. Из неглинистых минералов всегда присутствует кварц, устанавливаемый по довольно интенсивным его рефлексам 4,26 и 3,34 Å.

На электронно-микроскопических снимках видны агрегаты, состоящие из частиц, имеющих четкие контуры, и среди которых невозможно отличить иллит и каолинит. По данным микрозондирования усредненный состав глинистой массы одного из агрегатов отличается высоким содержанием кремния при повышенных количествах алюминия, что отвечает каолинит-иллитовому составу глин, точно фиксируемому на дифрактограммах. Это подтверждается и высокими содержаниями калия.

Таким образом, изучение глинистых пород живета и нижнего франа позволило выделить три ассоциации глинистых минералов: 1 – практически мономинеральную каолинитовую, характерную для лагунных и прибрежно-морских фаций; 2 – иллит-каолинитовую, характерную, в основном, для прибрежно-морских фаций; 3 – каолинит-иллитовую, характерную для мелководно-морских фаций.

Милаш А.В. Литология девонских отложений юго-востока Воронежской антеклизы. Воронежский государственный университет, 2017. 131 с.

Котельников Д.Д. Глинистые минералы осадочных пород. Недра, 1986. 247 с.

Савко А.Д. Глинистые породы верхнего протерозоя и фанерозоя. Воронежский государственный университет, 1988. 192 с.

Глины венда-нижнего кембрия Балтийской моноклизы

**В.Н. Подковыров¹, О.С. Верещагин², А.Б. Тарасенко³,
О.Л. Галанкина¹**

Венд-кембрийские отложения Балтийской моноклизы (Восточно-Европейская платформа, северо-западное крыло Московской синеклизы) образуют единую терригенную песчано-глинистую последовательность, по которой можно проследить изменения состава и строения отложений, обстановок седиментации и палеоклимата (Gorokhov et al., 1994; Kirsimaie et al. 1999).

Проведено изучение минерального состава и геохимических особенностей глинистых отложений Ленинградской области (в скважинах Уткина заводь-1, Коровье-8 и Шоткуса-1) верхнего венда (старорусская свита редкинского горизонта, василеостровская свита котлинского горизонта) и нижнего кембрия (ломоносовская и сиверская свиты лонтоваского горизонта). Минеральный состав глинистых пород с привязкой по разрезам скважин (Кушим, Голубкова, Плоткина, 2016; Голубкова и др., 2018), изучен методами рентгенофазового и электронно-зондового микроанализа.

Рентгенофазовый анализ глинистых минералов проводили по навескам, полученным в результате отмучивания. Ориентированные препараты изготавливали путем осаждения в водной среде на предметные стекла. Полученные кривые от воздушно-сухих, насыщенных этиленгликолем и прокаленных в течение 4 часов при температуре 550 °С ориентированных препаратов использовали для анализа глинистых минералов. РФА минералов был выполнен в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на дифрактометре Rigaku Miniflex II (Co-ка излучение), интервал съемки (2 θ) 3-45°, скорость съемки 2°/мин, шаг 0.02°. Полученные рентгенограммы обработаны в программном пакете PDXL II. Для идентификации фаз использована БД ICDD (PDF-2/Release 2011 RDB). Минеральный состав глинистых пород исследовался также в ИГГД РАН на сканирующем электронном микроскопе JEOL-JSM-6510 LA со спектрометром JED-2200 (JEOL).

Старорусская свита редкинского горизонта залегает в основании последовательности вендских отложений Балтийской моноклизы и сложена тонкослойчатыми алевролитами и глинами с реликтами коры выветривания на породах фундамента Балтийского щита. Выше в составе свиты присутствуют прослойки олигомиктовых песчаников. Серая окраска отложений и рассеянная пиритовая минерализация указывают на застойные условия в донных осадках, а тонкая горизонтальная слойчатость свидетельствует о спокойной прерывистой седиментации ниже базы нормальных волнений (Тарасенко, Подковыров, 2022). В составе глинистой фракции свиты преобладают каолинит и иллит-мусковит, лишь в нижней части свиты, над корой выветривания, выявлены минералы группы хлорита (5-7%), а также примесь

¹ ИГГД РАН, Санкт-Петербург, vpodk@mail.ru

² СПбГУ. Институт наук о Земле. Санкт-Петербург, o.vereshchagin@spbu.ru

³ СП Горный Университет, etele1@yandex.ru

монтмориллонита. Геохимические данные (отношения V/Ni и др.) указывают на преобладание дисокисных до эксинных, обстановок седиментации.

Василеостровская свита котлинского горизонта в скв. Уткина заводь-1 и Коровье-8 сложена нижней песчано-глинистой и верхней существенно глинистой подсвитами. В нижней подсвите переслаиваются пестроцветные и темно-серые алевроаргиллиты и разнозернистые слюдистые песчаники. Верхняя подсвита сложена толщей глин с отдельными прослоями песчаников. Глины зеленовато- и голубовато-серые, горизонтально- и волнистослоистые, с прослоями и линзочками сидерита и иногда фосфоритов. Рентгенофазовый состав глин василеостровской свиты позволил выявить варьирующее содержание каолинита (30–60%) и иллит-мусковита (30-70%) и менее распространенных из группы хлорита (7-20%). Глины формировались в спокойных мелководных обстановках обширного эпиконтинентального бассейна со слабо расчлененным рельефом прилегающей суши (котлинское «море-озеро») и поступления тонкой силикокластики, обогащенной железом, из кор выветривания, развитых в позднем венде на Балтийском щите. Такие условия с изменчивой, преимущественно низкой гидродинамикой характерны для удаленной зоны сублиторали. Прослой сидеритов и рассеянная пиритовая минерализация указывают на времена преобладавшие анокисческие (но без заметной сульфатредукции) обстановки и восстановительный Eh в донных осадках (Тарасенко, Подковыров, 2022), что подтверждается и геохимическими данными для глинистых пород.

Василеостровская свита котлинского горизонта в разрезах на южном берегу Финского залива перекрыта мелководными тонкослоистыми песчано-глинистыми отложениями ломоносовской и сиверской (скв. Коровье-8) свит нижнего кембрия. Ломоносовская и сиверская свиты представлены тонким переслаиванием зеленовато-серых, косослоистых алевролитов и голубовато-серых глин. Минеральный состав глинистой фракции пород ломоносовской и сиверской свит в разрезах скважин Коровье-8 и Шоткуса-1 включает каолинит, количество которого в основании разреза достигает 35–45%, но падает до 20% в кровле разреза сиверской свиты; иллит-мусковит (35-40%, до 75% в кровле) и хлорит (7-12%). Геохимические данные (V, Cr, Ni и др.) указывают на преобладание дисокисных обстановок в бассейне лонтоваского времени.

Полученные данные указывают на сходные, умеренно гумидные климатические обстановки во время накопления венд-кембрийских отложений, при циклическом изменении интенсивности осадконакопления и редокс обстановок седиментации.

Отмечаемое присутствие в глинистых породах этого уровня заметной примеси иллит-смектитовых фаз (Gorokhov et al., 1994; Kirsimaie et al. 1999; Raidla, 2006) вполне вероятно, учитывая и полученные данные РФА, однако это требует всестороннего дополнительного изучения. Здесь следует отметить, что такие исследования, проведенные, в частности и для

глинистых пород венда-кембрия Эстонии и Балтийской моноклинали (Jewula et al., 2022), указывают на присутствие иллит-сметкитовых и диоктоэдрических SM фаз в редкинских (18–23%), котлинских (12–15%) и нижнекембрийских (14–17%) глинах данной территории. Это, по-видимому, подчеркивает хорошую сохранность метастабильных глинистых систем пород на протяжении около полумиллиарда лет, вторичные преобразования которых были растянуты по времени и не превышали по температуре первых десятков градусов (Kirsimäe et al., 2020).

Работа выполнена в рамках темы FMUW-2021-0003 Государственного задания ИГГД РАН.

Голубкова Е. Ю., Кушим Е. А., Кузнецов А. Б. и др. Редкинская биота макроскопических ископаемых организмов Северо-Запада Восточно-европейской платформы // ДОКЛАДЫ Академии наук. 2018. Т. 479. № 2. С. 163–167.

Кушим Е. А., Голубкова Е. Ю., Плоткина Ю. В. Биостратиграфическое расчленение венд-кембрийских отложений Южного Приладожья // ВЕСТНИК ВГУ. Геология. 2016. № 4. С. 18–22.

Тарасенко А. Б., Подковыров В. Н. Литолого-генетические особенности старорусской, василеостровской и сиверской свит верхнего венда – нижнего кембрия Балтийско-Ладожской моноклизы // ЛИТОСФЕРА. 2022. Т. 22. № 3. С. 284–299.

Gorokhov I.M., Clauer N., Turchenco T.L., Melnikov N.N., Kutuyavin E.R, Pirrus E., and Baskakov A.V. Rb-Sr systematics of Vendian-Cambrian claystones from the east European Platform: Implications for a multi-stage illite evolution // Chemical Geology. 1994. 112. P. 71–89.

Kirsimaie K., Jorgensen R, and Kalm V. Low temperature diagenetic illite-smectite in Lower Cambrian clays in North Estonia // Clay Minerals. 1999. 34. P. 151–163.

Kirsimäe K., Somelar P. Jõelegt A. Illitization of the lower Cambrian (Terreneuvian) Blue Clay in the northern Baltic Palaeobasin // Estonian Journal of Earth Sciences. 2020. V. 69. N.4. P. 200–213.

Raidla V., Kirsimäe K, Bitukova L., et al. Lithology and diagenesis of the poorly consolidated Cambrian siliciclastic sediments in the northern Baltic Sedimentary Basin // Geological Quarterly. 2006. V.50 (4). P. 395–406.

Генезис глауконита, иллита и селадонита в раннедевонских вулканитах быскарской серии (Северо-Минусинская котловина, Республика Хакасия)

М.А. Рудмин¹, А.С. Рубан¹, П.Н. Максимов¹

Формирование глинистых минералов в условиях вулканического бассейна может происходить по различным эволюционным трендам, которые важно понимать как для оценки возраста вулканизма, так и для возможностей прогноза месторождений глинистых минералов в подобных бассейнах. Данная работа посвящена детальному изучению иллита, глауконита и смектита в раннедевонской щелочной вулканической толще быскарской серии Минусинского прогиба (Хакасия) для выявления факторов, влияющих на процессы новообразования минералов. Зачастую иллиты формируются за счёт трансформации смектита как в условиях диагенеза морских осадков (Baldermann et al., 2017), так и в условиях поступательного и долговременного воздействия гидротермальных флюидов на вышележащие толщи (Arbiol et al., 2021). Последнее было показано в гидротермальном поле Уаиракеи в Новой Зеландии (Libbey et al., 2013), в пределах Нанкай хребта в Японии, в условиях изменения вулканического стекла кислых изверженных пород или гранитов Рейнского грабена во Франции. Однако, мало что известно о возможной кристаллизации глауконита в вулканогенно-осадочных отложениях, поскольку даже в типичном для минерала морском диагенезе глауконит может образовываться по трём основным моделям: «слоистой решётки», «озеленения» и псевдоморфного замещения.

Минусинский бассейн располагается между горными системами Кузнецкого Алатау на западе, Восточных Саян на востоке и северо-востоке и Западных Саян на юге. Минусинский бассейн состоит из трёх основных впадин: Назаровская, Северо-Минусинская (или Чебаково-Балахтинская) и Южно-Минусинская. Северо-Минусинская впадина (котловина) с севера ограничивается Солгонским кряжем, с юга – Батеневским кряжем. Изучаемые раннедевонские вулканические породы обнажаются в пределах юго-запада Северо-Минусинской впадины, вблизи южного берега оз. Иткуль.

Из обнажений быскарской серии были отобраны образцы для исследований. Обнажения находятся на южном берегу озера Иткуль в Северо-Минусинской котловине. Аналитические работы включали петрографический анализ, сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) с локальным энергодисперсионным анализом (ЭДС),

¹ Томский политехнический университет, rudminma@tpu.ru (М.П.), ruban@tpu.ru (А.П.)

рентгенодифракционный анализ, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), инфракрасную спектрометрию (ИК-спектрометрия), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и изотопную масс-спектрометрию.

Петрографические, минеральные и геохимические особенности позволили выделить три основные вулканические породы быскарской серии, в которых наблюдается наибольшее наличие вторичных филлосиликатов: трахиандезиты, трахиты и риодациты. Химический состав основных филлосиликатов в матриксе и миндалинах вулканокластических пород быскарской серии представлен на рис. 1. Слюды с дефицитом межслоевого заряда подразделяются на иллит, глауконит и селадонит, а также смешанослойный иллит-сметтит.

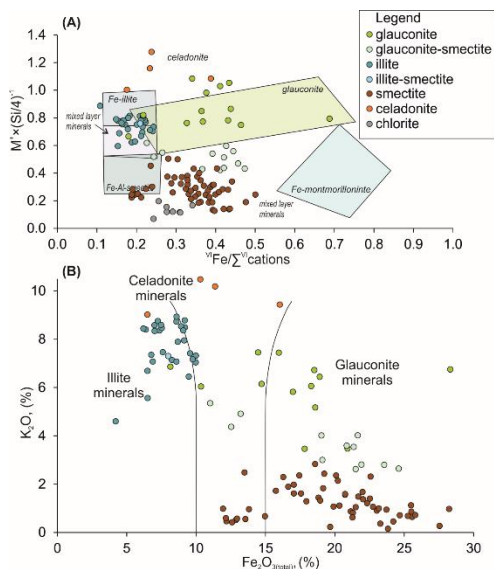


Рис. 1. (A) Диаграмма отношения суммарного межслоевого заряда к 1/4 формульных единиц (ф.е.) кремния и отношения ф.е. железа к сумме октаэдрических катионов согласно (Meunier and El Albani, 2007) и (B) диаграмма отношения K_2O и $Fe_2O_{3(total)}$ в диоктаэдрических глинистых минералах

В пределах изучаемого поля распространены как промежуточные, так и конечные члены эволюции филлосиликатов по вулканическому субстрату вариационного состава. Богатая щелочными катионами вулканическая формация быскарской серии способствовала ускоренному субкавальному выветриванию и образованию иллита и глауконита двумя путями. Это определялось изначальным субстратом и как следствие составом реакционноспособного порового раствора. Щелочные кислоты и

средние вулканические породы (трахиандезиты, трахиты и риодациты) быскарской серии подвергались субаквальному выветриванию на фоне изменения физико-химических условий среды за счёт поступления вулканического и пирокластического материала. Это условия приводили к последующему новообразованию глинистых минералов, таких как иллит, глауконит, смектиты, иллит-смектиты, хлориты и каолинит.

Набор глинистых минералов зависел в первую очередь от петрографического состава вулканитов. Вулканогенный субстрат трахитов и риодацитов способствовал накоплению вторичных 2:1 филлосиликатов – иллита и глауконита, субстрат трахиандезитов был наиболее благоприятным для формирования смектитов и в меньшей степени хлоритов.

Диоктаэдрические филлосиликаты эволюционировали по трём основным трендам: смектит-иллит-селадонит, смектит-глауконит и смектит-хлорит. Иллит формировался за счёт последовательной трансформации смектита путём изоморфных замещений в октаэдрической сетке и компенсации межслоевого остаточного заряда за счёт вхождения ионов калия. Глауконит кристаллизовался благодаря воздействию на изначальный смектит поровых растворов, насыщенных не только калием, но и железом, с замещениями в октаэдрической сетке и как следствие вхождением калия в межслой. Источниками железа были растворенные щелочные амфиболы и акцессорные минералы.

Часть исследований выполняется при поддержке проекта FSWW-2023-0010.

Arbiol, C., Layne, G.D., Zannoni, G., Šegvić, B., 2021. Characteristics and genesis of phyllosilicate hydrothermal assemblages from Neoproterozoic epithermal Au-Ag mineralization of the Avalon Zone of Newfoundland, Canada. *Applied Clay Science* 202, 105960. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105960>

Baldermann, A., Dietzel, M., Mavromatis, V., Mittermayr, F., Warr, L.N.L.N., Wemmer, K., 2017. The role of Fe on the formation and diagenesis of interstratified glauconite-smectite and illite-smectite: A case study of Lower Cretaceous shallow-water carbonates. *Chemical Geology* 453, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.02.008>

Libbey, R.B., Longstaffe, F.J., Flemming, R.L., 2013. Clay Mineralogy, Oxygen Isotope Geochemistry, and Water/rock Ratio Estimates, Te Mihi Area, Wairakei Geothermal Field, New Zealand. *Clays and Clay Minerals* 61, 204–217. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610304>

Meunier, A., El Albani, A., 2007. The glauconite-Fe-illite-Fe-smectite problem: A critical review. *Terra Nova* 19, 95–104. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2006.00719.x>

Эволюция минерального состава глин в неопротерозско-фанерозойской истории земли

А.Д. Савко¹

Историю глинистых формаций целесообразно рассматривать с неопротероза, в разрезах которого сохранились глинистые неметаморфизованные породы. Они в большинстве своём имеют терригенное происхождение, хотя состав глинистого вещества может меняться в процессах диагенеза, катагенеза, метагенеза и особенно метаморфизма. Хемогенный генезис характерен для палыгорскитовых и сепиолитовых разностей в континентально-лагунных акваториях аридных зон. В гумидных озёрно-болотных водоёмах могли формироваться сухарные глины.

Поскольку эволюция глинонакопления практически не разработана, то можно говорить лишь о некоторых аспектах эволюции минерального состава глин в истории Земли. При этом следует иметь в виду, что процессы трансформации (деградации и аградации) терригенных глинистых минералов, их полное разложение и образование новых минералов обусловлены хемогенными и биохемогенными процессами.

Для корректного суждения об эволюции минерального состава глин их следует сравнивать в тех случаях, когда они образовались в сходных фациальных обстановках. Оптимальными являются мелководно-морские бассейны шельфов, где сосредоточена основная часть осадочного чехла. Таким примером является эпиконтинентальные бассейны Воронежской антеклизы (ВА), по глинам которых имеются многие сотни анализов (Савко, 1988).

Относительный объём глинистого вещества, составляющего более половины всех пород стратисферы, со временем возрастал. Основными продуцентами глинистого вещества были коры выветривания (КВ) как субаэрального на континентах, так и подводного (гальмиролиз) в морях и океанах. При размыве и переотложении вещества КВ формировались глинистые формации.

Для глин позднего рифея и венда, а также палеозоя, характерен преимущественно каолинит-иллитовый состав, унаследованный от КВ того времени и мало меняющийся в эпиконтинентальных морских бассейнах (рис. 1). Монтмориллонит, хлорит и смешанослойные минералы имеют подчинённое значение.

¹ ВГУ, Воронеж, savko@geol.vsu.ru

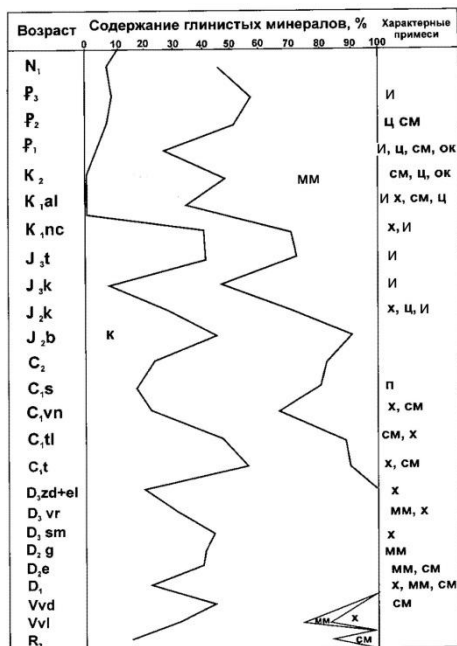


Рис. 1. Эволюция минерального состава глин мелководно-морских фаций гумидного климата (на примере Воронежской Антеклизы): Минералы: к – каолинит; и – иллит; мм – монтмориллонит; х – хлорит; см – смешанослойные образования; и+мм – иллит+монтмориллонит, г – глауконит; ц – цеолит; ок – опал-кристобалит; п – палыгорскит

Начиная с раннего карбона, в разрезах появляются каолиновые глины сидеролитовой формации, которые, переслаиваются с мономинеральными кварцевыми песками, содержащими прослой углей. Эти породы формировались в озёрно-лагунных условиях. В дальнейшем эта формация неоднократно повторялась в разрезах мезокайнозоя.

В это же время на аллювиальных равнинах с богатой растительностью в озёрно-болотных водоёмах широко были развиты процессы каолинизации неустойчивых глинистых минералов в результате «проточного диагенеза». Это приводило к образованию очень ценных монтмориллонит-каолинитовых огнеупорных глин латненского и часовярского типов.

В поздней юре произошло резкое расширение морских обстановок и развитие процессов гальмеролиза. Это повлекло за собой увеличение содержаний монтмориллонита и глауконита, которые становятся преобладающими в глинистых ассоциациях. В них появляются заметные количества цеолитов. В глинисто-карбонатных формациях монтмориллонит преобладающий минерал. Этот процесс имеет циклично-направленный тренд, а наибольшие количества этого

минерала в пределах одного цикла приурочены к трансгрессивным его частям.

Таким образом, в мезокайнозой появляются характерные формации. Они связаны как с континентальными, так и океаническими блоками. В последнем отмечаются красные глубоководные глины, терригенные, фораминиферовые, биосилицитовые илы, аналоги которых не найдены в более древних отложениях. Всё вышеизложенное свидетельствует о необратимой эволюции минерального состава глин в истории Земли, обусловленной изменением её внешних оболочек под влиянием тектонических и палеогеографических факторов и органики.

Андреев В.В., Савко А.Д. Естественные отделочные и облицовочные материалы из осадочных пород северо-востока Воронежской антеклизы. Труды научно-исследовательского института геологии Воронеж. гос. ун-та. Вып. 15. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. 94с.

Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Беркета А.Г., Сперанский А.В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. ДАН. 2010. Т. 433. № 2. С. 227–230.

Савко А.Д. Глинистые породы верхнего протерозоя и фанерозоя Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 192 с.

Савко А.Д. Минеральный состав огнеупорных глин латненского типа. Изв. АН СССР. Сер. геол. 1977. № 3. С. 126–129.

Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Давыдов Д.Н., Ратников В.Ю. Минерогения аптских отложений Воронежской антеклизы. Статья 1. Огнеупорные и керамические глины. Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Геология. № 2. 2011. С. 116–136

Савко А.Д. Эволюция геологических процессов и внешних геосфер в истории Земли. Труды научно-исследовательского института геологии Воронежского государственного университета. Вып. 50. Изд-во ВГУ. Воронеж. 2008. 173 с.

Аутигенный биотит из осадков Центрального Холма, трог Эсканаба, океанический хребет Горда, скважина ODP 1038B

**Б.А. Сахаров¹, В.Б. Курносов¹, Т.С. Зайцева², А.Т. Савичев¹,
И.А. Морозов³, Д.М. Коршунов¹**

Биотит, как правило, встречается в магматических или метаморфических породах. В осадочных терригенных породах биотит обычно имеет обломочное происхождение. Впервые в плейстоценовых осадках из Центрального Холма в трог Эсканаба хребта Горда обнаружен аутигенный дисперсный биотит, который формировался в особых тектономагматических и гидротермальных условиях. В трог Эсканаба накопились плейстоценовые терригенные осадки мощностью в несколько сотен метров. Позднее в него внедрилась базальтовая магма в форме лаколита мощностью 75–100 м с температурой ~1200°С. В результате был поднят блок осадков мощностью ~300 м, верхняя часть которого диаметром 1 км поднялась над дном на 60 м, получив название Центральный Холм (Fouquet et al., 1998). По периметру блока осадков образовалась разломная зона, хорошо проницаемая для миграции растворов и образования в ней каналов разгрузки восходящих гидротермальных растворов (Zierenberg et al., 1993). Возле одного из таких каналов пробурена скважина 1038B глубиной 120.50 м (Fouquet et al., 1998). На высокотемпературной стадии взаимодействия в системе «гидротермальный флюид - осадки» исходные терригенные глинистые минералы были преобразованы в дисперсный биотит.

Фракции <1мк изучены рентгеновским, термическим, химическим, спектроскопическими методами и сканирующей электронной микроскопией с микронзондовым анализом. Типичные дифрактограммы слюдистого минерала содержали примесь хлорита и/или смектита. Значения $d(00l)$ слюдистого минерала для природных и насыщенных гликолем образцов оставались неизменными и составляли почти целочисленную серию с $d \sim 10.10\text{--}10.13$ Å. Нагревание образцов до 550°С смещало рефлексы 00 l в сторону больших углов 2θ к $d \sim 9.99\text{--}10.00$ Å. Отсутствие отражения 002 свидетельствовало о существенном содержании катионов Fe в октаэдрах 2:1 слоев, а $d(060)=1.543$ Å о триоктаэдрическом слюдистом минерале. Эти данные показали, что основной состав фракций осадков сложен преимущественно дисперсным биотитом. Однако уменьшение высоты слюдистых слоев после 550°С указывало на возможное смешанослойное образование (слюда-смектит или гидробиотит).

Смешанослойность структуры может быть выявлена из анализа целочисленности значений d базальных отражений и их полуширин с учетом угловой дисперсии. Показателем целочисленности может служить коэффициент вариации CV (Bailey, 1982), величина которого характеризует

¹ ГИНРАН, Москва, sakharovba@gmail.com

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

³ ИГЕМ РАН, Москва, ivan.morozov@yandex.ru

отклонения значений $d(001) = l \cdot d(00l)$ от средней величины $d(001)_{cp}$. $CV =$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n [d(001)_i - d(001)_{cp}]^2}$$

$100\sigma/d(001)_{cp}$, где

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n [d(001)_i - d(001)_{cp}]^2}$$

был предложен С. Бейли (Bailey, 1982) для упорядоченных смешанослойных структур типа ректорита или корренсита. Согласно (Bailey, 1982) CV должен быть меньше 0.75, чтобы считать адекватной регулярность в чередовании разных слоев. Оказалось, что для структур, образованных слоями одного типа, в которых отсутствует даже небольшая концентрация инородных слоев, предельная величина коэффициента CV не должна превышать значение 0.10. Значения коэффициента CV и полуширин базальных отражений изученных биотитов, а также моделирование дифракционных картин однозначно показало, что их структура не является смешанослойной. Другая модель структуры предполагает, что все слюдистые межслои содержат небольшое, но одинаковое число молекул воды вместо некоторых катионов К. Однако нагрев до 300° С показал, что дифракционная картина для такого препарата не изменилась по сравнению с дифрактограммой исходного образца. Следовательно, и эта модель должна быть отвергнута.

Уменьшение высоты слюдистых слоев при 550° С может быть связано с процессом дегидроксилации, при которой два октаэдрических аниона ОН- объединяются в молекулу H₂O, а оставшийся ион O²⁻ располагается в середине бывшего ребра. Однако и эта модель не может быть принята, так как, например, мусковит дегидроксируется при 600°С, а потеря H₂O приводит лишь к незначительной перестройке его структуры, не затрагивая высоту слоя (Vedder, Wilkins, 1969). Термическое разложение Fe²⁺-филлосиликатов кроме дегидроксилирования включает также дегидрирование (Lempart et al., 2020), которое сопровождается высвобождением атомов водорода из соседних ОН, координированных с Fe²⁺, образуя газообразный водород, и окислением Fe²⁺ до Fe³⁺, чтобы сохранить баланс зарядов. С другой стороны, мёссбауэровская спектроскопия исходного биотита и прогретого при 300° С и 550° С показала, что отношение Fe³⁺/Fe²⁺ почти не меняется для исходного (0.17) и прогретого при 300° С (0.22) образцов и резко возрастает (до 1) для образца прогретого при 550° С. Это указывает на то, что вся доля Fe²⁺ окисляется и переходит в Fe³⁺. Микронзондовые анализы и результаты мёссбауэровской спектроскопии позволили рассчитать приближенную усредненную кристаллохимическую формулу биотита: $K_{0.73}Ca_{0.02}Na_{0.01}(Al_{0.33}Mg_{1.45}Fe_{0.88}^{2+}Fe_{0.15}^{3+}Ti_{0.08})(Si_{2.94}Al_{1.06})O_{10}(OH)_2$. На основании структурной формулы биотита можно рассчитать высоту

октаэдров 2:1 слоев для исходного образца и прогретого при 550° С, у которого все железо Fe²⁺ перешло в Fe³⁺. Средняя толщина октаэдра в триоктаэдрических слюдах (Smoliar-Zviagina, 1993) $\langle h_{\text{oct}} \rangle = 2.532d_{\text{oct}} - 0.336b$, где $d_{\text{oct}} = \sum C_{R_i} \cdot d_{R_i}$ – средняя длина связи в октаэдре; C_{R_i} – число R_i катионов на $O_{10}(\text{OH})_2$ /сумму окт. катионов; d_{R_i} – расстояние R_i -катион-анион; b – параметр элементарной ячейки. Расчеты показали, что значения этих высот различаются на 0.10 Å, что соответствует понижению значения $d(001)$ исходного биотита после его нагрева до 550° С. Таким образом уменьшение высоты слоев биотита при 550° С связано с окислением Fe²⁺, а не с присутствием молекул H₂O в его межслоях. Изученные биотиты из океанических осадков, по-видимому, образовались в результате гидротермального метасоматизма.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–27–00064

Bailey S.W. Nomenclature for regular interstratifications American Mineralogist 1982, 67, 394

Fouquet Y., Zierenberg R., Miller D. et al. Proceedings of the ODP, Initial Reports, 169 (Ocean Drilling Program) 1998, 592.

Lempart M., Derkowski A., Strączek T., Kapusta C. Systematics of H and H₂O evolved from chlorites during oxidative dehydrogenation American Mineralogist 2020, 105, 932-944.

Smoliar-Zviagina B.B. Relationships between structural parameters and chemical composition of micas Clay Minerals 1993, 28, 603-624.

Vedder W., Wilkins W.T. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of mica. American Mineralogist 1969, 54, 482–509.

Zierenberg R.A., Shanks W.C. III, Koski R.A., Morton J.L., III. Genesis of massive sulfide deposits on a sediment-covered spreading center, Escanaba trough, 41N, Gorda Ridge Economic. Geology 1993. V. 88. P. 2069–2098.

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Совецания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

**СЕКЦИЯ С3: Свойства глин и глинистых материалов,
ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ДЛЯ
ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Адсорбция белковых молекул синтетическими монтмориллонитами

Ю.А. Аликина¹, О.Ю. Голубева¹

В настоящее время активно развивается направление адсорбции белков на глинистых минералах (Jaber et al., 2018). Исследование адсорбции веществ белкового происхождения позволит расширить область применения глин и разработать на их основе носители ферментов, препаратов генной терапии, селективные раневые сорбенты, а также сорбенты для гемо-и энтеросорбции. При этом, представляет как научный, так и практический интерес использование синтетических материалов ввиду непостоянства фазового и дисперсионного состава природных глин, и как следствие, наличие токсичности, что ограничивает их более широкое применение в медицине, где требуется строгий контроль данных параметров (Ankawi et al., 2019).

В качестве основных объектов исследований были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита следующих составов: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (состав без алюминия, аналог природного сапонита, Al0), $Na_{1.8}Al_{0.2}Mg_{1.8}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$ (Al0.2) и $Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ (Al1.0). Синтез соединений выбранных структур осуществлялся в гидротермальных условиях с использованием автоклавов с платиновыми и тефлоновыми тиглями. Исходными прекурсорами для последующей гидротермальной обработки служили высушенные гели соответствующих составов. Полученные образцы были охарактеризованы физико-химическими методами исследования, такими как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, а также исследован заряд поверхности. По данным рентгенофазового анализа было установлено, что получены однофазные алюмосиликаты со структурой монтмориллонита. Все образцы имеют слоистую морфологию, типичную для данных минералов (рис.1).

Адсорбционные свойства образцов по отношению к белковым молекулам изучали на примере окситоцина (маркер низкомолекулярных белков, 1 кДа), альбумина (маркер средномолекулярных белков, 67–69 кДа) и иммуноглобулина (150 кДа). В качестве образца сравнения использовался коммерческий образец активированного угля, как наиболее широко используемый медицинский сорбент. Исследование равновесной адсорбции белков проводили в статических условиях в среде синтетической биологической жидкости при начальной концентрации белка в интервале от 1 до 10 МЕ (16,7 до 167 мг/л). Концентрацию белка определяли спектрофотометрически.

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

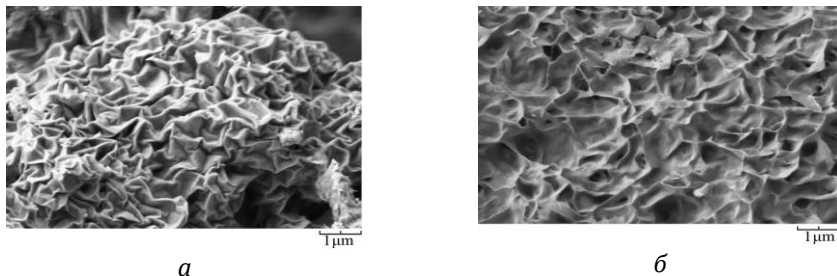


Рис. 1. Микрофотографии синтетических монтмориллонитов, (а) Al0, (б) Al0.2

Установлено, что слоистые силикаты со структурой монтмориллонита обладают сорбционной ёмкостью по отношению к белковым молекулам, в 4–6 раз превышающей сорбционную емкость активированного угля (рис. 2).

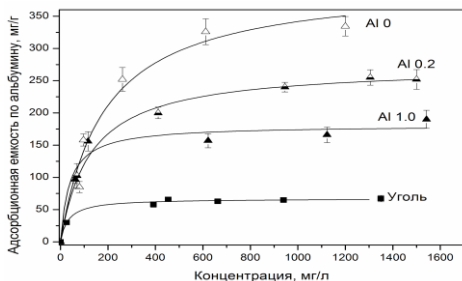


Рис. 2. Изотерма адсорбции альбумина на синтетических монтмориллонитах различных составов

Была исследована токсичность синтетических монтмориллонитов на примере гемолитической активности. Образец Al0 можно считать нетоксичным во всем диапазоне исследованных концентраций, так как гемолиз эритроцитов не превышает 5% даже при максимальной концентрации образца 10 мг/мл. Образец Al1.0 демонстрирует значительную гемолитическую активность при любых концентрациях.

Учитывая результаты исследования гемолитической активности, синтетический монтмориллонит без алюминия (Al0) можно рассматривать как перспективный материал для разработки на его основе сорбентов медицинского назначения. Монтмориллониты с высоким содержанием алюминия, несмотря на их высокую сорбционную емкость, обладают значительной токсичностью в отношении клеток крови и могут рассматриваться как перспективные материалы для решения задач экологии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00227.

Jaber M, Lambert J.-F, Balme S. 8—Protein adsorption on clay minerals. Dev. Clay Sci. 2018. 9. pp. 255–288.

Ankawi G, Fan W., Pomarè-Montin, D., Lorenzin A., Neri M., Caprara C., De Cal M., Ronco C. A New Series of Sorbent Devices for Multiple Clinical Purposes: Current Evidence and Future Directions. Blood Purif. 2019. 47. pp. 94–100.

Контроль скоростей упругих волн при термическом воздействии, как новый подход к исследованию и типизации глинистых отложений

Д.Е. Белобородов¹, М.А. Краснова¹

Изучение петрофизических свойств таких широко распространённых типов отложений, как придонные осадки, выбросы грязевых вулканов, илов и т.п., существенным образом осложнено их водонасыщенностью. Предлагается подход, разработанный специально для эффективного изучения петрофизических свойств такого типа отложений.

Изучаемая горная порода или осадок (со свободносвязанной водой) помещается в унифицированные по форме прямые трубки диаметра 20 мм и длиной 25 мм для формирования цилиндрических образцов. Образцы высушиваются в трубках при температуре 50°C для фиксации формы цилиндра, измеряются первичные параметры образца – масса, линейные размеры, объем. Проводятся ультразвуковые измерения времени пробега продольной волны, определяются скорости объемных волн в исходном состоянии. Образцы подвергаются многостадийному нагреву. Прогрев осуществляется в специальной печи до заданной температуры и выдерживаются в течение 6 часов. Первоначальная температура выбиралась равной 100°C или 400°C. После этого образцы охлаждаются до комнатной температуры, и определяются скорости объемных волн. Далее следует следующая стадия нагрева (причем температура прогрева увеличивается на 50°C), постепенное охлаждение и определение скоростей. Образцы проходят несколько стадий прогрева до достижения максимальной температуры, определяемой техническими характеристиками печи. В тестовых экспериментах предельная температура равнялась 1100°C. Для контроля водонасыщенности необходимо также измерять массу и объем образцов после каждой стадии нагрева.

Для определения скоростей и упругих свойств применяется многократное ультразвуковое зондирование образцов. Измерения скоростей упругих волн проводятся при помощи комплекса аппаратуры, состоящего из генератора-приемника ультразвуковых сигналов «Olympus 5072 PR» (производство США) и пар датчиков Р волн. Времена пробега упругих волн определяются по первым вступлениям (Белобородов и др. 2018, 6).

Тестовые эксперименты с использованием описанного подхода проводились на образцах сопочной брекчии грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической области (КТГВО).

Далее строились и анализировались кривые зависимости скоростей упругих волн от температуры прогрева на каждой стадии (рис.2).

¹ ИФЗ РАН, Москва, beloborodov@ifz.ru

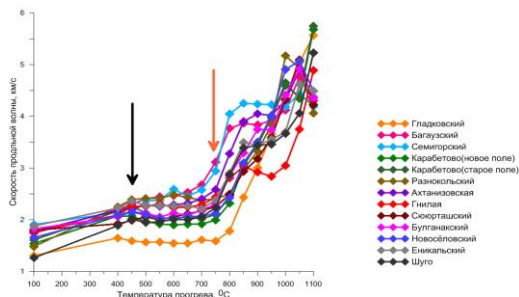


Рис. 2. Кривые зависимости скоростей упругих волн от температур прогрева. Цветом выделены образцы с грязевых вулканов.

Мы полагаем, что выделенные температурные интервалы связаны с изменением водонасыщенности и минерального состава, который, в свою очередь, связан с глубиной и геологическими особенностями источника образования сопочной брекчии (исходного вещества) (Белобородов и др. 2019, б). Полученные зависимости использовались для сравнительного анализа глинистых горных пород и позволили выявить образцы брекчии схожего генезиса.

Полученные данные подтверждают саму возможность использования данной методики, а также позволяют сделать ряд существенных выводов об изменении характеристик прохождения продольной волны в сопочной брекчии в результате нагревания (Белобородов и др., 2018, а).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что КТГВО имеет зональность в распределении грязевулканических очагов, связанную с тектоническими особенностями их расположения (рис. 3) (Белобородов и др. 2019, а).

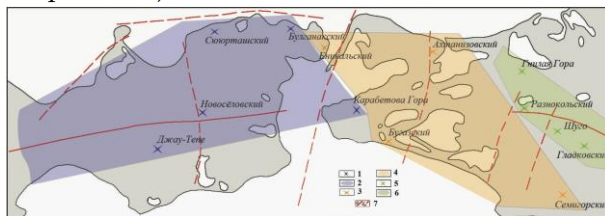


Рис.3. Зональность КТГВО по результатам анализа изменений скоростей продольных волн при выявленных температурных интервалах.

Применение такого подхода к изучению пород и осадков грязевых вулканов Керченско-Таманской грязевулканической области позволило группировать грязевые вулканы по характеру изменения скоростей упругих волн в зависимости от температуры прогрева (Белобородов и др. 2020). Вероятно, эти группы отражают глубину заложения грязевулканических очагов.

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН.

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А. а. Исследование скоростей и затухания продольной волны в образцах сопочной брекчий Керченско-Таманских грязевых вулканов при воздействии высоких температур. Материалы Девятнадцатой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле», ГЕОХИ РАН, ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, Москва, 24-28 сентября 2018 г., «Издательство «Наука», С.36-37

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А. б. Новый петрофизический подход в изучении сопочной брекчий грязевых вулканов. Сборник тезисов «IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле» ИПЦ НГУ, Новосибирск, 2018 г., тезисы, с.57-59

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А., Тверитинова Т.Ю. а. Петрофизические методы в тектонических исследованиях на примере изучения сопочной брекчий грязевых вулканов ультразвуковым просвечиванием. Сборник тезисов XIX Всероссийской конференции «Геодинамика. Геомеханика и геофизика» 2019 г., ИПЦ НГУ, Новосибирск, тезисы, с.14-16

Белобородов Д.Е., Егоров Н.А., Краснова М.А., Афиногенова Н.А. б. Некоторые особенности изменения скоростей продольной волны в сопочной брекчий (Керченско-Таманская грязевулканическая область) при воздействии высоких температур. Материалы Девятнадцатой международной конференции «Физико-химические и петрофизические исследования в науках о земле», ГЕОХИ РАН, ИФЗ РАН, ИГЕМ РАН, Москва, 23-27 сентября 2018 г., «Издательство «Наука», С.27-30

Белобородов Д. Е., Егоров Н. А., Краснова М. А. Контроль изменений скоростей упругих волн при термическом воздействии в пластичных (глинистых) породах Труды III Международной геолого-геофизической конференции и выставки ГеоЕвразия 2020 Современные технологии изучения и освоения недр Евразии. Т. 1, И.: ООО ПолиПРЕСС Тверь Москва, 2020, С. 182–185

Гетерогенные фотокатализаторы на основе слоистого силиката магния, модифицированного хлоринами

**М.А. Градова¹, О.В. Градов¹, И.А. Маклакова¹,
И.В. Лоухина², И.С. Худяева², Д.В. Белых²**

Недавние работы демонстрируют перспективность использования хлоринов в роли компонентов гетерогенных фотокатализаторов видимого света для фотоокисления органических субстратов, фоторазложения воды, фотоочистки и фотообеззараживания сточных вод. В связи с этим, важно исследовать возможность модификации хлоринами минеральных носителей, обеспечивающих сохранение фотохимической активности адсорбированных фотосенсибилизаторов. В данной работе рассмотрена методика получения, физические свойства и фотохимическая активность гетерогенных фотокатализаторов на основе синтетического слоистого силиката магния (СМ), модифицированного моно-, ди- и трикатионными производными хлорина *e*. (рис. 1).

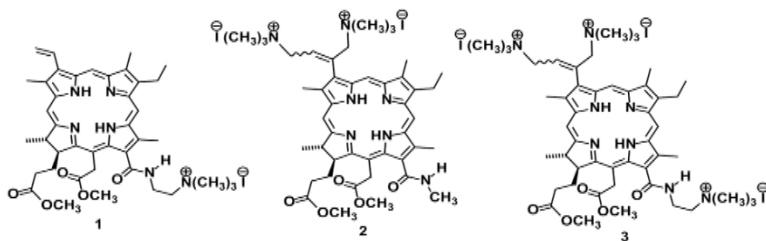


Рис. 1. Структурные формулы использованных катионных хлоринов 1-3.

Синтез слоистого силиката магния состава гекторита производился по разработанной ранее методике (Лоухина и др., 2019). В результате обработки исходного СМ разбавленными водными растворами хлоринов 1-3 при перемешивании были получены образцы модифицированных силикатов магния, содержащие свободные (неассоциированные) молекулы хлоринов как на поверхности частиц, так и в межслоевом пространстве. При модификации СМ соединениями 1-3 в малых количествах они, в первую очередь, компенсируют отрицательный заряд на поверхности частиц. По результатам РФА и электронной спектроскопии установлено, что для компенсации отрицательного заряда поверхности СМ требуется большее количество монокатионного хлорина 1 по сравнению с ди- и трикатионными производными. Одновременно, по мере нейтрализации

¹ ФИЦ ХФ РАН, Москва, m.a.gradova@gmail.com

² Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, loukhina@yandex.ru

отрицательного заряда на поверхности СМ, катионы соединений **1-3** замещают располагающиеся в межслоевом пространстве гидратированные компенсационные катионы. Соединения **1-3** закрепляются на поверхности частиц и в межслоевом пространстве СМ за счет электростатического взаимодействия с отрицательно заряженным силикатным слоем, изменяя одновременно электрокинетический потенциал на поверхности частиц и величину межслоевого расстояния. По данным динамического рассеяния света, для всех трех хлоринов увеличивается гидродинамический диаметр частиц в образцах с высоким содержанием хлорина, что сопровождается снижением ζ -потенциала частиц. Это может быть следствием адсорбции избытка хлорина и его агрегации не только в межслоевом пространстве, но и на поверхности минеральных частиц (Лоухина и др., 2021).

Для установления влияния степени модификации минерального носителя на фотохимическую активность суспензий модифицированного СМ были сопоставлены интенсивность флуоресценции и эффективность генерации синглетного кислорода для серии образцов с одинаковым массовым содержанием СМ 0.06%. При этом установлено, что по мере возрастания количества адсорбированного хлорина интенсивность флуоресценции его связанной мономерной формы изменяется нелинейно. На рис. 2а видно, что для первых трех образцов происходит разгорание флуоресценции с $\lambda_{\max} = 646$ нм. Дальнейшее увеличение содержания хлорина приводит к тушению флуоресценции, сопровождающемуся ростом интенсивности длинноволновой компоненты с $\lambda_{\max} = 702$ нм в спектре испускания, что является следствием межхроморофорного взаимодействия в результате агрегации молекул хлорина.

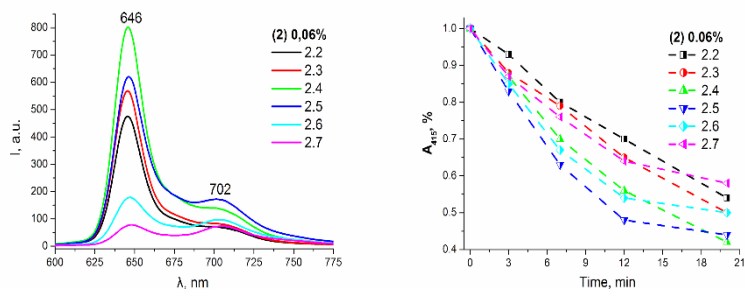


Рис. 2. Спектры флуоресценции (слева) и кинетические кривые окисления ДФБФ (справа) для образцов с одинаковым массовым содержанием СМ 0.06 % и различным содержанием адсорбированного хлорина 2

Полученные результаты согласуются с данными о фотодинамической активности суспензий с массовой долей модифицированного силиката 0.06% в генерации синглетного кислорода, которая оценивалась по скорости окисления селективного химического акцептора 1O_2 – ДФБФ (1,3-дифенилизобензофурана). На рис. 2б приведены кинетические кривые, подтверждающие нелинейную зависимость фотохимической активности суспензий СМ от количества связанного хлорина. При этом максимальная скорость генерации синглетного кислорода наблюдается у образцов 2.4 и 2.5 (0.3-0.6 масс.% хлорина 2), содержащих максимальное количество фотосенсибилизатора в мономерной форме.

По данным СЭМ, исходный минеральный носитель характеризуется высокой степенью полидисперсности с преобладанием частиц размером 1-10 мкм. Отдельные частицы обладают шероховатой поверхностью и выраженной слоистой структурой на поперечном срезе, типичной для глинистых минералов (рис. 3).

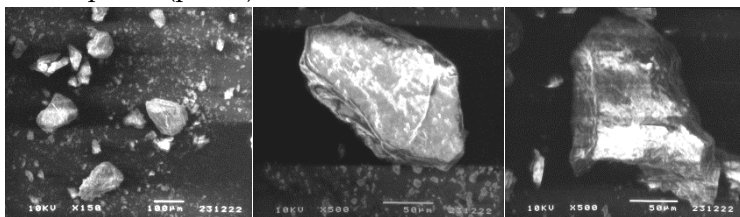


Рис. 3. Электронные микрофотографии частиц модифицированного СМ

Таким образом, для слоистого силиката магния, модифицированного катионными производными хлорина e_6 , было продемонстрировано наличие фотохимической активности в генерации синглетного кислорода. При этом фотохимическая активность моно-, ди- и трикатионных производных хлорина e_6 в составе органомодифицированного слоистого силиката оказалась близкой, а оптимальное её значение достигается при содержании хлорина на уровне 0.5 масс.% (5-7 мкмоль на 1 г силиката).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Лоухина И.В., Худяева И.С., Бугаева А.Ю., Белых Д.В. Гибридная система «слоистый силикат магния – хлорин e_6 13(1), 17(3)-N,N'-(2-гидроксиэтил)диамид 15(2)-метилвый эфир». Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 58, № 4, с. 34-39.

Лоухина И.В., Градова М.А., Худяева И.С., Лобанов А.В., Белых Д.В. Синтез и фотокаталитические свойства слоистого силиката магния, модифицированного катионными производными хлорина e_6 . Журнал общей химии. 2021. Т. 91, № 4, с. 627-637.

Применение природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод

**Ю.Г. Изосимова¹, Е.И. Караванова¹, И.В. Данилин¹,
Н.Ю. Барсова¹, И.И. Толпешта¹, П.Е. Белоусов²**

Загрязнение водоемов происходит как естественным, так и искусственным путем. Загрязнения поступают с дождевыми водами, смываясь с берегов, а также образуются в процессе развития и отмирания животных и растительных организмов, находящихся в водоеме. Искусственное загрязнение водоемов является, главным образом, результатом спуска в них сточных вод от промышленных предприятий и населенных пунктов.

Сточные воды представляют собой сложные гетерогенные системы загрязняющих веществ, которые могут находиться в растворенном, коллоидном и нерастворенном состоянии.

Среди способов доочистки вод адсорбционные методы являются наиболее простыми, дешевыми, доступными и эффективными. В последние годы для этих целей чаще используются сорбенты естественного и искусственного происхождения. При этом повышение эффективности применения природных сорбентов достигается их обогащением, модификацией свойств, а также за счет очистки от примесей. Модификация и активация свойств природных сорбентов, осуществляемая термическим способом, а также воздействием различных кислот и щелочей, направлена на повышение ионообменных и сорбционных свойств.

Эффективность работы очистных установок в значительной степени зависит от правильного выбора типа адсорбента. Данные исследования позволяют оценить эффективность различных природных сорбентов для удаления органического вещества и тяжелых металлов из сточных вод.

Целью работы является проведение экспериментов по сорбции органических компонентов и тяжелых металлов из сточных вод на природных и модифицированных сорбентах.

В работе использованы как минеральные, так и органические сорбенты, а также их смеси. Большая часть используемых сорбентов имеет природное происхождение: вулканический цеолит (Ягоднинское месторождение, Камчатский край), диатомит (Инзенское м-е, Ульяновская обл.), глауконит (Каринское месторождение, Челябинская обл.), вермикулит (Потанинское месторождение, Челябинская обл.), торф низинных болот (Тверская обл.), каменный уголь (Черногорское месторождение, респ. Хакасия), бурый уголь (Павловское месторождение, Приморский край). Смесь сорбентов представляет собой сочетание вермикулита, глауконита, трепела и цеолита в равных объемах.

В качестве модифицированных сорбентов использовались каменный и бурый уголь, глауконит. Также использовался вермикулит вспученный – агротехнический, вспученный компанией-производителем из

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, izosimova.julya@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

природного вермикулита Потанинского месторождения и активированный уголь (Фармстандарт-Лексредства, Россия).

В работе использована сточная вода из отстойника Подольского водоканала, пропущенная через поролоновую губку.

Проведены сорбционные эксперименты в отношении органических загрязнителей и тяжелых металлов на природных и модифицированных сорбентах. Определены химические показатели, контролирующие степень очистки сточных вод в ходе сорбционных экспериментов (УФ-показатель при $\lambda = 254$ нм, ХПК). Изучены спектрофлуориметрические параметры, характеризующие степень очистки сточных вод в ходе сорбционных экспериментов (построены матрицы эмиссии-возбуждения, рассчитаны индексы НХ, FI, Fresh).

При взаимодействии сточной воды с каменным и бурым углями отмечается подкисление равновесного раствора. В варианте опыта с бурым углем (тв/жид – 1/30) значение рН равновесного раствора оказалось ниже предельного-допустимого значения.

Среди минеральных сорбентов наиболее эффективными по снижению уровня ХПК сточной воды оказались цеолит и диатомит.

Использование низинного торфа и бурого угля как сорбентов привело к увеличению величины ХПК в десятки раз, т. к. сами сорбенты явились источником органических веществ, окисляемых раствором бихромата калия. Модификация органических сорбентов привела к снижению величины ХПК в равновесных растворах, однако значение ХПК оказалось выше, чем в очищаемой сточной воде.

Среди органогенных сорбентов только применение активированного и каменного углей привело к снижению УФ-показателя сточной воды после сорбции. Среди использованных минеральных сорбентов минимальное значение УФ-показателя получено в вариантах опыта с цеолитом.

По данным флуориметрического анализа воды, пропущенной через минеральные сорбенты, установлено, что заметно снижается флуоресценция в вариантах с цеолитом, диатомитом, глауконитом как природным, так и модифицированным. За исключением модифицированного бурого и каменного угля применение органических сорбентов не показало снижения содержания органических веществ.

Наиболее эффективными в отношении никеля оказались глауконит и цеолит. Невспученный вермикулит оказался эффективен в отношении меди. В отношении марганца самая высокая степень очистки оказалась в вариантах с природным и модифицированным глауконитом и в варианте со смесью сорбентов. В отношении стронция все сорбенты показали свою эффективность.

В отношении Ni, Zn, Cu, Mn, Sr органические сорбенты оказались более эффективны, чем минеральные. Активированный уголь и низинный торф показали максимальную эффективность в отношении большинства изученных тяжелых металлов: из сточной воды практически полностью сорбируются медь, никель, сорбировано более 80% цинка и около 60 % стронция.

Таким образом, в отношении органических компонентов сточной воды наиболее эффективны сорбенты из модифицированного

глауконита и модифицированного бурого угля, а также активированный уголь. В отношении тяжелых металлов максимально эффективными оказались активированный уголь и низинный торф.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-77-10050

Функциональные материалы на основе минерала линтисита

**Г.О. Калашникова, В.Н. Яковенчук^{1,2}, С.В. Кривовичев¹,
И.Г. Тананаев¹, В.В. Милютин³, Т.Л. Паниковский¹,
Я.А. Пахомовский^{1,2}, Е.А. Селиванова^{1,2}, Н.А. Кабанова^{1,4},
О.Ю. Синельщикова⁵, Д.В. Грязнова¹, М.Н. Тимофеева^{6,7},
А.И. Николаев¹**

Крупные щелочные массивы (Хибинский и Ловозёрский) Кольского полуострова (Мурманская область) можно смело отнести к уникальным местам локализации редких минеральных видов, поскольку именно здесь сосредоточено более 500 самых разных минералов, многие из которых открыты впервые в мире. В число таких минералов входит семейство линтисита, представленное ассоциацией из пяти представителей: линтисит, кукисвумит, манганокукисвумит, елисеевит и пункаруайвит (Яковенчук и др., 1991). Для данной группы минералов в настоящее время известен только один синтетический аналог AM-4 (Andrea Torre-Celeizabal et al., 2022), кристаллическую структуру которого составляют точно такие же титаносиликатные T-O-T-O-T блоки, как и в случае с природными прототипами (рис.1).

Для данных соединений характерно изменение кристаллической структуры при их обработке растворами разбавленных кислот (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) с переходом по схеме монокристалл – в – монокристалл. Вследствие такой трансформации образуется новое кристаллическое соединение (условное обозначение SL3) с более плотной упаковкой титаносиликатных блоков и меньшими каналами по сравнению с исходным образцом, будь то природный минерал или его синтетический аналог (Калашникова и др., 2015; 2021). Благодаря наличию катионов Li, Zn, Mn, Na (рис.1), сшивающих T-O-T-O-T блоки, кристаллическая структура перечисленных соединений приобретает разные варианты её сборки и свойств, что интересно для создания материалов с прогнозируемыми и заданными свойствами.

¹ ЦНМ ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, g.kalashnikova@ksc.ru

² Ги ФИЦ КНЦ РАН, Анапты, pakhom@geoksc.apatity.ru

³ ИФХЭ РАН, Москва, vmilyutin@mail.ru

⁴ МНИЦТМ, Самара, weterrster@gmail.com

⁵ ИХС РАН, Санкт-Петербург, sinelshikova@mail.ru

⁶ НГУ, Новосибирск, mariya-timofeeva@yandex.ru

⁷ ФИЦ ИК СО РАН, Новосибирск, mariya-timofeeva@yandex.ru

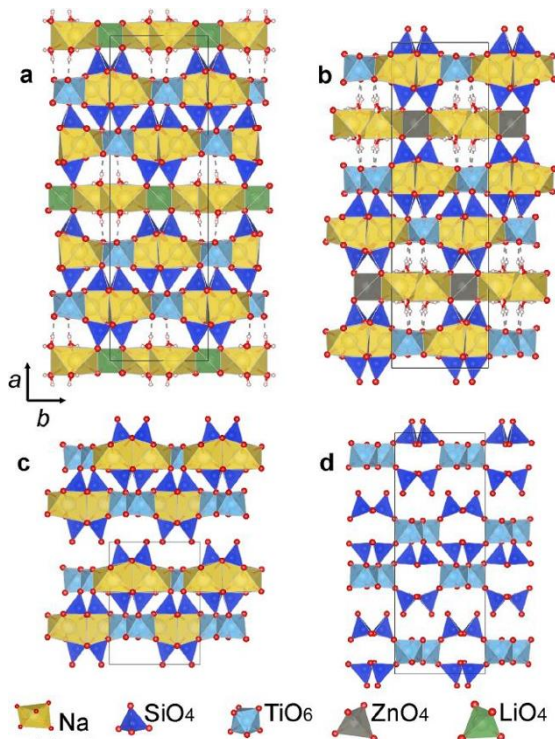


Рис. 1. Кристаллические структуры линтисита (а), кукуисумита (b) и их новых модификации после обработки 0.5M раствором HCl кислоты (c, d), соответственно (Kalashnikova et al., 2021)

Так, например, улучшение селективности материала по отношению к одновалентным катионам, преимущественно к Cs^+ , стало возможным только после трансформации кристаллической структуры исходного AM-4 в SL3. Что дополнительно позволило рассматривать данный материал в качестве нового сорбента для ^{137}Cs .

Преобразование структуры AM-4 в кислых средах также дает возможность изменять природу основных центров соединения, управлять его физико-химическими и каталитическими свойствами, и, соответственно, спецификой протекания реакций органического синтеза веществ с широким спектром промышленного и практического применения: 1.5-бензодиазепина, глицидола и метилового эфира пропиленгликоля (Timofeeva et al., 2019; 2020; 2023).

Кроме области гетерогенного катализа и сорбции, рассматриваемый в работе материал представляет отдельный интерес в качестве основы для

создания твёрдых электролитов, поскольку кристаллическая структура материала позволяет комбинировать в материале содержание дополнительных катионов Li^+ и Na^+ , создавая полищелочной эффект в кристаллах.

Работа выполнена в рамках НИР № 122022400362-6 (исследование сорбционных свойств синтетических материалов), НИР № АААА-А21-12011390055-8 (исследование каталитических свойств материалов), при поддержке гранта РНФ 21-77-10103 (расшифровка кристаллических структур природных минералов) и гранта СТАРТ-1 № 4823ГС1/80314 (масштабирование синтеза аналога линтисита).

Timofeeva M.N. et al. Synthesis of glycidol via transesterification glycerol with dimethylcarbonate in the presence of composites based on a layered titanosilicate AM-4 and ZIF-8. *Volecular Catalysis*. 2023. 539. DOI: 10.1016/j.mcat.2023.113014.

Timofeeva M.N. et al. A layered titanosilicate AM-4 as a novel catalyst for the synthesis of 1-methoxy-2-propanole from propylene oxide and methanol. *Applied Catalysis A, General*. 2019. 587. 117240.

Timofeeva M.N. et al. Effect of the acid activation on a layered titanosilicate AM-4: the fine-tuning of structural and physicochemical properties. *Applied Clay Science*. 2020. 186. 105445.

Kalashnikova G.O. et al. The new method for obtaining titanosilicate AM-4 and its decationated form: crystal chemistry, properties and advanced areas of application. *Microporous and Mesoporous materials*. 2021. 313. 110787.

Калашникова Г.О. и др. Метод получения кристаллического титаносиликата. Патент РФ 2567314 С1. 2015. Бюл. №31.

Яковенчук В.Н. и др. Кукисумит – новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров). *Минералогический журнал*. 1991. №13. С. 63-67.

Andrea Torre-Celeizabal et al. Chitosan: Polyvinyl alcohol based mixed matrix sustainable coatings for reusing composite membranes in water treatment: fouling characterization. *Chemical Engineering Journal Advances*. 2022. 9. 100236.

Andrea Torre-Celeizabal et al. Biopolymer-based mixed matrix membranes (MMMs) for CO₂/CH₄ separation: experimental and modeling evaluation membranes. 2022. 11. 561.

Исследования перспектив глауконита из горных отходов фосфоритового месторождения

Н.А. Калинина¹, М.А. Рудмин¹

Глауконит – один из распространенных минералов из группы слюд с дефицитом межслоя, который имеет как фундаментальное геологическое значение, так и возрастающий интерес в различных отраслях промышленности, включая агрохозяйство. В данной работе исследуются горные отходы, получаемые при добыче фосфоритов Егорьевского месторождения. Содержащие глауконита в хвостах обогащения составляет около 40%. Хвосты накапливаются в результате обогащения и промывки фосфоритовой руды. Целью данной работы является изучения морфологических, структурных и химических характеристик глауконита из отходов Егорьевского месторождения фосфоритов для определения потенциала вторичного использования горных отходов в агросекторе.

При помощи электромагнитной сепарации исходных проб горных отходов был получен магнитный концентрат с повышенной долей глауконита. Сепарация проводилась при помощи ЭВС-10/5 (Россия). Для получения концентрата с максимальным содержанием глобулярного глауконита был подобраны следующие параметры: сила тока – 7А, расстояние от подачи до полотна – 2 мм, расстояние от вала до полотна – 4 мм и средняя скорость 2.5 см/с. В результате электромагнитной сепарации был получен концентрат, содержащий 86.1% глобулярного глауконита.

Лабораторные исследования, применяющиеся для изучения валовых проб отходов и глауконитового концентрата, включают следующие аналитические методы: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИК) и рентгенодифракционный анализ (РДА).

Отходы Егорьевского месторождения состоят из глауконита, апатита, кварца, пирита, гипса, гетита и ильменита. В концентрат попадает глауконит, апатит, пирит и гетит. Глауконит имеет глобулярную форму зерен размером от 60 до 370 мкм (рис. 1, А, Б). Глобули сложены хаотично расположенными чешуйчатыми кристаллами размером до 0.25 мкм (рис. 1, В). На картинах электронной дифракции глауконит характеризуется пиками при 10.9, 4.87, 3.1, 2.6, 1.6 Å. Ширина пакета Т-О-Т (тетраэдрически-октаэдрически-тетраэдрические позиции) составляет 7.6-7.9 Å. Химический состав исходного глауконита по данным СЭМ ЭДС анализа следующий: K₂O 6.1-9.0%, Fe₂O₃(total) 16.2-26.9%, SiO₂ 48.0-51.9%, Al₂O₃ 5.3-14.5%, MgO 2.0-3.0%, CaO 0.6-2.4%. В структуре глауконита тетраэдрические катионы представлены Si и Al, октаэдрические – Fe, Mg, Al. Межслоевое пространство выполнено К и в меньшей степени Са. Кристаллохимическая формула имеет следующий вид: K_{0.5-0.7}(Al_{0-0.4}Mg_{0.2-0.3}Fe_{0.8-1.3})_{1.0-2.0}(Si_{2.9-3.5}Al_{0.5-1.0})O₁₀(OH)₂nH₂O. По степени зрелости глауконит относится к зрелой разновидности (Amorosi, 1997).

¹ ТПУ, Томск

При детальном изучении минерального состава глобулей часто отмечается фторапатит, реже встречается пирит и гетит. Фторапатит встречается в виде мелких, ксеноморфных зерен, связанных пластинчатыми кристаллами гетита. Доля фторапатита в некоторых глобулях достигает 50%. Доля фтора в апатите 3.0-8.9 %. Фторапатит также фиксируется на графике ИК-спектра. Наличие микровключений апатита указывает пик характеризующий (PO_4^{3-}) при 602 1/см. Пирит встречается в виде зерен или мелкокристаллических агрегатов, выполняющих пустоты и трещины в глобулях глауконита (рис 1, Б). Пирит частично или полностью замещен гетитом.

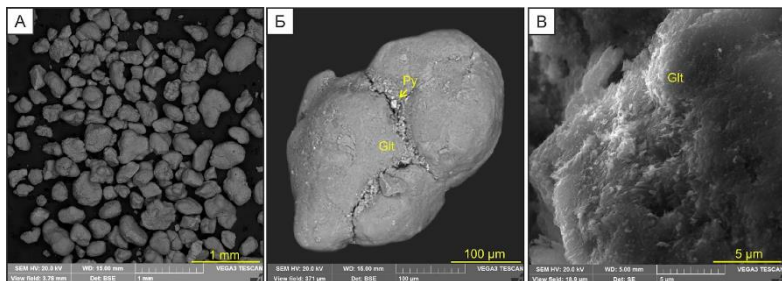


Рис. 1 СЭМ-снимки (А) глауконитового концентрата, (Б) зерна глауконита с трещинами, выполненными пиритом, (В) пластинчатых кристаллов глауконита. Glt – глауконит, Py – пирит

По данным инфракрасной спектроскопии (ИК) глауконита область деформационных и симметричных (валентных) колебаний характеризуется пиками 1053-972 и 669 1/см отвечающими за $\nu(\text{Si-O})$ и $\delta(\text{Si-O})$, соответственно. Отличием является наличие пика при 816 1/см указывающее на деформационные колебания гидроокисла с трёхвалентным железом ($\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$) октаэдрической позиции. Пик, характеризующий деформационные колебания (AlOHAl) при 912-914 1/см для глауконита смещен 880 1/см, вероятно, это связано микровключениями гетита, который характеризует (AlOHFe^{3+}). В области высоких частот октаэдрической позиции наблюдается пики 3547 и 3414 соответствующие $\text{Fe}^{3+}\text{OHFe}^{3+}$ и OH . Слабая полоса поглощения с пиком 1635 cm^{-1} отражает наличие смектитовых слоев (Афанасьева et al., 2013).

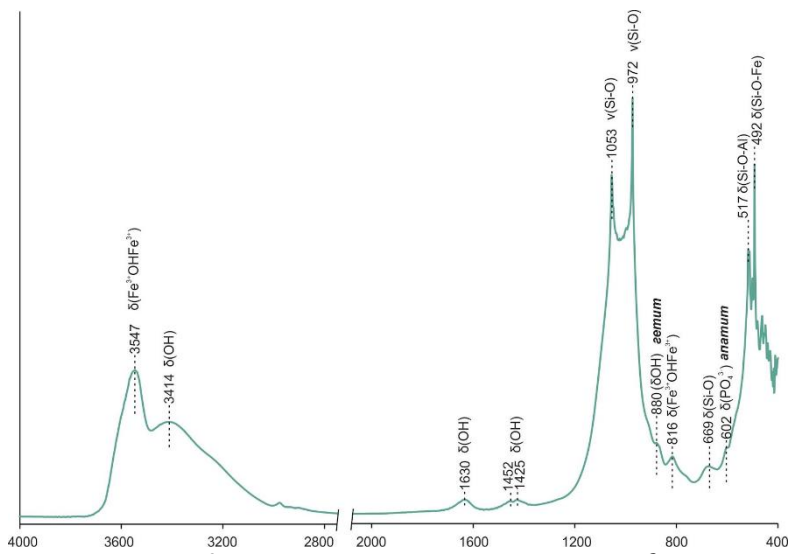


Рис. 2 ИК-спектр глауконита из горных отходов

Глауконит Егорьевского месторождения богат двумя основными микроэлементами, способствующими росту и развитию растений: калием и фосфором. Наличие смектитовых слоев и мелкий размер глауконитовых зёрен служит благоприятными свойствами для рассматривания его в качестве сорбента. Высокая концентрация глауконита в отходах Егорьевского месторождения, а также возможность лёгкого обогащения является важной технологической характеристикой. Минералого-химические особенности глауконита Егорьевского месторождения и простота получения концентрата позволяют рассматривать его в качестве продукта для сельскохозяйственного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке FSWV-2023-0010.

Афанасьева Н. И., Зорина, С. О., Губайдуллина, А. М., Наумкина, Н. И., Сучкова, Г. Г. Кристаллохимия и генезис глауконита из разреза “Меловатка” (Сеноман, Юго-Восток Русской плиты). Литосфера. 2013. 11(2), 65–75.

Amorosi A. Detecting compositional, spatial, and temporal attributes of glaucony: A tool for provenance research. Sedimentary Geology. 1997. 109, 135–153.

Влияние щелочной обработки на сорбционные свойства глауконита

К.Б. Ким¹, С.И. Нифталиев¹, М.С. Игумнов¹, П.Е. Белоусов²

В последнее время значительно возросло количество образуемых сточных вод гальванического производства. Одним из видов таких вод являются медьсодержащие стоки. Распространенными методами очистки таких сточных вод являются мембранная фильтрация, химическое осаждение, ионный обмен и процесс адсорбции. Адсорбция - один из эффективных и простых методов очистки. В настоящее время актуальной проблемой является разработка природного и доступного сорбента.

В качестве такого сорбента предлагается использовать дешёвый природный сорбент – глауконит (Каринского месторождения, Челябинская обл.).

Изучении сорбции ионов меди (II) проводили в статических условиях из растворов сульфата меди ($C(Cu^{2+}) = 1\text{ мг/мл}$). Содержание ионов меди определяли спектрофотометрическим методом (Unico AC85). По полученным экспериментальным данным рассчитывали обменную емкость по меди (II), мг/г:

$$Q=C_0-C_{pm}\cdot V,$$

где C_0 -- концентрация меди в исходном растворе, мг/мл; C_p – равновесная (остаточная) концентрация извлекаемого иона в растворе, мг/мл; V – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

На рисунке 1, а приведены кинетические кривые сорбции. При сорбции на исходном глауконите максимальное значение сорбции достигается через 40 минут. При продолжении процесса сначала наблюдается насыщение, а затем незначительное уменьшение значения сорбции, что связано с переходом металла из сорбента в фильтрат.

Для повышения сорбционных свойств глауконит обрабатывался раствором щелочи. Образец глауконита выдерживали в растворе гидроксида калия в течение суток при комнатной температуре, затем отмывали до нейтрального значения pH. Установлена зависимость величины сорбции от концентрации KOH (рис.1, б). Определено, что при обработке глауконита гидроксидом калия ($C = 0,7$ моль/л) в течение 24 часов сорбционные свойства по отношению к Cu^{2+} улучшаются примерно в 2 раза.

¹ ВГУИТ, Воронеж, kmkseniya@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

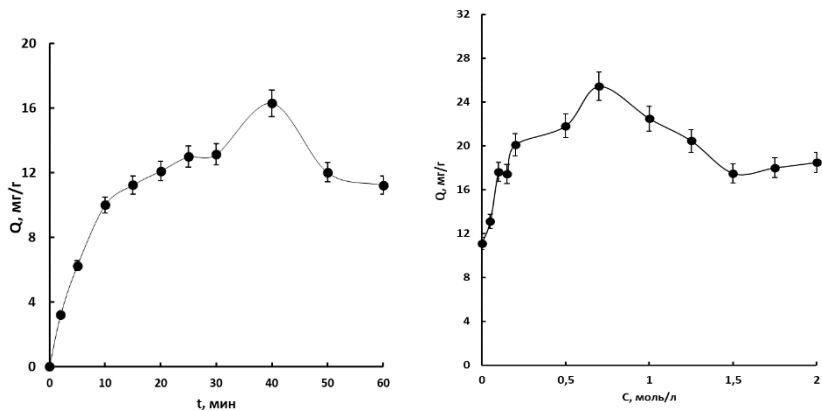


Рис. 1. Результаты экспериментальных данных: а - кинетическая кривая сорбции ионов меди (II) глауконитом; б - влияние щелочной обработки глауконита на сорбционные свойства

Полученные результаты объясняются тем, что при обработке глауконита раствором гидроксидом калия происходит адсорбции ОН-комплексов алюмосиликатным каркасом, в результате чего, происходит увеличение количества обменных центров, что в свою очередь приводит к возрастанию обменной емкости.

Таким образом, глауконит, обработанный гидроксидом калия, представляет собой перспективный природный сорбент для извлечения ионов меди из водных растворов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ № 22-77-10050

Разработка инъекционных наноудобрений на основе галлуазита и сульфата цинка на основе химической активации

**П.Н. Максимов¹, М.А. Рудмин¹, Н.А. Калинина¹,
Э.Ш. Соло Даси¹**

Галлуазит – это уникальный минерал ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) из класса филлосиликатов и группы каолинит-серпентина, который известен отличительной морфологией частиц в виде так называемых природных нанотрубок (Joussein, et al., 2005). Галлуазитовые нанотрубки имеют длину до 2 мкм и ширину до 0.1 мкм. Мезо-микропоры галлуазита являются эффективными контейнерами для заполнения их различными химическими веществами с целью дальнейшего адресного или контролируемого или пролонгированного высвобождения. Специфичная нанотрубчатая морфология галлуазита позволила найти его применение в широком спектре материалов, применяемых в разных областях промышленности, начиная с высокопрочных керамических изделий заканчивая фармацевтикой. Во многих исследованиях галлуазит изучался в качестве наполнителя для доставки лекарств и для изготовления костных имплантатов (Price et al., 2001, Shchukin et al., 2005), для изготовления полимеров с высокой огнеупорностью и пониженной теплопроводностью (Lamproroulou and Paroulis, 2021), а также для производства эмульгаторов нефти, которые не токсичны и способствуют популяции бактерий «*Alcanivorax borkumensis*», участвующих в очистке морских акваторий от нефтяных загрязнений (Yu et al., 2019) и многих других вариантах. Отличительной особенностью авторского исследования является использование нанотрубок в качестве ингибитора для инкапсуляции цинка, как одного из важнейших микроэлементов растений с целью создания инъекционных наноудобрений. Предполагается, что при распылении суспензий нанотрубок галлуазита, часто имеющие надломанные очертания, будет способствовать крепкому удержанию на тканях растений, препятствуя смыванию метеорными и поливными водами. Первоочередная задача исследования заключается в изучении возможностей заполнения мезопорового пространства галлуазита и интеркаляции вещества в межслоевое пространство микропор путём добавления цинксодержащего раствора.

Подготовка нанокомпозитов на основе галлуазита проводилась способом химической активации минерального концентрата с раствором, содержащим сульфат цинка. В качестве минерального сырья использовался

¹ ТПУ, Томск

галлуазит производителя ООО «Галлуазит-Урал» (Челябинская область, Россия). Сущность способа активации нанокompозитов состоит в пропитке нанотрубчатых частиц галлуазита в растворах с концентрацией сульфата цинка 2/20/40 мол. % в течении 48 часов до полного высыхания при комнатной температуре, которые в дальнейшем именовались $\text{Нлу-7\AA-Zn2/Нлу-7\AA-Zn20/Нлу-7\AA-Zn40}$, соответственно. Характеристика изготавливаемых минеральных продуктов производилась на основе результатов следующих методов: инфракрасная спектрометрия (ИК-), рентгенодифракционный анализ (РДА), сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) с анализом локальной электронной дифракции и энергодисперсионным анализом.

Исходный галлуазит характеризуется межплоскостным расстоянием 7.2 Å (рис. 1), что указывает на модификацию галлуазита 7Å, а средняя ширина нанотрубок составляет 96 нм (рис. 2А). По данным РДА в активированных композитах по мере увеличения концентрации сульфат цинка в реагентном растворе наблюдается смещение первого базального рефлекса с 7.2 до 7.4 Å (рис. 1). Изменения базального пика указывает на расширение минерального слоистого пакета за счёт интеркаляции цинка в межслоевые пространства. Расширение кристаллической решетки галлуазита после опытов активации также подтверждается на ПЭМ снимках и картинах локальной электронной дифракции. Помимо расширения межплоскостного расстояния наблюдаются новые базальные пики при 10.4 и 8.0 Å. Интенсивность новых базальных рефлексов возрастает по мере увеличения концентрации цинкового раствора.

По данным морфометрии галлуазитовых нанотрубок по СЭМ-снимкам результируется увеличение их ширины в среднем на 33 нм по мере повышения концентрации исходного реагирующего раствора. В исходном галлуазите средняя ширина нанотрубок составляет 96 нм (рис. 2), а в образце Нлу-7\AA-Zn40 она увеличивается до 129 нм. По результатам ЭДС анализа средний состав галлуазита: Al_2O_3 42.2-43.8%, SiO 54.0-55.8%, K_2O 0.3-1.01 %, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{total})$ 0.9-1.4 %.

Результаты выполненных работ позволили подтвердить возможность инкапсуляции цинка в мезо-микропоры галлуазита. Была определена минимальная концентрация сульфата цинка в растворе при которой происходит интеркаляция цинка в поровое пространство галлуазитовых нанотрубок. При 2 мол. %-ой концентрации раствора цинка не выявлено каких-либо изменений исходных параметров минерала. В активированном нанокompозите с 40 мол. %-м раствором сульфата цинка содержание цинка на поверхности минеральных частиц составило до 1.4 масс %.

Предлагаемый метод активации галлуазита при помощи цинкового раствора можно считать возможным и в будущем может применяться для создания удобрений адресного действия, с прогнозом на устойчивость к смыванию метеорными или поливными водами, за счёт микро-игольчатой морфологии исходных минеральных форм.

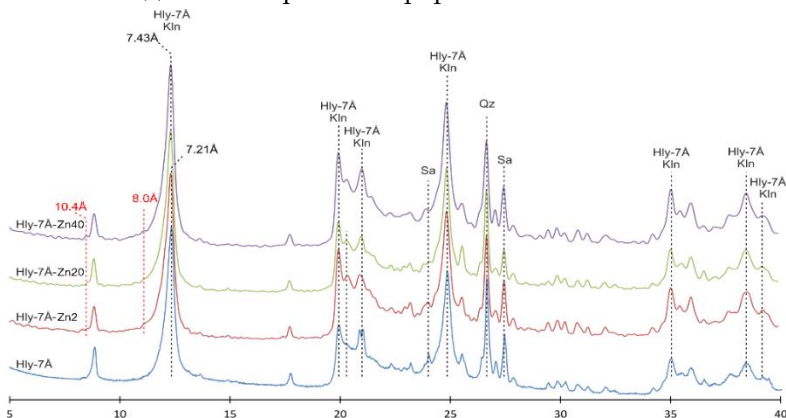


Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы (РДА) исходного галлуазитового концентрат (Hly-7Å) и активированных (Hly-7Å-Zn2, Hly-7Å-Zn20, Hly-7Å-Zn40) наноконкомпозитов. Hly-7Å – галлуазит; Kln – каолинит; Sa – санидин; Qz – кварц. Красные пунктирные линии – новые базальные пики (10.4 Å и 8.0 Å)

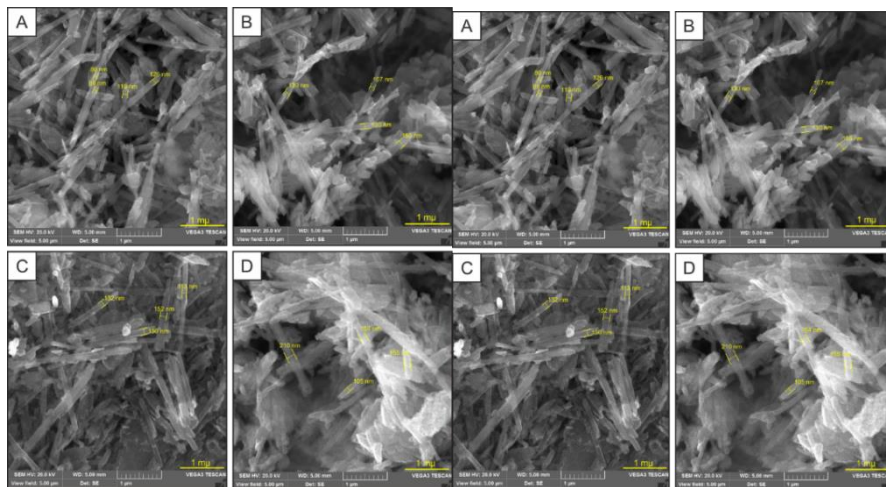


Рис. 2 СЭМ-снимки с морфометрией некоторых нанотрубчатых агрегатов исходного (Hly-7Å) и активированных (Hly-7Å-Zn2, Hly-7Å-Zn20, Hly-7Å-Zn40) галлуазитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Томского политехнического университета проект Приоритет-2030-НИП/ЭБ-112-375-2023.

Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., Theng, B., Righi, D., Delvaux, B., 2005. Halloysite clay minerals — a review. *Clay Minerals* 40, 383–426.

Lampropoulou P, Papoulis D. Halloysite in different ceramic products: A review. *Materials*. 2021;14(19).

Price RR, Gaber BP, Lvov Y. In-vitro release characteristics of tetracycline HC1, khellin and nicotinamide adenine dinucleotide from halloysite; a cylindrical mineral. *J Microencapsul*. 2001;18(6):713-722.

Shchukin DG, Sukhorukov GB, Price RR, Lvov YM. Halloysite nanotubes as biomimetic nanoreactors. *Small*. 2005;1(5):510-513.

Yu T, Swientoniewski LT, Omarova M, et al. Investigation of Amphiphilic Polypeptoid-Functionalized Halloysite Nanotubes as Emulsion Stabilizer for Oil Spill Remediation. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2019;11(31):27944-27953.

Получение Ag-содержащих каолинитов

**С.С. Мезенцева¹, Б.В. Покидько², И.А. Морозов²,
И.А. Чмутин³**

В работе описан процесс лабораторного синтеза наночастиц серебра на поверхности частиц каолиновой глины (КБЕ-1, каолин сухого обогащения, Еленинского месторождение) для их использования в качестве бактерицидного агента для различных областей применения (Abudula et al, 2020; Cabal et al, 2019).

Для повышения качества композиционного порошка с серебром была предложена стадия мокрого обогащения (очистка каолина от грубодисперсных примесей) с одновременной активацией поверхности и пептизацией частиц в разбавленных дисперсиях NaOH с последующим удалением избытка щелочи.

Модификация исходного каолина и тонкой фракции после стадии активации проводилась в разбавленных 1-3% суспензиях с использованием в качестве прекурсора наночастиц (Ag-НЧ) нитрат серебра (HNO₃, чда), в качестве восстановителя – боргидрид натрия (NaBH₄, чда) при мольном соотношении (1:2). Исходное содержание серебра в системе составляло 1-1,5% (реакция проводилась до отсутствия ионов серебра в растворе по качественной реакции с 1M NaCl, в течение 2 суток). Было обнаружено, что процедура очистки и активации поверхности увеличивает активность НЧ, а заметное влияние на конечные антибактериальные свойства оказывает рН суспензии во время синтеза.

Для контроля кислотности среды использовали добавки 0,1н азотной кислоты как предварительно до внесения восстановителя, так и после начала реакции для установки заданного значения рН суспензии. Выделение глинистых частиц, содержащих НЧ, проводилось путем центрифугирования суспензии с последующей промывкой от избытка продуктов реакции дистиллированной водой и этанолом. Полученные композиции исследовались методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного и фракционированного каолина, показывающие снижение содержания основной примеси – кварца.

¹ МГТУ им. Баумана, ф-т ФН-5 Химия, Москва, weirdgra4@gmail.com

² ИГЕМ РАН, Москва, pokidko20001@mail.ru

³ ТЦКП Технопарк Слава, Москва

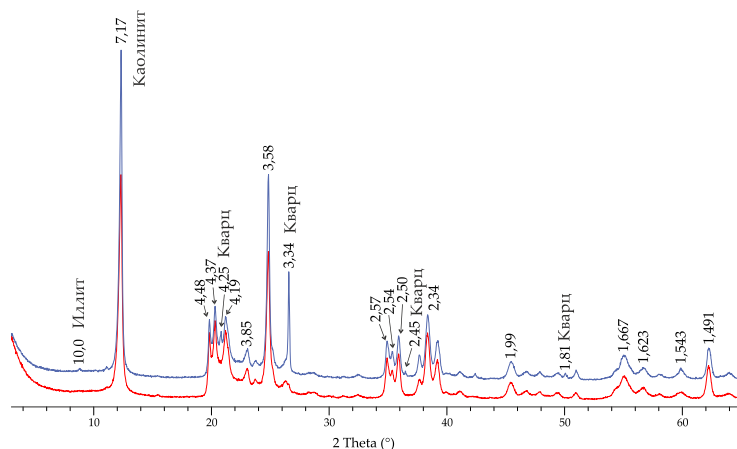


Рис. 1. Рентгенограммы исходного каолина (синяя кривая) и очищенной активированной фракции (красная кривая)

Проверка на бактерицидные свойства проводилась по стандартной методике совместно с Лабораторией керамических и композиционных материалов ИЦМР РТУ МИРЭА. Вязкую среду для бактерий разогревали на электроплитке и охлаждали в водяной бане до комнатной температуры. Штамм бактерий добавляли в среду и аккуратно перемешивали.

Полученную смесь разливали по стерильным чашкам Петри тонким слоем до полного застывания. Образцы помещали в чашку Петри оставляли на сутки. На рисунке (рис. 2) представлены результаты испытания, и отчётливо видно, что образцы проявляют хорошую бактерицидную активность.

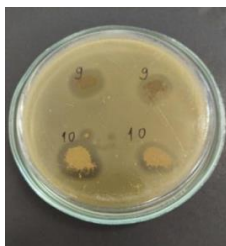


Рис. 2. Результаты испытания образцов исходного каолина (9) и очищенного активированного каолина (10) с НЧ на антибактериальные свойства. Вид чашки Петри с образцами и зоны подавления вокруг них через сутки после начала испытаний

Abudula T., Qurban R.O., Bolarinwa S.O., Mirza A.A., Pasovic M. and Memic A. 3D Printing of Metal/Metal Oxide Incorporated Thermoplastic Nanocomposites With Antimicrobial Properties, Front. Bioeng. Biotechnol 8 (2020).

Cabal B., Sevillano D., Fernández-García E. et al. Bactericidal ZnO glass-filled thermoplastic polyurethane and polydimethyl siloxane composites to inhibit biofilm-associated infections, Sci. Rep 9, 2762 (2019).

Топоминералогия хлорита в пролювии нижнеюрских отложений Среднемархинского алмазоносного района и ее поисковое значение

И.И. Никулин¹

Проблема проведения геолого-поисковых и разведочных работ на алмазы в последние два десятилетия обозначены переходом от открытых на закрытые территории, где кимберлитовые тела перекрываются мощными толщами более молодых отложений, особенно юрских, влечёт за собой усложнение методического обеспечения поисков алмазов и, соответственно, значительное увеличение себестоимости конечной продукции. Ситуация к тому же усугубляется петрографическими вариациями самих кимберлитовых пород, что требует привлечения новых методических приемов. При этом, почему-то не учитывается, что в осадочных породах содержится информация не только об акцессорных, но и о других минералах, которую можно успешно использовать для поисковых и разведочных целей на коренные источники алмазов (Никулин, Савко, 2008). Четкой схемы образования иных минералов, кроме традиционного набора минералов - спутников алмазов (МСА), к настоящему времени не разработано, поэтому нами предпринята попытка определить среди пород, новообразованных в околотрубочном пространстве, и более молодых, их перекрывающих, новые минералы - индикаторы кимберлитов (ИМК). В этой работе кратко представлены результаты изучения хлорита во фракциях мельче 0,001 мм из нижнеюрских отложений. В тех случаях, когда содержание минерала в пробе оказывалось на грани чувствительности рентгеновского дифрактометра, тогда исследовалась фракция мельче 0,01 мм.

Отложения укугутской свиты пользуются широким распространением в Западной Якутии. Они характеризуются наличием в базальной части грубообломочных галечных и гравелитовых горизонтов небольшой мощности. В восточной части Среднемархинского района базальные горизонты являются алмазоносными (Коробков, Никулин, 2009). Базальные горизонты мощностью 0,4-1,2 м, редко увеличиваясь до 6,0 м, имеют характеристику отложений пролювиального типа осадконакопления. Для выделения индикативных характеристик хлорита так же исследовался из верного шлейфа конуса выноса с вершиной севернее тр. Нюрбинская, прослой грубообломочных слоев которого прослеживаются на юго-запад в виде полосы шириной более 2 км. Проловиальные фации базальных горизонтов представлены в основном песчанистыми мелко-крупнозернистыми гравелитами, глинистыми алевролитами со слабо окатанными обломками (галькой и гравием), реже глинистыми мелкогалечными конгломератами. Цементирующая масса пород из базальных горизонтов укугутской свиты Накынского кимберлитового поля образована сложными минеральными ассоциациями, в которых в разных соотношениях присутствуют смешанослойные образования (до 75 %), диоктаэдрические гидрослюда (10-40%), хлорит (до 35%), каолинит и серпентин в редких образцах,

¹ 000 «НН ТС», Санкт-Петербург, iinikulin@gmail.com

галлуазит в отдельных скоплениях кристаллов, в исключительных случаях до 10 %.

Хлорит фиксируются по рефлексам 14-14,2 Å и 7 Å. Интенсивность четных порядков намного выше интенсивности нечетных, что свидетельствует о повышенном содержании катионов Fe в составе минерала (Bailey, 1988). Степень железистости хлорита также несколько различна, поскольку d_{060} равен 1,550-1,556 Å (Ивановская и др., 2006). В случае, когда встречена магнезиальная разновидность хлорита, рефлексы на дифрактограммах приобретают другой характер, отличающийся увеличением интенсивности нечетных порядков (Дриц, Коссовская, 1991). К тому же проявляется интенсивность рефлекса третьего порядка – 4,79 Å. Однако из-за обычно малого количества хлорита в исследуемых породах порой трудно различить, какая разновидность этого минерала присутствует.

В образцах, где содержание хлоритовой фазы превышает 15%, по расчету интенсивности рефлекса он представлен переходной кристаллохимической разновидностью между Iб ($\beta=90^\circ$) и IIб ($\beta=97^\circ$) (Bailey, 1988) либо их смесью. В первом случае, когда встречена разновидность Iб следует подразумевать постседиментационные (эпигенетические) процессы, спровоцированные тектоническим развитием района (Коссовская и др., 1971), что подтверждается в разрезе постседиментационными линейными обвалами отложений. Происходило формирование хлоритовых фаз из структурно-неупорядоченных модификаций и преобразование минералов в политип Iб ($\beta=90^\circ$) (Hayes, 1970) вплоть до развития политипа IIб. Наличие новообразованного хлорита Iб ($\beta=90^\circ$) позволяет охарактеризовать имеющееся тектоническое нарушение в пределах отбора образца как постпалеозойское. Тем самым, ограничить и не рассматривать этот разлом как кимберлитово-вмещающий или кимберлитово-контролирующий при поисковых работах его связь с палеозойским кимберлитовым магматизмом. Присутствие же политипа IIб ($\beta=97^\circ$) в нижнеюрских отложениях, не прошедших стадию эпигенеза, может служить критерием определения его детритового происхождения.

На литолого-фациальной схеме хлорит с выявленной кристаллохимической особенностью выполняет несколько ветвей распространения внутри развития пролювиальных отложений укугутской свиты.

Таким образом, установленная разновидность хлорита в осадочных породах имеет важное значение, так как указывает, с одной стороны, на состав поступающего из источников сноса терригенного материала (для аллотигенного хлорита), а с другой – на характер среды осадконакопления и степень постседиментационного изменения пород (для аутигенного и преобразованного хлорита).

Выявленные кристаллохимические признаки дополняют минералогический критерий при поисковых работах на алмазы. А глины, сложенные такими минералами, выполняют залежи в несколько тысяч тонн, что несравнимо больше, чем знаки пиропов и других минералов – спутников алмазов.

В этой связи комплексное изучение и сравнительный анализ индикаторных признаков переотложенных минералов и их ассоциаций

из систем, образованных кимберлитовым магматизмом, должен способствовать повышению эффективности прогнозных работ на обнаружение алмазов. При выявлении закономерностей распространения отложений с ИМК важную составляющую роль должны выполнять палеогеографические и палеогеоморфологические реконструкции.

Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты. М.: Наука, 1991. Тр. ГИН АН СССР, вып. 465. 177 с.

Коробков И.Г., Никулин И.И. Сравнительный анализ отложений ближнего сноса Среднемахинского и Малоботуобинского алмазоносных районов (Западная Якутия) // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология. 2009. № 2. С. 50-60.

Косовская А.Г., Дриц В.А., Соколова Т.Н. О специфике формирования глинистых минералов в разных фациально-климатических обстановках // В сб.: «Эпигенез и его минеральные индикаторы». М.: Наука, 1971. С. 35-54.

Ивановская Т.А., Горькова Н.В., Карпова Г.В., Покровская Е.В. Слоистые силикаты (глауконит, иллит, хлорит) в терригенных отложениях арымасской свиты (Оленекское поднятие) // Литология и полезные ископаемые, 2006. № 6. С. 611-634.

Никулин И.И., Савко А.Д. Литология алмазоносных нижнеюрских отложений Накынского кимберлитового поля (Западная Якутия) / Труды науч.-иссл. ин-та геол. Воронеж. гос. ун-та, Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2009. Вып. 56. 134 с.

Bailey S.W. Chlorite: structures and crystal chemistry // Rev. Miner. 1988. Vol. 19. P. 265-350.

Hayes J.B. Politypism of chlorite in sedimentare rocks // Clays and clay minerals, 1970. Vol. 16. No 5. P. 285-306

Экспериментальное определение давления всасывания ненасыщенных глинистых грунтов

М.А. Новгородова¹, Д.Н. Горобцов²

Классическая концепция механики грунтов предполагает изучение либо полностью водонасыщенного, либо полностью сухого грунта. Но на самом деле это лишь два предельных состояния грунта. В большинстве случаев, грунты, используемые в качестве оснований зданий и сооружений, находятся в не полностью водонасыщенном состоянии и их степень водонасыщения может варьироваться от 0% до 100%.

Неводонасыщенные грунты обычно встречаются во многих частях мира, на небольшой глубине залегания (от 2–3 м до 10–15 м) от поверхности, а также в засушливых районах, где естественный уровень грунтовых вод обычно находится на большей глубине. Общим для всех этих грунтов является их отрицательное давление поровой воды, которое играет важную роль в оценке механических свойств, а также затрудняет их исследования в лаборатории (Fredlund, D.G., Rahardjo H., Fredlund M. D. (2012)). Присутствие воздуха и воды в поровых пространствах между частицами грунта порождает эффект капиллярности, которые создают всасывание.

Измерение давления всасывания грунта необходимо в инженерно-геологической практике для применения теории и практики механики ненасыщенного грунта. Всасывание грунта является одной из наиболее основных переменных, описывающих поведение ненасыщенных грунтов. Всасывание зависит от структуры грунта и объемного содержания воды в грунте.

Зависимость между давлением всасывания грунта и содержанием воды определяется специальной характеристической кривой грунт-вода (SWRC) и является важным инструментом для прогнозирования и интерпретации поведения ненасыщенных грунтов, в том числе под нагрузкой (Fredlund, D.G., Rahardjo H., Fredlund M. D. (2012)).

SWRC представляет собой отношение между матричным всасыванием (химическим потенциалом) и содержанием воды (гравиметрическим или объемным) или степенью насыщения. Характеристическая кривая может быть представлена как водоудерживающая способность, поскольку процентное содержание воды изменяется при различных значениях всасывания. SWRC является одним из понятных и удобных инструментов, с помощью которого можно проанализировать поведение ненасыщенных грунтов. По мере того, как грунт переходит из насыщенного состояния в неводонасыщенное, распределение минеральной, водной и воздушной фаз изменяется по мере изменения напряженного состояния. Соотношения между этими фазами принимают различные формы и влияют на инженерные свойства ненасыщенных грунтов (Fredlund, D.G. and Rahardjo, H. (1993a); Fredlund, D.G. (1996); Vanapalli, S.K., Fredlund, D.G. and Pufahl, D.E. (1999)).

¹ МГРИ им. Серго Орджоникидзе, Москва, novgorodovama@mgri.ru

² МГРИ им. Серго Орджоникидзе, Москва, gorobtsovdn@mgri.ru

Нами были проведены исследования по определению характеристической кривой для среднечетвертичных флювиогляциальных водно-ледниковых и озерно-ледниковых отложений московского горизонта f,lgQIIIms, отобранные в городе Зеленограде. Испытания были проведены с помощью метода фильтровальной бумаги смазкой Whatman № 42.

Преимущества метода фильтровальной бумаги заключаются в возможности измерения общего всасывания, которое является суммой осмотического и структурного всасывания, а также в технической простоте, дешевизне и достаточной точности.

В результате проведения опыта была получена характеристическая кривая грунта-вода, представленная на рис.1.

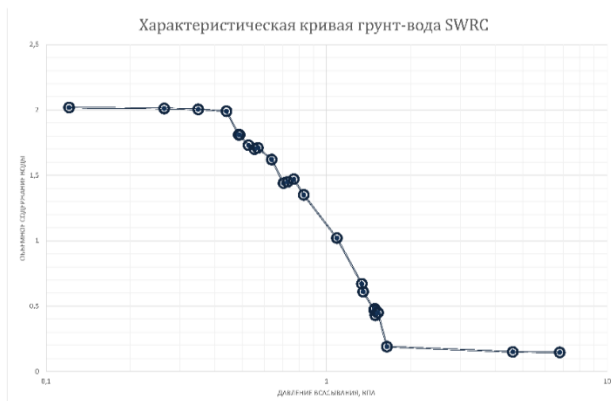


Рисунок 1. Характеристическая кривая грунт-вода SWRC.

С использованием этой кривой в программном комплексе Plaxis 3D были проведены расчеты устойчивости склона и построены модели без учета и с учетом давления всасывания (рис.2). В результате расчетов установлено, что коэффициент устойчивости без учета всасывания составляет 1,46, а с учетом всасывания – 1,66. Таким образом, можно утверждать, что давление всасывание играет важную роль в оценке устойчивости склонов.

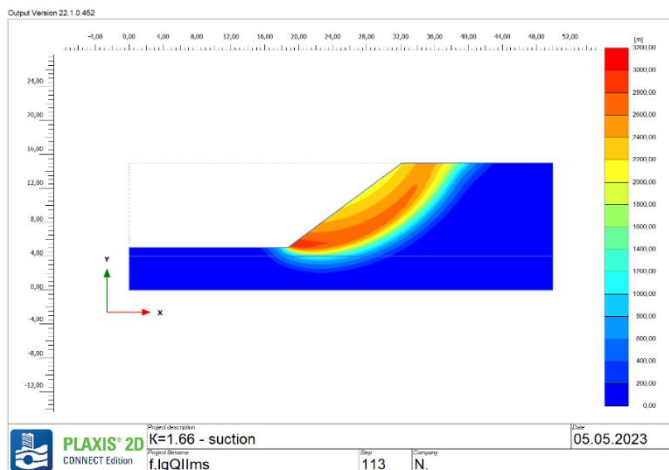


Рисунок 2. Построенная модель склона с учетом всасывания

Fredlund, D.G., Rahardjo H., Fredlund M. D. (2012). Unsaturated Soil Mechanics in Engineering Practice. Wiley-Interscience Publications.

Fredlund, D.G. (1996) 'The Emergence of unsaturated soil mechanics.' The Fourth Spencer Buchannan Lecture, Texas A&M University, College Station, Texas, November 8, 39p.

Fredlund, D.G. and Rahardjo, H. (1993a) Soil Mechanics for Unsaturated Soils. John Wiley and Sons, New York, 560p.

Vanapalli, S.K., Fredlund, D.G. and Pufahl, D.E. (1999). The influence of soil structure and stress history on the soil-water characteristics of a compacted till. Candian Geotechnique, Vol. 49, No. 2, pp. 143–159

Скоробогатько К.В., 2022. Специализированные расчетные комплексы MIDA. Механика грунтов насыщенной и неводонасыщенной области грунта, <https://midasoft.ru/blog/mekhanika-gruntov-nasyshchennoy-i-nevodonasyshchennoy-oblasti-grunta/>.

Скоробогатько К.В., 2022. Специализированные расчетные комплексы MIDA. Моделирование свойств грунта в неводонасыщенной области выше уровня грунтовых вод, <https://midasoft.ru/blog/modelirovanie-svoystv-grunta-v-nevodonasyshchennoy-oblasti-vyshe-urovnya-gruntovykh-vod/>.

Скоробогатько К.В., 2022. Специализированные расчетные комплексы MIDA. Влияние свойств грунта в неводонасыщенной области на результаты расчетов, <https://midasoft.ru/blog/vliyanie-svoystv-grunta-v-nevodonasyshchennoy-oblasti-na-rezultaty-raschetov/>

Оценка эффективности сорбционного извлечения ионов меди из водной среды новыми композитными сорбентами ZnFe₂O₄/клиноптилолит

**Л.А. Новикова¹, А.В. Котова¹, Е.В. Томина¹,
Л.И. Бельчинская¹, В.В. Крупская², Е.А. Тюпина³**

Усовершенствование технологий очистки и разделения веществ обуславливает актуальность создания новых эффективных материалов с выраженной сорбционной способностью (Dotto и McKay, 2020). Ранее (Новикова и др., 2022) нами получены новые композитные сорбенты на основе природного клиноптилолита и наночастиц феррита цинка, морфология и физико-химические свойства поверхности которых существенно зависят от содержания фазы феррита цинка.

Целью данной работы явилось исследование сорбционной способности новых композитных материалов в отношении приоритетных промышленных токсикантов – ионов тяжелых металлов, и оценка эффективности их использования для очистки водной среды.

Объектами исследования являлись образцы природного клиноптилоита (Zt, 95%, Zeocem, Словакия), наночастицы феррита цинка (F) размером 40-60 нм, синтезированные в лаборатории (Khodosova и др., 2022), и образцы композитных материалов с варьируемым (2, 8, 16 %) содержанием фазы феррита цинка (Zt-2F, Zt-8F, Zt-16F). В качестве представителя тяжелых металлов использованы водные растворы, содержащие ионы меди Cu²⁺. Кинетика и равновесие сорбции ионов меди изучены из растворов CuSO₄, при времени 5-60 мин, в растворах различной концентрации в диапазоне 0,005-0,1 н., при 20 °С. Для количественного определения ионов Cu²⁺ использован фотоколориметрический метод.

Экспериментально полученные кинетические закономерности сорбции, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что быстрее всего сорбционное равновесие устанавливается для образцов Zt и Zt-2F преимущественно за счет протекания ионного обмена между ионами Cu²⁺ в растворе и обменными катионами Ca²⁺, K⁺ цеолита.

Для образцов композита Zt-8F и феррита цинка (F) время установления равновесия повышается до 20 мин и 40 мин соответственно, что, с одной стороны, может указывать на изменение доступности сорбционных центров вследствие снижения пористости композита (от 5,59 для Zt до 4,89 см³/г для Zt-8F) обнаруженным ранее (Новикова и др., 2022), так и на изменение механизма сорбции с ионообменного на хемосорбцию за счет возрастания

1 ФГБОУ ВО «ВГЛУ», Воронеж, yonk@mail.ru

2 ФГБУН РАН «ИГЕМ РАН», Москва

3 ФГБОУ ВО «РХТУ», Москва

вклада ферритовой компоненты при увеличении ее доли в составе композита.

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости (a , мг/г) цеолита, феррита цинка и композитов на их основе от времени сорбции

Образец	Время сорбции, мин				
	5	10	20	40	60
Zt	26,6	26,5	26,7	27,3	28,0
F	53,6	60,3	63,6	67,1	66,9
Zt-2F	23,9	20,9	19,2	19,3	19,4
Zt-8F	13,1	15,2	41,6	41,0	41,5

Экспериментальные кинетические зависимости наилучшим образом аппроксимируются моделью псевдо-второго порядка ($R^2=0,97-0,99$), при этом значения константы скорости k_2 (c^{-1}) сорбционного процесса с участием исследованных материалов снижаются в ряду: Zt-2F (0,056) > Zt (0,048) > F (0,0078) > Zt-8F (0,0021).

Эффективность сорбционного извлечения ионов меди из водного раствора с содержанием Cu^{2+} 320 мг/л оценивалась по величине степени очистки воды, $R, \% = (C_0 - C_p) / C_0$, при соотношении сорбент/раствор равном 1:100. При использовании цеолита эффективность очистки воды практически не зависела от времени и составила 92-94%; для образца феррита цинка степень очистки возрастала от 58 до 100% с увеличением длительности сорбции от 5 до 40 мин. Образцы композитных сорбентов были эффективными на 29 и 52 % соответственно, что указывает на необходимость оптимизации количества сорбента.

Оценка возможности регенерации сорбентов показала, что эффективным раствором для регенерации сорбентов на основе феррита цинка является 0,1 н. HCl, обеспечивающий полную десорбцию сорбата, тогда как 0,1 н. NaCl и NaOH оказались неэффективными. Кроме того, обнаружена возможность магнитной сепарации отработанных сорбентов действием внешнего магнитного поля. В связи с этим, полученные новые композитные материалы с высоким содержанием фазы феррита могут быть рекомендованы для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Dotto G.L., McKay G. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment // Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (2020) 103988, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>

Новикова Л.А., Томина Е.В., Кулакова В.Е., Бельчинская Л.И., Крупская В.В., Тюпина Е.А. Модификация состава и физико-химических свойств природного клиноптилолита наночастицами феррита цинка // VI Всероссийский научный симпозиум «Физикохимия поверхностных явлений и адсорбции», 1 – 3 июля 2022 г. Иваново – Суздаль: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2022. С. 154-157.

Khodosova N., Novikova L., Tomina E., Belchinskaya L., Zhabin, A., Kurkin N., Krupskaya, V., Zakusina O., Koroleva T., Tyupina E., Vasiliev A., Kazin P. Magnetic Nanosorbents Based on Bentonite and CoFe₂O₄ Spinel. Minerals 2022, 12, 1474. <https://doi.org/10.3390/min12111474>

Исследование свойств каолина полетаевского месторождения

И.А. Павлова¹, А.А. Глебова¹

В работе исследованы свойства каолина Полетаевского месторождения Челябинской области. Каолины имеют белый цвет и сохраняют его после обжига тем самым придавая белую окраску керамическим изделиям, поэтому каолины применяют для производства фарфора, керамогранитных плит и др. (Семериков, 2006). Каолины хорошо разжижаются под действием традиционных электролитов в сравнении с глинами, применение которых при влажности 30–42 % позволяет получить необходимую вязкость и текучесть шликера.

На территории РФ для производства различных видов керамики применяют качественные беложгущиеся каолины украинских месторождений: Просяновского и Глуховецкого. В настоящее время возникли трудности в поставках качественного каолинового сырья на территории РФ. Для производства керамики необходимо вовлекать в производство новые виды каолинов. Украинские каолины в состав масс для производства фарфора частично заменяют каолинами российских месторождений.

Известно, что применение уральских каолинов в сравнении с украинскими на производстве приводит к получению нестабильных шликеров по вязкости и загустеванию. Такое поведение чаще всего объясняют наличием смектита в фазовом составе глин и каолинов.

В работе были исследованы две пробы каолина: первая – Полетаевского месторождения, вторая – Глуховецкого. Исследования проводили на обогащенных пробах каолина. Химический состав проб каолина представлен в табл. 1., минеральный – табл. 2, дисперсный – табл. 3. ЕКО для полетаевского каолина составляет 5,6 мг-экв/100 г, для глуховецкого – 6,13 мг-экв/100 г.

Таблица 1. Химический состав каолинов, мас. %

Каолин	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{шлик.}
Полетаевский	34,14	48,53	0,21	0,31	1,27	0,69	2,16	0,08	12,52
Глуховецкий	38,79	46,28	0,60	0,29	0,81	-	0,33	-	13,37

¹ УрФУ, Екатеринбург, htko@yandex.ru.

Таблица 2. Минеральный состав каолинов

Каолин	Каолинит	Кварц	Иллит и мусковит
Полетаевский	90-95	до 2	3-4
Глуховецкий	80-85	10-15	10-15

Таблица 3. Дисперсный состав каолинов

Размер частиц	Содержание частиц в каолине, об. %	
	Полетаевский	Глуховецкий
Более 63 мкм	2,2	0,1
63-10 мкм	73,0	33,9
10-5 мкм	14,0	7,3
5-2 мкм	7,9	10,9
2-1 мкм	0,8	7,5
Менее 1 мкм	1,8	40,4

По методике Б. А. Сахарова (Sakharov, 2016) рассчитали индекс Хинкли и соотношение высоко-упорядоченного (НОК) и низко-упорядоченного (ЛОК) каолинита в каолинах (табл. 4).

Таблица 4. Индекс Хинкли и соотношение высоко- и низко-упорядоченного каолинита

Каолин	HI	Соотношение фазы каолинита НОК : ЛОК
Полетаевский	0,68	24 : 76
Глуховецкий	1,38	58 : 42

На рис. 1 представлена зависимость времени истечения каолиновой суспензии влажностью 62 % на основе полетаевского и глуховецкого каолинов при введении жидкого стекла. Полетаевский каолин разжижается при концентрации жидкого стекла 0,06-0,25 %, глуховецкий – 0,25 %.

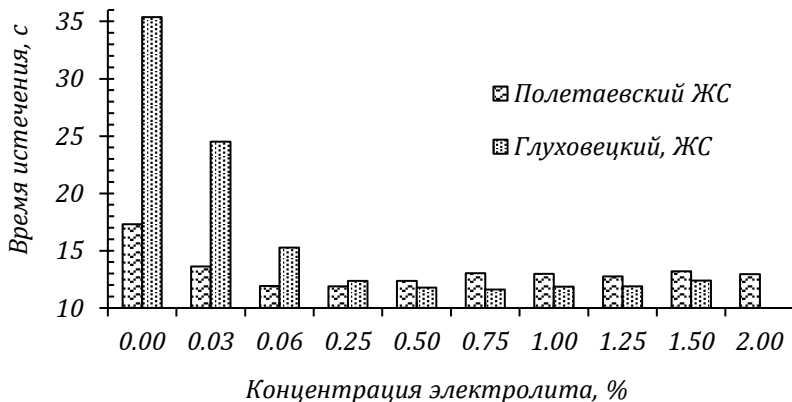


Рис. 1. Влияние концентрации жидкого стекла на разжижение шликера

Наличие смектита в полетаевском каолине в данном исследовании не установлено. Установлено, что индекс Хинкли для полетаевского каолина составляет 0,68, в сравнении с глуховецким 1,38. Также установлена значительная разница в соотношении высоко-упорядоченного каолинита и низко-упорядоченного при сравнении полетаевского и глуховецкого каолина НОК:ЛОК для полетаевского составляет 24:76, для глуховецкого 58:42. Вероятнее всего, получение нестабильного шликера на основе полетаевского каолина связано именно с упорядоченностью структуры каолинита.

Семериков И.С., Михайлова Н.А. Основы технологии художественной керамики / ред. Н.И. Тимофеев. – Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006. 264 с.

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

Экспериментальная оценка катионообменной способности цеолитов

**Б.В. Покидько¹, И.И. Толпешта¹, Ю.Г. Изосимова²,
И.В. Данилин², П.Е. Белоусов²**

Природные и синтетические цеолиты обладают ярко выраженными адсорбционными и катионообменными свойствами. Они широко используются для адсорбции веществ из газовой фазы, а также из жидких сред. В отличие от дорогостоящих синтетических форм цеолитов, природные образцы, различающиеся между собой удельной поверхностью и катионообменной способностью (истинными и эффективными значениями емкости катионного обмена), обладают различным количеством и составом обменных катионов, компенсирующих отрицательный заряд, находящийся в микропоровом пространстве (каналах) различного типа. Катионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} располагаются избирательно и/или предпочтительно в каналах различных типов и имеют различную лабильность/энергию связи с поверхностью цеолита, что приводит в ряде случаев к селективному и частичному ионному обмену (Silva et al, 2019). Таким образом, состав и количество адсорбирующихся и/или вытесняемых катионов на практике, в зависимости от условий адсорбции, может оказаться ниже истинной или максимальной ионообменной способности цеолитов.

В рамках представляемой работы применена, исследована и усовершенствована методика (методика – “Определение обменной емкости цеолитсодержащей породы по сумме вытесненных из нее обменных катионов”. Инструкция №25. Отраслевая методика. Новосибирск, Институт минералогии и петрографии СО РАН, 1993. 16) вытеснения обменных катионов и перевода образцов природных цеолитов в NH_4^+ -форму. При этом предложен альтернативный общедоступный способ определения ЕКО цеолитов, основанный на расчете обменных катионов аммония в монокатионных формах по потере массы в интервале высоких температур (440-800°C).

В рамках работы вытеснение обменных катионов природных цеолитов и перевод образцов в NH_4^+ -форму осуществлялся следующим образом:

- производилась обработка природного цеолита в 1% суспензии, содержащей 1М NH_4Cl (ч.д.а) в течение 4 часов при $T = 90^\circ\text{C}$ и механическом перемешивании (магнитная мешалка, 800 об/мин в плоскодонной колбе с дефлегматором с последующей выдержкой суспензии в течение ночи при $T_{\text{ком}}$.

- центрифугирование (5 мин, 20000 g), сбор жидкости над осадком и 2-кратная повторная обработка 1М NH_4Cl путем 5 мин механического перемешивания при $T_{\text{ком}}$ с последующим центрифугированием.

¹ МГУ, факультет почвоведения, Москва

² ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

- объединение всех надосадочных объемов и доведение до точного конечного объема 1М раствором NH₄Cl для последующего анализа на катионы методом AAS.

- 3-кратная промывка осадка на центрифуге избытком дистиллированной воды (10 мин, 20000 г), сушка осадка при комнатной температуре и температуре 60⁰С до постоянной массы, измельчение в агатовой ступке и последующий элементный и термический анализ.

В таблице 1 представлены результаты анализа состава обменных катионов, вытесненных 1М NH₄Cl по указанной методике для исследованных в работе цеолитов различных месторождений.

Таблица 1. Состав обменных катионов (мг-экв/100 г) природных цеолитов

Месторождение цеолита	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	сумма
Сокерницкое	13,3	13,6	63,6	21,6	112,1
Хотынецкое	12,3	18,7	40,2	7,2	78,4
Хонгуруу	73,8	7,4	89,8	31,1	202,1
Ноемберянское	44,9	70	30,8	2,8	148,5
Ягоднинское	42,2	64,3	27,5	3,1	137,1
13X APG	383,4	4,8	4,1	7,4	399,7

Для получения значений ЕКО методом термогравиметрии аммонийных форм был использован термический анализ, выполненный на дериватографе Exstar TG/DTA 7300 (SII), съемка в воздушной атмосфере. Полученные по потере массы значения ЕКО были сопоставлены с результатами анализа вытесненных катионов (AAS ICP, атомно-эмиссионный спектрометр Optima 3300, AAS MS, масс-спектрометр ELAN-6100), а также с результатами элементного анализа природных и монокатионных форм цеолитов методом рентгеновской флюоресценции.

Анализ литературы показывает, что свободный хлорид аммония сублимирует с разложением на соляную кислоту и аммиак при температуре выше 338⁰С. В том случае если катионы аммония связаны с поверхностью сильными ионными связями, разложением катионов аммония (реакция сопровождается выделением аммиака) следует ожидать при более высоких температурах. В частности, было показано, что основная потеря массы NH₄⁺-цеолита происходит при температурах свыше 500⁰С (Ward, 1970). Ниже представлены (табл. 2–4) результаты анализа и расчетов представлены в качестве примера для цеолита месторождения Хонгуруу (РФ, Якутия).

Таблица 2. Оксидный состав природного и NH₄⁺-цеолита месторождения Хонгуруу

LOI	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	TiO2	MnO	Fe2O3
13,17	2,84	1,33	11,69	64,88	1,32	2,55	0,19	0,021	1,10
21,80	0,17	0,24	12,31	63,58	0,70	0,21	0,13	0,060	0,76

Таблица 3. Результаты количественного фазового анализа природного цеолита месторождения Хонгуруу методом рентгеновской дифракции

Фаза	Клиноптилолит	Смектит	Иллит	SiO ₂	Микрокл.	Сумма
% масс.	76,6	6,4	3,8	9,1	4,1	100

Таблица 4. Сопоставление состава обменного комплекса и состава вытесненных катионов для природного цеолита месторождения Хонгуруу

Катион, мг-экв / 100 г	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	сумма
Вытесненные	74,3	7,4	90,4	31,3	203,4
Химанализ	91,5	5,1	84,3	53,8	234,7
NH ₄ ⁺ -форма, химанализ	4,2	0	0,8	0	
NH ₄ ⁺ -форма, ТГ					232,4

Результаты, представленные в табл. 4, также показывают, предложенный метод вытеснения катионов приводит практически к 100% вытеснению обменных катионов катионами аммония, что позволяет перейти к расчету истинных значений ЕКО образцов.

Анализ термогравиметрических кривых, позволяет выделить на кривых участок температур, соответствующий разложению и удалению катионов аммония – 440-900^oC. Потеря массы образца (NH₄⁺- формы) в данном интервале температур осуществляется за счет удаления аммиака, количество которого может быть пересчитано в величину ЕКО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-77-10050.

Silva M, Lecus A, Lin, Y.T., Corrao J. Tailoring natural zeolites by acid treatments. Journal of Meterials Science and Chemical Engineering. 2019. V.7. pp.26-37].

J.W. Ward. Thermal decomposition of ammonium Y zeolite. Journal of Catalysis. 1970. V.18 (3), pp.348-351.

Термодинамический анализ процесса кристаллизации муллита

А.В. Понарядов¹, О.Б. Котова¹

Сегодня в рамках мировых трендов и технологических вызовов, в том числе в области производства высокотехнологичных керамик и нанокompозитов, принципиален поиск новых подходов к чистоте и составу исходного сырья и моделированию физико-химических свойств целевых прототипов для различных индустриальных приложений. Каолинит и другие глинистые минералы широко применяются в различных областях промышленности (атомной энергетике – в качестве основного компонента инженерных барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов; строительство; при производстве керамических изделий и огнеупоров и др.). Наиболее перспективным прототипом для промышленности является муллит ($Al_8[(O,OH,F)|Si,Al]O_4)_4$) – самое высокотемпературное соединение Al_2O_3 с SiO_2 , синтез которого осуществляется при нагревании каолинита. Для изучения реакций в алюмосиликатных системах –Al–Si–O–Me– все чаще используют моделирование процессов и термодинамический анализ для прогнозирования физико-химических свойств нанокompозитов для индустриальных приложений.

Для достижения поставленной цели – получение муллита экспериментальным путем на основе каолинита Вежаю-Ворыквинского месторождения с учетом термодинамики алюмосиликатной системы – в ходе проведенных экспериментов выполнены задачи по изучению структурных преобразований каолинита (системы –Al–Si–O–Me–), трансформации минеральных фаз, их физико-химических свойств в зависимости от термодинамики процесса.

Проведено экспериментальное исследование фазовых трансформаций каолинита в интервале температур 670–1470 К. При температуре 770–820 К происходит удаление гидроксильных групп, при этом в конце процесса алюмоокислородный октаэдрический слой практически полностью переставляется в алюмоокислородный тетраэдрический образующейся промежуточной рентгеноаморфной фазы (метакаолинит), связь между слоями которого, вероятно, осуществляется через ионы кислорода, общие для алюмо- и кремнийкислородного слоев (связь Si–O–Al). В интервале 1220–1270 К происходит окончательное разрушение кристаллической решетки каолинита, возможным распадом метакаолинита на свободные оксиды, разрывом связей между кремнекислородными тетраэдрами и частичным повышением координационного числа ионов алюминия. Образование муллита фиксируется при температуре 1470 К, на дифрактограмме появляются характерные дифракционные пики. Кристаллическая структура муллита состоит из спаренных цепочек Si_2O_5 , в которых ион кремния частично изоморфно замещен ионом алюминия, который имеет как шестерную $[AlO_6]$, так и четверную $[AlO_4]$ координацию. Таким образом, образование целевого продукта – муллитового нанокompозита –

¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, avponaryadov@geo.komisc.ru

протекает через ряд промежуточных фаз: метаколинит, вода, шпинелеобразная фаза, аморфный кремнезем, псевдомуллит, кристобалит (рис.1). Образование кристобалита происходит из-за избытка несвязанного кремнезема (в муллите соотношение $Al/Si = 3$, тогда как в исходном каолините – только 2) (Kotova et., 2022).

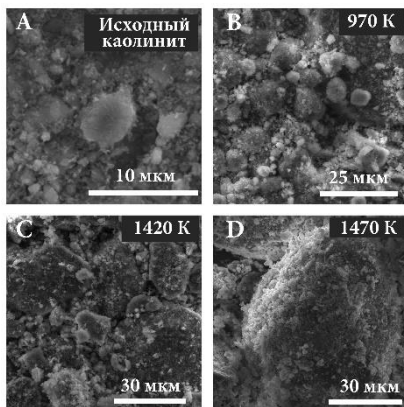
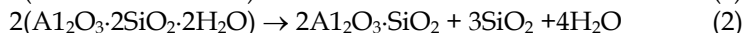
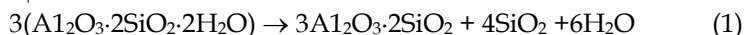


Рис.1. Каолинит исходный и отожжённый при разных температурах (СЭМ-изображения). А, В – плотные агрегаты каолинита, сформированные индивидуализированными зёрнами. С – сегрегация зёрен каолинита. Тонкоигольчатые кристаллы псевдомуллита на поверхности каолинита. D – гетерогенный агрегат кристобалит–псевдомуллит-каолинитового состава

На основе экспериментальных данных процесс преобразования каолинита может быть представлен в виде теоретических суммарных реакций



Величина изменения энергии Гиббса (3) определяет более предпочтительную в энергетическом отношении реакции (1) или (2):

$$\Delta G(T) = \Delta G_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta H(T)}{T^2} dT. \quad (3)$$

Зависимость энтальпии от температуры $\Delta H(T)$ для реакций (1) и (2) представлена на рис. 1, д и определяется по формуле (4):

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p(T) dT \quad (4)$$

где $\Delta C_p(T)$ – зависимость изменения теплоемкости от температуры. Согласно термодинамике, система при $T = const$ и $P = const$ обладает в равновесном состоянии наименьшей энергией Гиббса. Кривая $\Delta G(T)$ для реакции (1) при любой температуре идет ниже (по оси ординат отложены значения ΔG) и с позиции термодинамики предпочтительна (рис. 2).

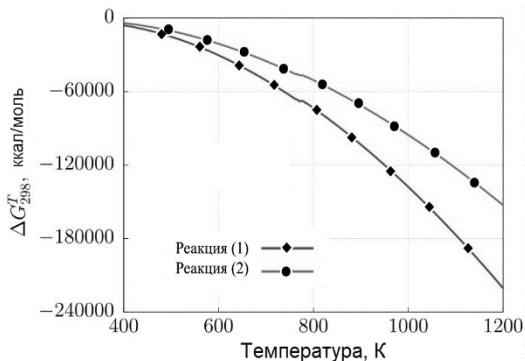


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса в зависимости от температуры

Таким образом, на основе анализа термодинамики химических реакций определен менее энергозатратный тип реакции для получения муллитосодержащего нанокompозита. Контроль соотношения фаз Al_2O_3 и SiO_2 на определённых этапах синтеза композита дает возможность управления механическими и другими свойствами матрицы для целевых прототипов промышленных продуктов. Муллитовая фаза фиксируется при $T = 1470\text{ K}$ с появлением кристобалита.

Работа выполнена в рамках ГЗ (1021051101666-2-1.5.1; FUUU-2022-0059).

Kotova O.B., Ustyugov V.A., Shiyong Sun, Ponaryadov A.V. Mullite production: phase transformations of kaolinite, thermodynamics of the process. Journal of Mining Institute. 2022. Vol. 254, p. 129-135.

Влияние влажности и минерального состава на прочностные свойства компактированных глинистых материалов

М.О. Роцин¹, С.В. Закусин², И.А. Морозов²

В настоящее время на участке «Енисейский» реализуется проект по захоронению радиоактивных отходов в кристаллическом массиве. Для решения этой задачи была разработана схема подземных выработок, представляющих собой разветвленную систему тоннелей и скважин. Одним из компонентов системы инженерных барьеров безопасности является буферный слой, состоящий из уплотненного (компактированного) глинистого материала.

¹ Российский государственный геологоразведочный университет имени Серго Орджоникидзе, Москва, 117997

² ИГЕМ РАН, Москва, 119017

Были проведены исследования физико-механических свойств (прочность на одноосное сжатие) уплотненных глинистых материалов, а также сорбционных свойств (ёмкость катионного обмена). Целью исследования было выявление оптимальных показателей влажности компактированных глинистых материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны бентониты и каолины различных месторождений, а также искусственные смеси на их основе. Бентониты – м-е 10-й Хутор (Хакасия, Россия), м-е Таганское (Казахстан), м-е Зырянское (Курганская область, Россия); каолины – Кантатское м-е (Красноярский край, Россия); промышленные смеси – "ПИК" (Вермикулит – 3%, Бентонит – 15%, Каолин – 82%), "СБМК-1" (Бентонит – 30%, Каолин – 70%), "СБМК-2" (Бентонит – 70%, Каолин – 30%).

Для определения минерального состава использовали рентгенодифракционный метод. Ёмкость катионного обмена является интегральным показателем содержания глинистых минералов и их физико-химической активности. Для ее определения был использован метод адсорбции комплекса меди $[Cu(Trien)]^{2+}$. Компактированные материалы были получены путём прессования порошка глины в цилиндрической форме до необходимой плотности с размером конечных цилиндров D45xH25 мм, после чего была определена прочность на одноосное сжатие с помощью прибора ЛИГА «КЛ-0». Истинная влажность уплотненных образцов была определена после испытаний.

По результатам проведённой работы удалось установить, что уплотненные глинистые материалы обладают достаточно высокой прочностью, сравнимой с «полускальными» грунтами, прочность на одноосное сжатие и оптимальная влажность уплотнения в основном зависят от содержания монтмориллонита. Глины, богатые монтмориллонитом (бентониты), являются предпочтительным материалом для изготовления уплотненных изделий для буфера из-за высокой адсорбционной способности и прочности на одноосное сжатие.

Ильина О. А., Крупская В. В., Винокуров С. Е., Калмыков С. Н. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России. Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9), с. 71–84.

Крупская В.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский», // Радиоактивные отходы, 2023, № 2 (23) (в печати). DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-XX-XX.

Глобулярный глауконит как «контейнер» азотных веществ для создания минеральных композитов с пролонгированным эффектом

М.А. Рудмин¹, П.Н. Максимов¹, К.В Новгородцева¹

Удобрения контролируемого действия (УКД) – это глобальный и современный запрос агроиндустрии для повышения её эффективности и экологической безопасности (Trenkel, 1997). Ключевая функция УКД заключается в адресной доставке питательных веществ растениям с пролонгированным эффектом с целью избегания потерь нутриентов и их избыточного накопления в почвах, поверхностных и грунтовых водах. В основе УКД заложены технологии и создания главные компоненты (Fu et al., 2018). Среди минералов как компонентов УКД основной интерес представляют слоистые силикаты, включая глауконит (Rudmin et al., 2022). При этом инкубационная способность глауконита практически не изучена в отличие от смектита. Целью авторской работы является детальное исследование интеркаляции азотных соединений в глауконит для выявления оптимальных параметров активации минерала и создания эффективных нанокompозитных удобрений. В этом исследовании проводятся опыты с пошаговым и детальным изменением соотношений глауконит-карбамид для оценки факторов интеркаляции азотных соединений в межслой минерала.

В результате выполненных опытов по химической активации глауконита с раствором карбамида с последующей их характеристикой комплексом методов, включая рентгенодифракционный анализ (РДА), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), инфракрасную спектроскопию (ИК-спектрометрия), дифференциальный термический анализ (ДТА), сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДС) и пр.

Интеркаляция полезных веществ в межслоевое пространство глауконита это одно из ключевых явлений, которое преследуется при создании эффективных нанокompозитов на основе слоистых минералов. Ранее сообщалось об интеркаляции азота в глауконит (Rudmin et al., 2022), смектит (Dou and Xie, 2022) или каолинит (Rutkaï et al., 2009) при механохимической препаарации, то есть при изначальном разрушении глобулярной формы минерала. Отличием данного исследования является использование глобулярной формы глауконита для прослеживания возможного вхождения в межслоевые пространства (микропоры) карбамида при взаимодействии минерал-раствор. То есть это практически естественный процесс функционирования глауконита, который реализуется путём добавления глауконитового концентрата в раствор-гель карбамида.

В активированных нанокompозитах доля интеркалированных азотных веществ оценивается по наличию смещения первого базального РДА рефлекса до 17.0 Å (рис. 1), линейным размерам расширения межплоскостных расстояний на ПЭМ снимках и потерям веса в интервале

¹ Томский политехнический университет, rudminma@tpu.ru

температур 325–590 °С с фиксацией высвобождения азотных соединений по данным ТГ-ДТА-МС. По мере увеличения концентрации азота в реагируемом растворе относительно доли глауконитового концентрата с 5 до 20 мол. % доля интеркалированной части нутриентов увеличивается с 2.5% до 8.0%. Максимальное количество интеркалированной части не превышает доли смектитовых слоёв в глауконитовом пакете, что свидетельствует об интеркалирующей способности именно межплоскостных пространств смектитовых фаз. Вероятно, за счёт ионного обмена между аммонием и сольватирующей водой, натрием и кальцием исходного минерала. В результате в наноккомпозитах практически не фиксируется кальций и натрий в составе, при выдержанной доле основных элементов (Si, Al, Fe, Mg, K) относительно исходного минерала. Таким образом, интеркалирующая способность глауконита определяется количеством смектитовых слоёв в его составе, то есть степенью его дискретности (Drits et al., 2010) или зрелости (Odin and Matter, 1981), что определяется геологическими условиями формирования месторождений.

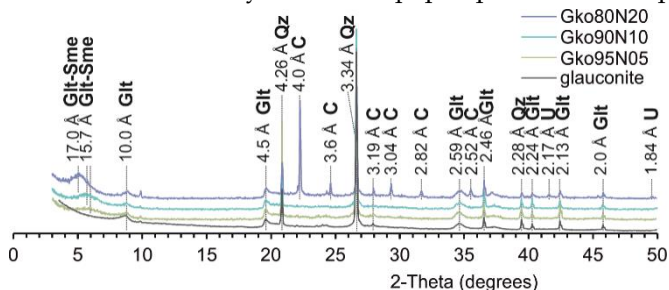


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы активированных наноккомпозитов и исходного глауконитового концентрата. C – карбамид, Glt – глауконит, Qz – кварц

Абсорбированные азотные соединения в мезо- и макропорах идентифицируются по наличию ИК-пикув 1155 (NH₂), 1680 (NH), 3342 (NH) и 3442 (NH₂) 1/см, потерям массы в интервалах 100-185 °С (макропоры) и 185-325 °С (мезо-поры) с детектирование ионов NH₃ и CO₂ и NH₃, O⁺, CO₂, HNCO, CO, HCO⁺, NH⁺, NCO⁺, NO⁺, N⁺, C⁺, HCN⁺, CN⁺, соответственно. Заполнение мезо- и макропор подтверждается постепенным снижением общего объема пор с 0.064 см³/гр в исходном глобулярном глауконите до 0.036 см³/гр и среднего диаметра пор от 8.9 нм до 4.1 нм. При этом постепенно увеличивается удельная поверхность по мере повышения доли азота в исходном растворе. Отличительный приповерхностный микро-слой в глауконитовых глобулах, который представлен параллельно ориентированными микро-чешуйками служит положительной

морфологической особенностью минерала. Повышенная доля азота в приповерхностном микро-слое указывает на его повышенную фильтрационную способность. Предполагается, что карбамид впитывается в глауконитовые глобулы в первую очередь за счёт функционирования этого раствор-проводящего микро-слоя, и далее проникает в ядерную часть глобул. В ядерной части происходит интеркалирование азотных соединений в межслоевое пространство смектитовых слоёв глауконитовых пакетов и абсорбирование в мезо-порovém пространстве. Повышенная доля азота в приповерхностном микро-слое относительно ядерной части с хаотично ориентированными чешуйками указывает на более интенсивное абсорбирование происходит в приповерхностном микро-слое глобул, вероятно за счёт наличия макропор.

Исследование выполняется за счет гранта Российского научного фонда № 22-77-10002.

Dou, Z., Xie, X., 2022. Chitosan-Montmorillonite-Fe Nanocomposite Hydrogel for Phosphate Recovery and Reuse. ACS ES and T Engineering. https://doi.org/10.1021/ACSESTENGG.2C00390/ASSET/IMAGES/LARGE/EE2C00390_0007.JPEG

Draits, V.A., Ivanovskaya, T.A., Sakharov, B.A., Zvyagina, B.B., Derkowski, A., Gor'kova, N.V., Pokrovskaya, E.V., Savichev, A.T., Zaitseva, T.S., 2010. Nature of the structural and crystal-chemical heterogeneity of the Mg-rich glauconite (Riphean, Anabar Uplift). Lithology and Mineral Resources 45, 555–576. <https://doi.org/10.1134/S0024490210060040>

Fu, J., Wang, C., Chen, X., Huang, Z., Chen, D., 2018. Classification research and types of slow controlled release fertilizers (SRFs) used - a review. Communications in Soil Science and Plant Analysis 49, 2219–2230. <https://doi.org/10.1080/00103624.2018.1499757>

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

Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Belousov, P., Kurovsky, A., Ibraeva, K., Buyakov, A., 2022. Glauconite-Urea Nanocomposites As Polyfunctional Controlled-Release Fertilizers. Journal of Soil Science and Plant Nutrition 22, 4035–4046. <https://doi.org/10.1007/s42729-022-01006-4>

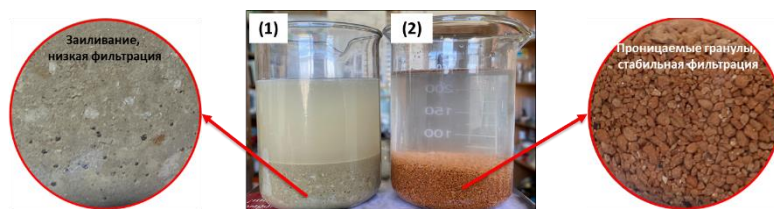
Rutkai, G., Makó, É., Kristóf, T., 2009. Simulation and experimental study of intercalation of urea in kaolinite. Journal of Colloid and Interface Science 334, 65–69. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.022>

Trenkel, M.E., 1997. Controlled-Release and Stabilized Fertilizers in Agriculture. International Fertilizer Industry Association, Paris, France.

Влияние различных минеральных вяжущих на сорбционные характеристики и стабильность гранул на основе природных сорбентов

**А.О. Румянцева¹, В.А. Кутугин², А.А. Журавлев³,
Е.Д. Ефимов², П.Е. Белоусов¹**

Ежегодно количество пресных вод, загрязненных отходами различных производств, в частности медью, увеличивается. Одной из актуальных проблем является подбор эффективных, доступных и недорогих природных сорбентов. Однако использование природных сорбентов для очистки природных вод весьма ограничено, что в первую очередь связано с их низкой стабильностью и фильтрационной способностью (рис.1.). Из-за примеси глинистых минералов, таких как смектит, в водной среде происходит механическое разрушение гранул, поверхность фильтров заиливается.



12

Природные (1) и обожженные гранулы (2) в водной среде

Рис. 1. Природные (1) и гранулированные (2) сорбенты в водной среде

Для решения данной проблемы коллегами из ТПУ (г. Томск) была разработана технология получения пористых проницаемых гранул с высокими прочностными и фильтрационными характеристиками.

Поскольку для природных сорбентов характерны разные механизмы сорбции и селективность к поллютантам, за основу для изготовления гранул были выбраны сорбенты, обладающие максимальными сорбционными характеристиками: цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения (Орловская обл.), вулканический цеолит Ягодинского месторождения (Камчатский край), вермикулит Потанинского месторождения (Челябинская обл.) и глауконита Каринского месторождения (Челябинская обл.).

¹ ИГЕМ РАН, Москва, rumyantseva.anastasia2017@yandex.ru, pitbl@mail.ru

² Томский политехнический университет, Томск, kutugin@tpu.ru

³ МГРИ-РГГРУ им. Серго Орджоникидзе, Москва, anton.zhuravlev.0202@mail.ru, chemtastrophy@gmail.com

Для приготовления гранул сорбенты были взяты в одинаковых пропорциях, измельчены в шаровой мельнице и смешаны с различными минеральными вяжущими (гипс, портландцемент и глиноземистый цемент) в разном соотношении. Вяжущие вещества были взяты в соотношении 10, 15 и 20% от общей массы шихты. Для гранулирования составов применялся турболопастной лабораторный смеситель.

Для изучения эксплуатационных свойств и стабильности гранул была разработана система тестирования их физико-механических свойств. Измерялись водопоглощение за 10 мин, фильтрация в течение суток под высоким давлением, насыпная плотность и истираемость в водном растворе в динамических условиях.

На основе полученных гранул была проведена серия экспериментов по сорбции меди. Исследование проводилось путем йодометрического титрования 0,01н раствором тиосульфата натрия. Расчет адсорбции проводили по обычному уравнению, степень извлечения рассчитывали по отношению количества адсорбированной меди к количеству меди, оставшемуся в растворе после достижения равновесия.

Гранулы с добавлением гипса показали низкую прочность даже в сухом состоянии, поэтому на них не проводились дальнейшие исследования. По показателям истираемости и водопоглощения выделяется серия наиболее благоприятных для использования сорбентов на основе глиноземистого цемента (ГЦ) и портландцемента (ПЦ): ГЦ20%, ПЦ 10%, ПЦ 15% и ПЦ 20%. По результатам экспериментов по сорбции меди гранулы показали схожие значения степени извлечения. Причем, если с увеличением добавки портландцемента происходит незначительное снижение сорбции меди с 93,4 % до 90,9 %, то увеличение глиноземистого цемента напротив, улучшило сорбцию с 87,7% до 92,6%. У исходного порошка, из которого были изготовлены гранулы, сорбция составила всего 56,1 %. Улучшение сорбционных показателей у гранулированных сорбентов, по-видимому, связано с увеличением удельной поверхности и пористости после процедуры грануляции, а также с активной сорбцией меди на минералах цементной группы.

Поскольку показания сорбции меди схожи у выбранных сорбентов, можно сделать вывод, что необходимо выбрать гранулы с наименьшим содержанием вяжущих, такие как ПЦ 10% и ПЦ 15%.

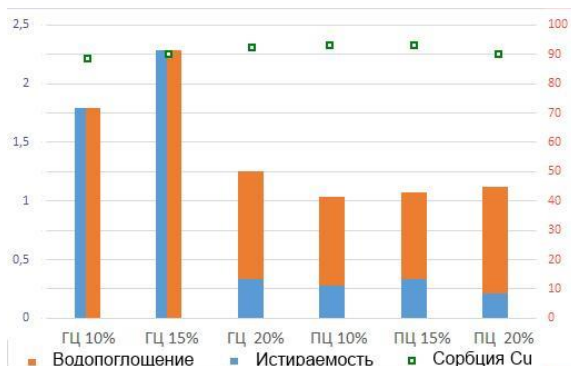


Рис. 2. Показатель истираемости, водопоглощения и сорбции полученных гранул, %

Работа проведена при финансовой поддержке РФФ 22-77-10050.

Кислотная функционализация галлуазитовых нанотрубок и их каталитическая активность в реакции изомеризации эпоксида α -пинена

А.Ю. Сидоренко¹, Ю.М. Курбан¹, Т.В. Халимонюк¹, Я. Гу², В.Е. Агабеков¹

Галлуазит является природным глинистым минералом подгруппы каолина и морфологически представляет собой многослойные нанотрубки (Yuan et al., 2015). Галлуазитовые нанотрубки (HNT) являются перспективными материалами для создания новых катализаторов различных реакций (Massaro et al., 2022). Так, на основе HNT нами были разработаны каталитические системы для селективного синтеза гетероциклических соединений с высоким фармацевтическим потенциалом (Sidorenko et al., 2019, Sidorenko et al., 2021).

Эпоксид α -пинена является продуктом глубокой переработки скипидара, получаемого из живицы сосен, либо как продукт варки целлюлозы (Golets et al., 2014). Это соединение используется для получения целого ряда вторичных продуктов. Например, при кислотно-катализируемой изомеризации эпоксида α -пинена образуются альдегиды камфоленового ряда, используемые в синтезе душистых соединений (Golets et al., 2014). Актуальным направлением является разработка новых каталитических систем для этой реакции, в частности используя нанотрубки галлуазита.

В настоящей работе использовали коммерческий галлуазит месторождения Dragon Mine (США), который был закуплен в Sigma-Aldrich. Согласно данным EDX (JEOL JCM-6000Plus), он содержит (мас. %): Al_2O_3 (49,8), SiO_2 (49,5), FeO (0,4), Na_2O (0,1), K_2O (0,1), TiO_2 (0,1) SO_3 (0). Удельная поверхность по БЭТ (ASAP 2020 MP) составляет 60 м^2 , со средним диаметром пор $15,7 \text{ нм}$.

Кислотную функционализацию HNT проводили (1) обработкой раствором пираньи (H_2SO_4 и H_2O_2), материал обозначили как HNT-Pir, а также (2) двухстадийным методом, предполагающим последующую обработку HNT-Pir хлорсульфоновой кислотой (HNT-Pir- SO_3H). Схема модификации галлуазита показана на рис. 1. Внедрение функциональных групп $-\text{SO}_3\text{H}$ в галлуазит подтверждается данными спектроскопии EDX, согласно которым содержание SO_3 в них после обработки HSO_3Cl составляет $5,1 \text{ мас. \%}$.

¹ ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Минск, Беларусь, Sidorenko@ichnm.by,

² Университета науки и технологий Хуачжун, Ухань, Китай

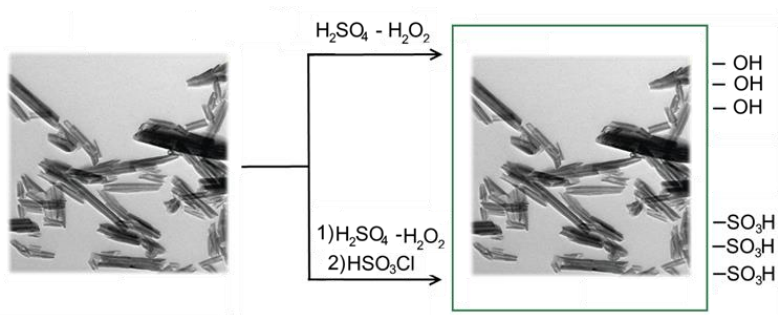


Рис. 1. Схема кислотной функционализации галлазитовых нанотрубок

Изомеризацию эпоксида α -пинена **1** (Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$) проводили в растворе циклогексана при $30^\circ C$ в присутствии 3,0 мас. % катализатора. Упрощенная схема реакции показано на рис. 2.

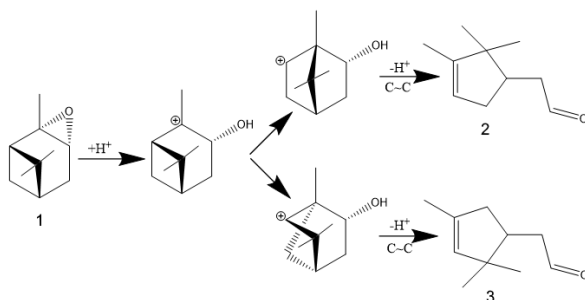


Рис. 2. Схема изомеризации эпоксида α -пинена в альдегиды камфоленового ряда

Исходные галлазитовые трубки в реакции изомеризации эпоксида α -пинена **1** каталитическую активность практически не проявляют. В присутствии HNT-Pir полное превращение **1** наблюдается уже за 30 мин, при этом основными продуктами реакции являются камфоленовый **2** (32,0%) и изокамфоленовый **3** (25,0%) альдегиды.

Модифицированный в две стадии галлазит HNT-Pir- SO_3H был более активным (полная конверсия **1** проходила за 15 минут), а состав продуктов менялся незначительно (35,0% альдегида **2** и 22,0% альдегида **3**).

Таким образом, кислотно-модифицированные галлазитовые нанотрубки являются эффективными катализаторами для изомеризации эпоксида α -пинена в альдегиды камфоленового ряда. Дальнейшая работа должна быть направлена на улучшение их каталитических свойств путем направленной химической и термической модификации их поверхности.

Работа выполнена в рамках белорусско-китайского научного проекта, финансируемого Белорусским фондом фундаментальных исследований (договор № Х22КИТГ-026) и Министерством науки и технологий Китайской Народной Республики.

Yuan, D., Tan, D., Annabi-Bergaya, F. Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects, Appl. Clay. Sci., 2015, 112-113, 75–93.

Massaro, M., Noto, R., Riela, S. Halloysite nanotubes: smart nanomaterials in catalysis, Catalysts, 2022, 12, 149.

Sidorenko, A.Yu., Kravtsova, A.V., Aho, A., Heinmaa, I., Pazniak, H., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Murzin, D.Yu., Agabekov, V.E. Highly selective Prins reaction over acid-modified halloysite nanotubes for synthesis of isopulegol-derived 2H-chromene compounds, J. Catal., 2019, 374, 360 – 377.

Sidorenko, A.Yu., Kurban, Yu.M., Il'ina, I.V., Li-Zhulanov, N.S., Korchagina, D.V., Ardashov, O.V., Wärnä, J., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Murzin, D.Yu., Agabekov, V.E. Catalytic synthesis of terpenoid-derived hexahydro-2H-chromenes with analgesic activity over halloysite nanotubes, Appl. Catal. A: Gen., 2021, 618, 118144.

Golets, M., Ajaikumar, S., Mikkola, J.P., Catalytic Upgrading of Extractives to Chemicals: Monoterpenes to "EXICALS", Chem. Rev., 2015, 115 3141–3169.

Атомистическое моделирование влияния воды на адсорбцию метана на поверхности натриевого монтмориллонита

Г.С. Смирнов¹, О.С. Соловьева², В.В. Писарев²

Изучение адсорбции метана на поверхности и в межпластовом пространстве глинистых минералов имеет большое значение для разведки и добычи природного газа и сланцевых углеводородов. Значительная часть сланцевого газа находится в адсорбированном состоянии, поэтому понимание адсорбционной способности, а также механизмов адсорбции важно для правильной оценки количества сланцевого газа и разработки стратегий извлечения. Целью данной работы является исследование влияния обводнения слабозаряженного глинистого минерала в щелевидной поре на адсорбцию метана на базальной поверхности методом молекулярной динамики. Взаимодействие между глинистым минералом, ионами металлов и молекулами воды описывалось силовым полем ClayFF. Молекулы метана описывались моделями Trappe-UA и OPLS-AA.

При нормальных условиях молекулы метана адсорбируются на центрах свободных силоксановых колец на поверхности, а молекулы воды не влияют на механизм адсорбции. При более высоких давлениях (>6 МПа) в профиле плотности метана наблюдаются два пика, указывающие на наличие двух адсорбционных слоев метана вблизи стенок пор. Первый адсорбционный слой всегда упорядочен и содержит метан даже при большом количестве молекул H₂O. Структура второго адсорбционного слоя зависит от давления и количества воды.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2022-2023 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "сHARISMa".

¹ ОмГТУ, Омск

² НИУ ВШЭ, Москва, gsmirnov@hse.ru

Создание каталитических материалов на основе глин для процессов переработки глицерина в ценное химическое сырье

**М.Н. Тимофеева^{1,2}, О.Н. Коваленко¹, И.И. Сименцова¹,
В.Н. Панченко^{1,2}, И.А. Лукоянов^{1,2}, Г.О. Калашникова³**

В настоящее время одним из направлений развития химической промышленности является использование глицерина для производства различных органических соединений. С использованием глицерина уже разработаны методы синтеза акролеина, эпихлоргидрина, 1,2- и 1,3-пропиленгликолей, глицериновой и гликолевой кислоты, дигидроксиаcetона. Спектр получаемых материалов из глицерина постоянно расширяется. Так, на его основе можно получать циклические кислородсодержащие соединения, такие как золькеталь, глицеринкарбонат и глицидол (рис. 1).

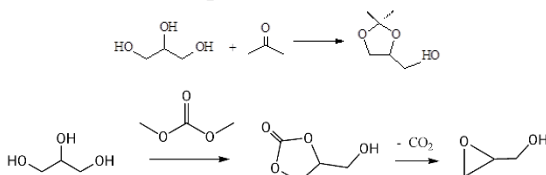


Рис. 1. Схемы синтеза из глицерина золькеталля, глицеринкарбоната и глицидола

Данные процессы проходят как в присутствии гомогенных катализаторов, так и гетерогенных катализаторов. Однако, как показали наши исследования (Коваленко и др., 2022; Timofeeva et. al, 2023), материалы, полученные на основе глин, также могут быть использованы в качестве катализаторов. Для формирования высокоактивных катализаторов на основе глин мы выделили два основных способа их химической модификации: (1) кислотная модификация и (2) встраивание в межслоевое пространство глины цеолитоподобных имидазолатных каркасов.

Кислотной активацией монтмориллонита (ММ) 0.125-0.5 моль/л растворами H₂SO₄, HCl и HNO₃ были получены катализаторы для реакции синтеза золькеталля из глицерина и ацетона (рис. 1). Согласно полученным данным скорость и селективность реакции зависели от концентрации и типа кислоты. С увеличением концентрации кислоты скорость реакции и выход золькеталля возрастали, что согласовывалось с ростом количества и

¹ ИК СО РАН, г. Новосибирск, timofeeva@catalysis.ru

² НГТУ, г. Новосибирск

³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

силы Бренстедовских кислотных центров. В целом, с увеличением поверхностной кислотности эффективность системы возрастает в ряду $MM/HCl > MM/HNO_3 > MM/H_2SO_4$. Особо стоит отметить, что активность активированного MM превосходит активность цеолитов, например, цеолита фожазита с цеолитным модулем 14.9 (Коваленко и др., 2023) (рис. 2).

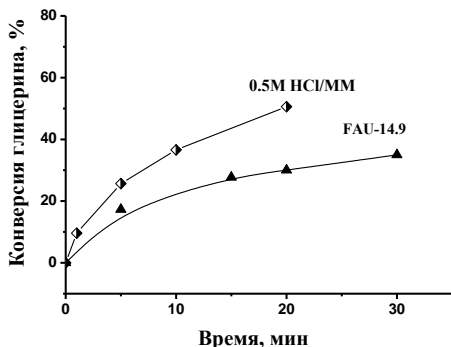


Рис. 2. Сравнение каталитической активности 0.5M HCl/MM и цеолита FAU-14.9 в реакции синтеза золькетала из глицерина и ацетона

Эффективные каталитические системы для одnoreакторного синтеза глицидола из глицерина и диметилкарбоната (рис. 1) были получены используя метод, основанный на встраивании в межслоевое пространство титаносиликата AM-4 (синтетического Na-аналога минералов семейства линтисита) цеолитоподобного имидазолатного каркаса ZIF-8. ZIF-8/AM-4 системы были получены двухстадийным синтезом. На первой стадии катионы натрия частично замещались на катионы цинка, выдерживанием AM-4 в водном растворе, содержащем необходимое количество нитрата цинка. На второй стадии в результате обработки 2-метилимидазолом Zn/AM-4 в структуре AM-4 формировали нанокристаллы ZIF-8. Согласно полученным данным, количество замещенных катионов натрия на катионы цинка влияет на размер кристаллов ZIF-8 в структуре AM-4, что позволяет регулировать природу активных центров и регулировать каталитические свойства ZIF-8/AM-4 композита (табл. 1).

Установлено, что скорость реакции и селективность в отношении глицидола зависят от содержания ZIF-8 в композите. Максимальный выход глицидола 74.4% при конверсии глицерина 92.5% наблюдался в присутствии 0.5% ZIF-8/AM-4 при мольном соотношении диметилкарбонат/глицерин равном 2, массовом соотношении катализатор/глицерин 7.9 мас. % и температуре 100°C в течение 8 ч.

Таблица 1. Каталитические свойства ZIF-8/AM-4 композитов в реакции синтеза глицидола из глицерина и диметилкарбоната *



	Конверсия глицерина (%)	Селективность, (%)		Выход глицидола, (%)
		Глицерин-карбонат	Глицидол	
AM-4	93.2	31.1	68.9	64.2
0.5%ZIF-8/AM-4	94.2	21.6	78.4	73.9
5%ZIF-8/AM-4	96.9	37.1	62.9	61.0
10%ZIF-8/AM-4	82.3	56.8	43.2	35.6
ZIF-8	71.2	99.6	0.4	0.3
0.5%ZIF-8/AM-4 ⁶	92.5	19.2	80.8	74.4

[а] Условия эксперимента: 13.7 ммоль глицерина, 27.4 ммоль диметилкарбоната, 7.9 вес.% катализатора в расчете на массу загруженного глицерина, 90 °С, 24 ч. [б] 100 °С, 8 ч.

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

Коваленко О.Н., Сименцова И.И., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Кислотная активация как способ регулирования каталитических свойств монтмориллонита в реакции синтеза золькетала из глицерина и ацетона, Катализ в промышленности, 2022. т. 22. С. 57-66

Timofeeva M. N., Lukoyanov I. A., Kalashnikova G. O., Panchenko V. N., Shefer K.I., Gerasimov E. Yu., Mel'gunov M.S., Synthesis of glycidol via transesterification glycerol with dimethylcarbonate in the presence of composites based on a layered titanosilicate AM-4 and ZIF-8, Molecular Catalysis, 2023. V. 539. 113014

Коваленко О.Н., Сименцова И.И., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Влияние структуры и кислотности цеолитов на синтез золькетала из глицерина и ацетона, Катализ в промышленности, 2023. т. 23. с. 13-23

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

**СЕКЦИЯ С4: ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ В КОРАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ,
ПОЧВАХ И ПАЛЕОПОЧВАХ, ОРГАНО-ГЛИНИСТЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Особенности минералогического состава почв на шоколадных глинах северного прикаспия

**Е.Б. Варламов¹, М.П. Лебедева, Н.А. Чурилин,
Р.Э. Мусаэлян**

Среди отложений Северного Прикаспия раннехвалынской трансгрессии распространены так называемые шоколадные глины (ШГ), представляющие специфическую фазию морских осадков, отсутствующую как в более древних, так и в молодых образованиях плейстоценового Каспия. Изучен минералогический состав ила (<1мкм), тонкой (1-5мкм), средней (5-10мкм) и более крупных фракций (>10мкм) почв солонцового комплекса северной части Прикаспийской низменности, сформированных на лессовидных суглинках с близким подстиланием (ШГ). Исследованы почвы сопряженной эрозионной балки (катены) Ланцуг у озера Эльтон. Почвы представлены: каштановой солонцеватой на водоразделе, в верхней части балки солонцом светлым гипс-содержащим тяжелосуглинисто-легкоглинистым на 2-членных отложениях. В основании балки сформирована стратифицированная почва. Почва на водоразделе формируется в пределах однородной толщи тяжелого суглинка, почва у вершины балки имеет двучленное строение - верхний литологический слой представлен лессовидными суглинками с признаками слабого смыва, которые подстилаются слоями с различной степенью сохранности пачек ШГ. Почва у конуса выноса основания балки сформировалась на ШГ и стратифицирована частично переработанным материалом эродированных почвенных горизонтов выше по склону. Актуальность исследования задается интересом сельскохозяйственного производства, где используются площади, на которых ШГ залегает сравнительно неглубоко и может, через литологический фактор оказывать влияние на почвы.

Цель работы: провести анализ внутрипрофильного распределения минералов илистой и более крупных фракций в почвах по катене. Оценить вклад компонентов шоколадных глин в профилях почв балки.

Методы. Фракционирование почвенных образцов разной размерности (<1, 1-5, 5-10 и >10 мкм) проводили седиментацией по методике Горбунова (1971). Исследование проведено с использованием рентгеновского дифрактометра фирмы HZG-4A и фирмы Carl-Zeiss Jena. Диагностика минералов проведена по следующим методическим разработкам (Рентгеновские методы и структура глинистых минералов 1965), (Соколова

¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2,
*<https://orcid.org/000-0003-0345-9186>, e-mail: evgheni968@rambler.ru

и др. 2005) с привлечением базы данных JCPDS. Расчеты производились с применением программного обеспечения Дифрактометр-Авто, версия 2014, разработчик ООО «Ирис».

Результаты. Минералогический состав всех почв поликомпонентный и представлен смектитовой фазой, иллитом, каолинитом несовершенного и совершенного типа и хлоритом. Минералы фракции крупнее 1 мкм представлены слюдами, кварцем, калиевым полевым шпатом, плагиоклазом и хлоритом. В почве водораздела глинистые минералы подверглись более глубокой трансформации кристаллической структуры, связанной с процессами почвообразования, в результате которого увеличивается степень разупорядоченности смешанослойных образований, накопления каолинита и появление признаков супердисперсности. На слабосмытой почве вершины балки глинистые минералы отличаются совершенством структуры, что свидетельствует о включении в почвенные горизонты менее выветрелого материала шоколадных глин и удаление тонкодисперсного наиболее выветрелого материала. В почве нижней части балки фиксируются наиболее глубоко измененные смешанослойные минералы иллит-смектиты с высоким количеством смектитовых пакетов и признаками супердисперсности. В сопряженном ряду верхних горизонтов почв от водораздела до основания балки по составу смешанослойной фазы фиксируется положительный тренд увеличения содержания минералов с лабильной структурой и признаками супердисперсности. В почвах балки включение в процесс почвообразования глинистого материала ШГ приводит к метаморфизации высокозарядного смектитового компонента ШГ в смешанослойное образование - смектит-иллит с высокой долей иллитовых пакетов. Вниз по балке почвы теряют слюды, глинистые минералы и относительно обогащаются кварцем и полевыми шпатами. Снос сопровождается обнажением горизонтов ШГ с повышенным содержанием смектитового компонента и иллита. В почвах устанавливается взаимосвязь минералогического состава и структурных особенностей отдельных минералов разных горизонтов почвообразующей породы. Это отражает взаимопроникновение глинистого материала при формировании внутрипочвенного стока в катене, а также с проявлением современного почвообразования. Последовательная смена почв в балке приводит к явлению в равной мере распространяющегося на оба разреза расположенных по балке. Формирование почв на однотипных слоистых породах, но различного минералогического состава суглинков и глин приводят к отклонениям в содержании как гранулометрических фракций, так и минералов. Различия в составе пород связаны с нарушениями однородности почвообразующих пород, которые проявляются в их слоистости и неожиданно высоким содержанием кварца или смектитового

компонента в отдельных горизонтах почв. Общим для всех почв и их почвообразующего субстрата оказалось их обогащение иллитом, слюдой и калиевым полевым шпатом. Главной особенностью состава кластогенных минералов фракции >1 мкм всех почв является высокое содержание слюд и хлорита. Таким образом, в комбинации различных групп минералов, определяющих глинистую дифференциацию профилей почв, ведущая роль принадлежит эрозионным процессам, вызывающих поднятие к поверхности разных слоев ШГ и селективного минералогическо-гранулометрического внутрипочвенного перераспределения. Установлено, что в первую очередь выветривается смектитовая фаза и хлорит, с выносом продуктов разрушения путем внутрипочвенного стока и поверхностной латеральной миграции.

Выводы.

1. В почве водораздела минералы илистой фракции подвержены более интенсивному нарушению кристаллической структуры процессами почвообразования и выветривания. В илистой фракции увеличивается степень разупорядоченности смешанослойных иллит-смектитовых образований, накопление тонкодисперсного кварца.

2. В смытой почве установлено пониженное содержание смектитовой фазы в верхних горизонтах, возрастает степень ее упорядоченности за счет выноса наиболее мелких частиц илистой фракции.

3. Намытая почва отличается более высоким содержанием смектитовой фазы и равномерностью распределения её на большую глубину. Почва по распределению кластогенных минералов имеет признаки инверсии за счет намыва.

Горбунов Н.И. Методика подготовки почв к минералогическим анализам // Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Наука, 1971. С. 5–15.

Доскач А.Г. Природное районирование Прикаспийской полупыстыни. М.: Наука, 1979. 142 с.

Пындак В.И., Литвинов Е.А., Новиков А.Е., Межевова А.С. Хвалынские глины и их возможности // Известия Нижневолжского агроуниверситетского комплекса. 2015. №4(40) С. 1-5.

Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под. ред. Брауна Г. М.: Мир, 1965. 599 с.

Роде А.А., Польский М.Н. Почвы Джаныбекского стационара, их морфологическое строение, механический и химический состав физические свойства. –Тр. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. Т. 59М., 1961.

Сokolova Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула, 2005. 336 с.

Biscaye R.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent Seas and Oceans // Geological Soc. Am. Bull. 1965. V. 76. № 7. P. 803–832.

Cook H.E., Johnson P.D., Matti J.C., Zemmels I. Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis, X-ray Mineralogy Laboratory, Deep Sea Drilling Project, University of California, Riverside // In: Init. Repts. Washington: U.S. Govt. Printing Office, 1975. P. 999–1007.

Термодинамическая стабильность глинистых минералов в ризосфере Ели обыкновенной и Клена остролистного

**И.В. Данилин¹, М.М. Карпухин¹, Ю.Г. Изосимова¹,
Р.А. Аймалетдинов¹, И.И. Толпешта¹**

Процессы выветривания глинистых минералов в ризосфере протекают с большей интенсивностью, чем во вмещающей почве, поскольку в ризосферу непрерывно поступают основные агенты растворения и трансформации минералов – корневые экссудаты и метаболиты микроорганизмов. Существует большое количество моделей, описывающих кинетические характеристики выветривания минералов в почвах, но сведений о термодинамической устойчивости глинистых минералов как в почве в целом, так и в ризосфере разных растительных видов в зависимости от равновесного состава почвенного раствора крайне недостаточно. Информация о термодинамической устойчивости минералов в почвах является теоретической основой для прогнозирования возможности растворения и трансформации минералов. Практический аспект этой проблемы связан с тем, что указанные процессы всегда сопровождаются изменением состояния элементов питания в почвах.

Объектами исследования были образцы ризосферы Ели обыкновенной (*Picea abies* L.(Karst)) и Клена остролистного (*Acer platanoides* L.) и вмещающей подзолистой почвы, отобранные в 5-кратной повторности на территории Центрально-Лесного заповедника (ЦЛПБЗ, Тверская область, РФ). Илистую фракцию выделяли методом центрифугирования, химический состав образцов определяли методом РФА (S2 PICOFOX), анализ состава глинистых минералов проводили методом рентген-дифрактометрии (Rigaku Mini-Flex). Состав жидкой фазы определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (Agilent 5110) после выделения центрифугированием из увлажненной до полевой влагоемкости (1:0,6) почвы, инкубированной при 10 °С в течение 70 часов.

Полуколичественный анализ содержания групп глинистых минералов по Корнблему не показал значимых различий между ризосферой клена, ели и вмещающей подзолистой почвой: содержание каолинита (в сумме с хлоритом) составило 50–55%, минералов группы слюд – 25–30%, минералов с лабильной кристаллической решеткой – 15–20%. Химический состав преобладающих минеральных фаз – каолинита, иллита, вермикулита, а также хлорита – оценивали по результатам полнопрофильного моделирования по Ритвельду и данным РФА. На основании этих данных и

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, danilin.i@mail.ru

данных количественного химического анализа жидкой фазы образцов был рассчитан индекс насыщенности (1): тан индекс насыщенности (1):

$$SI = \log_{10}(IAP/K) \quad (1)$$

где IAP – ion activity product, произведение активностей ионов в растворе, K – константа реакции растворения минерала, SI - saturation index, индекс насыщенности. Значения SI, меньшие 0, свидетельствуют о ненасыщенности раствора по отношению к минералу, равные 0 – о равновесии минерала с окружающим раствором. Расчет активностей ионов в растворе проводился в ПО Visual MINTEQ 3.1.

Рассчитанные индексы насыщенности свидетельствуют об отсутствии значимых различий внутри пар "ризосфера - вмещающая почва", но при этом различия между образцами, отобранными под различными видами деревьев, значимы (табл. 1). Этот факт может свидетельствовать о том, что особенности функционирования растений могут влиять на состав жидкой фазы не только в пределах 5–10 мм от поверхности корня, но и на расстоянии до 20-30 мм.

Табл. 1. Индексы насыщенности для глинистых минералов палево-подзолистой почвы (среднее арифметическое, n = 5)

	Каолинит	Иллит	Вермикулит	Хлорит
Ризосфера ели	-5.2	-12.6	-25.3	-45.2
Почва под елью	-5.1	-12.5	-25.1	-44.7
Ризосфера клена	-3.6	-10.2	-22.5	-40.3
Почва под кленом	-3.5	-10.3	-22.5	-40.0

Термодинамическая стабильность минералов в ризосфере ели и соответствующей вмещающей почве значимо меньше по сравнению с ризосферой клена и соответствующей ей вмещающей почве. Состав жидкой фазы ризосферы ели отличается от ризосферы клена более активным накоплением продуктов выветривания минералов – Al, K, Mg, Ca, Fe, что могло бы привести к увеличению термодинамической стабильности минералов и увеличению SI. Факт уменьшения SI может быть связан с более низкими величинами pH и более высоким содержанием растворенного органического вещества в ризосфере ели по сравнению с ризосферой клена, что способствует интенсификации выветривания минералов. Термодинамические расчеты показали, что присутствие низкомолекулярных кислот в количестве, характерном для ризосферы хвойных деревьев (до нескольких сотен мкмоль/л) не оказывает значимого влияния на величину SI. Таким образом, ведущую роль в изменении

стабильности минералов в почве, по-видимому, играют растворенные гуминовые кислоты.

Общая для всех образцов закономерность заключается в уменьшении термодинамической стабильности в ряду каолинит - иллит - вермикулит - хлорит в условиях насыщенной водой подзолистой почвы. Во всех вариантах опыта величина SI была значительно меньше 0, что свидетельствует о ненасыщенности жидкой фазы подзолистой почвы относительно преобладающих глинистых минералов. Наиболее благоприятные условия для растворения минералов формируются в ризосфере ели за счет подкисления среды и накопления растворенного органического вещества, представленного, предположительно, фульвокислотами. Отсутствие значимых различий в содержании групп глинистых минералов в исследуемых образцах может свидетельствовать о существовании иных факторов, влияющих на формирование состава глинистых минералов в ризосфере, таких как обратимость процессов трансформации минералов, селективное растворение и пр.

Макроорганизмы пелитофиты и пелитофилы в глинах

В.А. Королев¹

Глинистые минералы сложным образом взаимодействуют с биотическими (живыми) компонентами эколого-геологических систем. В последнее время выполнено много работ по выявлению особенностей взаимосвязи глинистых минералов с микроорганизмами. Значительно меньше работ посвящено изучению взаимосвязи глин с макроорганизмами – растениями (пелитофитами) и животными (пелитофилами). Этому вопросу и посвящен доклад.

Многие *растения-пелитофиты* приспособились к жизни на глинах. Среди них, так же, как и для прочих литофитов, выделяют облигатные растения – т. е. те, которые живут только на глинах, и факультативные растения – они могут расти как на глинах, так и на прочих грунтах. На глинах селятся различные *эпилитные лишайники-пелитофиты*: среди накипных эпилитов наиболее распространены *Baeomyces carneus*, *B. roseus*, *B. fufus*; среди листоватых – *Xanthoria parietina*; среди кустистых – многочисленные виды кладоний (*Cladonia amaurocraea*, *C. arbuscula*, *C. cariosa*, *C. cervicornis*, *C. coccifera*, *C. coniocraea*, *C. deformis*, *C. stellaris* и др.).

Пелитофиты существуют среди всех жизненных групп растений: травянистых, кустарниковых и древесных. Для корней растений-пелитофитов характерно ослизнение, способствующее продвижению корней в плотных глинах. Среди травянистых – это такие широко распространённые травы как мокрица (*Stellaria media*), копытень европейский (*Asarum europaeum*), лебеда серая (*Atriplex cana*), осока просяная (*Carex panicea*), пузырник ломкий (*Cystopteris fragilis*) и другие, типичные для средней полосы; полынь белоземельная (*Artemisia terrae-albae*), биюргун (*Anabasis salsa*), типичные для такыров и глиняных пустынь и др. Среди кустарниковых – это широко распространённые в средней полосе пелитофиты – малина (*Rubus idaeus*), смородина (*Ribes rubrum*) и др. Среди древесных факультативных пелитофитов – такие широко распространённые виды хвойных, как ель (*Picea* sp.), лиственница сибирская (*Larix sibirica*), можжевельник (*Juniperus* sp.), пихта (*Abies* sp.) и др. Среди лиственных – береза (*Betula* sp.), ива (*Salix* sp.), предпочитающая влажные глинистые почвы и др.

На территориях массивов, сложенных глинистыми и суглинистыми грунтами, формируются специфические пелитофитоценозы: сообщества растений, приуроченные к глинистым почвам и подстилаемые глинами.

¹ Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г.Москва, vs-korolev@bk.ru

Макроорганизмы-пелитофилы в глинах также многообразны, их комплексы образуют *пелитозооценозы*. В их состав входят геобионты – обитатели глинистых почв, животные землерои, постоянно обитающие в глинах, а также пелитофилы, использующие глины как временное убежище или строительный материал для своих гнёзд. Среди многих животных также встречаются пелитофаги – организмы, поедающие глину. Пелитофилы встречаются среди всех типов и классов животных. В типе беспозвоночных много видов пелитофилов выделяется среди кольчатых червей, моллюсков, нематод и членистоногих: насекомых, паукообразных и ракообразных.

Обнаружено большое число видов насекомых, «перерабатывающих» глину. Это и различные термиты, муравьи, роющие осы (*Sphecidae*, *Crabronidae*) и пчелы, шмели, жуки и др. Масштабы использования глин термитами (*Isoptera*) поражают - объем «переработанной» термитами глины составляет десятки кубических километров. Глины и глинистые илы активно «перерабатывают» черви-илоеды и многие моллюски, являющиеся пелитофагами. Среди ракообразных насчитывается также немало видов, роющих себе норы в глинах. Встречается много видов рыб, которые при пересыхании водоёмов, в сухой период способны зарываться в глинистый ил и впадать в спячку. Среди пресмыкающихся также насчитывается немало роющих животных, так или иначе связанных с глинами. Так, например, крокодилы при пересыхании водоёмов зарываются глубоко в глинистый ил и впадают в спячку.

Среди *птиц* есть множество видов, строящих свои гнезда в глинах, а также таких, которые используют глины для строительства своих гнезд вне земли - ласточки, птицы-печники (рода *Furnarius*), скалистые поползны, сорочьи жаворонки и др. Суммарный объем глины, «перерабатываемой» и перемещаемой в мире птицами поражает. Например, только на территории Белоруссии, где численность деревенской ласточки (*Hirundo rustica*) составляет 1–1,5 млн. пар, суммарная масса их глиняных гнезд составляет по самым скромным оценкам около 1-2 тыс. тонн! Учитывая, что их общая численность в мире во много раз больше, а кроме деревенской ласточки глиняные гнезда строят и другие виды ласточек (к тому же многие виды не используют гнезда повторно, а строят ежегодно новые), то общий масштаб «перерабатываемой» ими глины представляет гигантскую величину (Королев, 2019).

Среди *млекопитающих* пелитофилов выделяются цокоры, способные строить норы в плотных глинах. Однако большинство роющих млекопитающих, таких как кроты, суслики, сурки, кролики, лисы, песцы, барсуки и др. стараются избегать глин, т. к. они держат влагу и в них труднее рыть норы из-за их высокой плотности. Поэтому они предпочитают супесчаные или песчаные грунты. Бобры используют глину, обмазывая ею

свои хатки куполообразной формы, превращая их в прочные сооружения. Внутри купола устраивается обширная камера для семьи, стенки которой тщательно обмазаны глиной. Многие животные, а также человек, склонны к литофагии, точнее – к пелитофагии – потреблению глины. Пелитофагия также широко распространена среди многих видов копытных животных – маралов (*Cervus elaphus*), быков-гауров (*Bos gaurus*) и др.

В настоящее время нет сомнения в том, что к минералам, обладающим выраженными регулирующие-стабилизирующими свойствами по отношению к живым системам, можно отнести основные группы глинистых минералов - смектиты, каолиниты, хлориты, гидрослюды, вермикулиты и некоторые разновидности цеолитов (Паничев, 2011). Все они могут входить составной частью в так называемые биоминеральные комплексы (Подчасова, 2021).

Таким образом, глины играют важную роль в формировании эколого-геологических систем. При этом осуществляется сложное взаимодействие биоты и глинистых минералов.

Работа выполнена в рамках госбюджетной тематики ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова «Эколого-геологические системы: структура, многообразие, систематика и их анализ», (раздел 0110 (для тем по госзаданию), номер 5-4-2021, номер ЦИТИС 121042200089-3)

Королев В.А. Экологическая роль глин и глинистых минералов. – Инженерная геология, 2019. Том XIV, № 1, с. 60-71.

Паничев А.М. Литофагия: геологические, экологические и биомедицинские аспекты // (Тихоокеанский институт географии ДВО РАН). - М.: Наука, 2011. – 149 с.

Подчасова Т.А. Эколого-геологические особенности природных биоминеральных комплексов в пределах исследованных охраняемых территорий Восточно-Сихотэ-Алинского вулканического пояса, Телеской и Пшекиш-Тырныаузской разломных зон. – Автореф. дисс. канд. г.-м. наук, МГУ, 2021, - 24 с.

Минералогический состав почв географических регионов Мексики: роль орографии, вулканизма и биоклиматических факторов

П.В. Красильников¹, Н.Е. Гарсиа-Кальдерон²

Минералогия тонких фракций почв Мексики началась в 1950-е годы, однако до настоящего времени глинистые минералы почв страны остаются слабо изученными. Считается, что всю территорию страны можно разделить на два основных региона – засушливого и влажного педогенеза, где почвы различаются по составу, свойствам и принадлежат к разным таксономическим группам (Krasilnikov and Reyna Trujillo, 2007). С точки зрения глинистой минералогии эти два типа педогенеза различаются: во влажных зонах минералы образуются в условиях выветривания, выщелачивания и постоянного геохимического выноса элементов, в то время как в засушливых зонах происходят процессы аккумуляции элементов, синтез минералов различных групп, в том числе слоистых силикатов. Помимо регионов почвенного минералообразования, определяемого биоклиматическими факторами, имеет значение наличие специфических почвообразующих пород для минералогического состава почвы, что особенно важно для Мексики, где широко распространены пирокластические и карбонатные породы. Пирокластические материалы распространяются на большие расстояния и вносят вклад в минералогический состав почв районов, удалённых от Трансмексиканского вулканического пояса, таких как полуостров Юкатан (Dudek et al., 2006) и Восточная Сьерра-Мадре (Sojo-Aldape et al., 2009).

Минералогия засушливых районов Мексики плохо изучена. На основании немногих имеющихся данных можно сказать, что минералы илистой фракции в основном включают смектит, каолинит и палигорскит (Graham and Franco Viscaino, 1992; Ducloux et al., 1995; Kuhn et al., 2003), прочие же минералы включают кальцит, гипс и различные растворимые соли (Graham and Franco Viscaino, 1992).

Есть сведения, что, например, в штате Баха Калифорния наблюдалась большая разница в минералогическом составе почв, сформировавшихся на разных породах (Graham and Franco Viscaino, 1992): почвы на гранодиоритах не содержали карбонатов или солей, а глинистые минералы включали смектит и каолинит, тогда как почвы на риолитах и базальтах содержали карбонаты кальция и определенное количество растворимых солей, а глинистые минералы включали каолинит, смектит и палигорскит.

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, pavel.krasilnikov@soil.msu.ru

² UNAM, кампус Хурикийя, negr@ciencias.unam.mx

Во влажных зонах минералогический состав почв отличается от минералогического состава засушливых зон. Глинистые минералы включают каолинит, галлуазит, вермикулит и иллит (García Calderón et al., 2006; Krasilnikov et al., 2005); также встречаются оксиды и гидроксиды железа (в основном гематит и гётит) и гиббсит. Несмотря на то, что в Южной Мексике преобладает влажный тропический муссонный климат, распространение глубоко выветренных почв (Ferralsols), в которых глинистые минералы представлены только каолинитом и оксидами, и гидроксидами железа и алюминия, невелико. Чаще встречаются текстурно-дифференцированные (Alisols) и слабо развитые (Umbrisols, Cambisols) почвы, в составе ила которых представлены смешанослойные минералы структуры 2:1 и галлуазит (таблица). Это связано с развитием склоновых процессов, которые периодически экспонируют нижние горизонты коры выветривания (Krasilnikov et al., 2007).

Таблица 1. Минералогический состав почв илистой фракции почв Сьерра Сью де Оахака, Мексика (no Krasilnikov and García Calderón, 2005; García Calderón et al., 2006)

Горизонт, глубина, см	Каолинит	Галлуазит	Гиббсит	Иллит	Иллит- вермикулит	Хлорит- вермикулит
Umbric Ferralsol (Humic)						
A 0-55	XXX	X	X	-	-	-
Bo 55-100	XXX	-	-	X	-	-
Bw 100-155	XXX	-	-	X	-	-
Alic Mollic Umbrisol						
A1 0-12	XX	X	XX	-	XX	-
AB 31-48	XX	X	XX	-	XX	-
Bt1 48-66	XX	XX	XXX	-	X	-
Bt2 66-82	XX	XX	XXX	-	X	-
Alic Umbrisol						
A 0-12	XXX	XX	XXX	X	X	-
AB 12-40	XXX	XXX	XXX	XX	X	-
Bt 40-90	XX	XXX	XXXX	T	-	-
Bt2 90-135	X	XXX	XXXX	-	-	-
Mollic Umbrisol						
A 0-28	XXX	-	XX	XXX	XX	
AB28-58	XXX	X	-	XX	XX	
Bw 58-103	XXX	X	-	T	X	
BC103-147	X	X	-	-	T	

Минералы, доминирующие в минералогическом составе почв, полученных из пирокластических материалов, это аллофаны и имоголит (Mielich, 1991; Dubroeuq et al., 2002). Доминирующим оксидом железа является ферригидрит. С течением времени рентгеноаморфные минералы превращаются в минералы групп галлуазита и смектита (Sedov et al. 2003)

Данные о минералогическом составе почв на карбонатных породах, по-прежнему скудны. Сообщалось о присутствии галлуазита, гидроксидов алюминия и железа в рыхлых почвах Юкатана (Bautista Zuñiga and Palacio Álvaro, 2005). В восточная часть полуострова был обнаружен каолинит-сметтит, но его источник скорее привнесённый вулканический пепла (Dudek et al., 2006). Другой минерал, связанный с известняками, вероятно, осадочного происхождения – палыгорскит, о котором сообщалось на том же полуострове Юкатан (Sánchez del Río et al., 2009).

Bautista Zuñiga, F., Palacio Álvaro, G. (Eds.) Caracterización y manejo de los suelos de la Península de Yucatán: Implicaciones agropecuarias, forestales y ambientales. UAC-UAY-INE. 2005. 282 p.

Dubroeuca, D., Geissert, D., Barois, I. y Ledru, M-P. Biological and mineralogical features of Andisols in the Mexican Volcanic highlands. *Catena*. 2002. V. 49. P. 183-202.

Ducloux, J., Delhoume, J.P., Petit, S., Decarreau, A. Clay differentiation in Aridisols of northern Mexico. *Soil Science Society of America Journal*. 1995. V. 59. P. 269-276.

Dudek, T., Cuadros, J., Fiore, S. Interstratified kaolinite-smectite: Nature of the layers and mechanism of smectite kaolinization. *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 159-170.

García-Calderón, N., Ibañez, H.A., Alvarez, A.G., Krasilnikov, P., Hernández, A. Soil diversity and properties in mountainous subtropical Areas, Sierra Sur de Oaxaca, México. *Canadian Journal of Soil Science*. 2006. V. 86. P. 61-76.

Graham, R.C., Franco Vizcaino, E. Soils on igneous and metavolcanic rocks in the Sonoran Desert of Baja California, Mexico. *Geoderma*. 1992. V. 54. P. 1-21.

Krasilnikov, P., García-Calderón, N. E., Sedov, S.N., Vallejo-Gómez, E. y Ramos B. R. The relationship between pedogenic and geomorphic processes in mountainous tropical forested area in Pluma Hidalgo, Sierra Madre del Sur, México. *Catena*. 2005. V. 62. P. 14-44.

Krasilnikov, P., García-Calderón, N.E., Fuentes-Romero, E. Pedogenesis and slope processes in subtropical mountain areas, Sierra Sur de Oaxaca, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 2007. V. 24. P. 469-486.

Kuhn N.J., Bryan R.B., Navar J. Seal formation and interrill erosion on a smectite-rich Kastanozem from NE-Mexico. *Catena*. 2003. V. 52. P. 149-169.

Mielich, G. Chronosequences of volcanic ash soils. *Hambg. Bodenkdl. Arb.* 15. 1991. 207 p.

Sánchez del Río, M., Suárez, M., García-Romero, E. The occurrence of palygorskite in the Yucatán Peninsula: ethno-historic and archaeological contexts. *Archaeometry*. 2009. V. 51. P. 1475-4754.

Sedov, S.N., Solleiro-Rebolledo, E., Gama-Castro, J.E. Andosol to Luvisol evolution in Central Mexico: timing, mechanisms and environmental setting. *Catena*. 2003. V. 54. P. 495-513.

Sojo-Aldape, E., Narro-Robles, J., de Alba-Guerra, E. et al. Guía de campo: Torreón-Huatulco, 9-15 de noviembre 2009. Aguascalientes, México. 2009. 95 p.

Минеролого-микроморфологическая диагностика эволюции почв сухостепных комплексов на джаныбекской бессточной равнине

М.П. Лебедева¹, Е.Б. Варламов, Н.А. Чурилин, М.А. Лебедев

Эволюция почвенного покрова Прикаспийской низменности имеет длительную историю изучения (Роде, Польский, 1961; Доскач, 1979). Выраженный микро, мезо и макрорельеф, пестрота почвообразующих пород низменности обусловили комплексность почвенного покрова. Комплексы представлены солонцами, каштановыми и лугово-каштановыми почвами. Разнообразие почвообразующих пород северо-западной части Прикаспийской низменности во многом определяются хвалынскими трансгрессиями и регрессиями Каспийского моря.

Цель. Выявление минералогических и микроморфологических показателей, обусловленных особенностями почвообразующих пород для целинных почв сухостепных комплексов. Почвенные разрезы данного комплекса являются базовыми при мониторинговых наблюдениях за изменением свойств почв вследствие выявленных климатических изменений северной части Прикаспийской низменности.

Объекты исследования. Изучены почвы целинных солонцовых комплексов Джаныбекского стационара Института лесоведения РАН: солонец светлый солончаковый на микроповышении, солонец остепненный на краю микрозападины и каштановая почва - на склоне микрорельефа. Дополнительно изучена бурая аридная почва в обнажении Лисьей балки у оз. Эльтон (в 20 км на юг от стационара). Почва сформировалась на лессовидных суглинках при близком подстилании шоколадных глин (ШГ).

Методы исследований. Минералогические анализ проведен с помощью универсальной рентгенодифрактометрической установки HZG-4A фирмы Carl-Zeiss Jena (Германия). Микроморфологические исследования - анализ почвенных шлифов с компьютерной визуализацией и фотографированием на микроскопе Olympus BX51 с помощью цифровой камеры Olympus DP26.

Результаты исследований и обсуждение. На микроуровне выделены общие элементы микростроения почв, расположенных на разных элементах микро- и макрорельефа. 1. Все поверхностные горизонты имеют плитчато-линзовидные структуры, что является признаком современного криогенного оструктурирования с формированием элювиальных по илу

¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Россия, 119017, Москва, Пыжевский пер, 7, стр. 2, e-mail: m_verba@mail.ru

горизонтах. Почва на краю микрозападины промерзает в более влажном состоянии, в результате чего формируется сепарация пылеватых частиц в поры между плитчатыми агрегатами. В этой же почве осолонение (обезиливание) затрагивает верхнюю часть солонцового горизонта. Несмотря на разный генезис почв все поверхностные горизонты в составе ила характеризуются преобладанием иллита, наличием тонкодисперсного кварца, калиевых полевых шпатов, плагиоклазов. Незначительное присутствие кластогенных минералов в составе ила на фоне минимального содержания глинистых минералов свидетельствует об интенсивной физической диспергации этих минералов в поверхностных горизонтах всех почв. 2. Срединные, тяжелые по гранулометрическому составу горизонты не имеют ярко выраженных на микроуровне глинистых кутан илловиирования, за исключением солонца на микроповышении, в котором отмечены фрагментарные тонкие глинистые кутаны на стенках пор угловатых агрегатов - признак слабого солонцового процесса. В этом разрезе выявлено наиболее высокое соотношение иллита и смектита, что свидетельствует об интенсивном выветривании минеральной массы в результате современного солонцового процесса. Микропризнаки срединных горизонтов других разрезов позволяют говорить об унаследованных признаках осолонцевания в былые этапы эволюции каштановой почвы. Дополнительным аргументом былого солонцового этапа остепненного солонца и каштановой почвы является супердисперсное состояние смешаннослойной фазы. Супердисперсность ила является устойчивым признаком былого осолонцевания и может быть использована для оценки эволюционных трендов развития почв (Соколова, 2005). Изменение массы глинистого материала по профилям изученных почв комплекса определяется различной скоростью деградационных трансформаций по слюдам и хлориту через смешаннослойные фазы до смектита и иллита. 3. Нижняя часть текстурных горизонтов (современного и бывшего солонцовых) или подсолонцовых имеет одинаковые микропризнаки разрыхления за счет кристаллизации гипсовых кристаллов - что является показателем однотипности современных почвенных режимов по миграции и аккумуляции гипса.

Минералогическое родство почвообразующего материала (глубже 60 см) в изученных почвах проявляется по наличию в составе глинистых минералов: 1) смешаннослойных иллит-смектитов с крупными блоками смектитовых пакетов; 2) диоктаэдрического иллита; 3) каолинита совершенной формы; 4) хлорита с преобладанием магнезиально-железистых разновидностей. Только в шлифах была выявлена тонкая слоистость по пыли как в солонце на микроповышении, так и в бурой почве в Лисьей балки, свидетельствующих о литологической неоднородности.

Для почв солонцовых комплексов на бессточной Джаныбекской равнине характерны в составе ила обломки глин и морских раковин, кристаллооптические свойства которых позволяют говорить, что они являются фрагментами нижнехвалынских ШГ. Такие особенности состава и микростроения лессовых отложений как высокая микроагрегированность тонкодисперсного материала, гумусированность и высокий коэффициент криогенной контрастности (Лебедева и др., 2022) позволяют говорить о наличии признаков палеопочвы.

Заключение. В изученных почвах сочетаются разновозрастные почвенные и литологические признаки. В почвообразующем материале в нижних частях профилей почв выявлена тонкая микрослоистость отложений, связанная с климатическими фазами позднелейстоцено-голоценового седиментогенеза (морских и субаэральных этапов) и особенностями почвообразования на разных его этапах в голоцене.

Проведенные исследования позволяют заключить, что современные почвы изученного района можно рассматривать как педокомплексы с неглубоко погребенными палеопочвами. Для точных хронологических построений требуется датирование горизонтов почв и отложений ШГ, которые пока для этой территории не проводились. Сходство состава и структуры ШГ в профилях солонцов и бурой аридной почвы показывает, что источником фрагментов глин в изученных солонцах являются эродированные отложения нижнехвалынских ШГ из балок у оз. Эльтон, в том числе из Лисьей балки, расположенной в 20 км от стационара.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №21-74-20121.

Доскач А.Г. Природное районирование Прикаспийской полупыстыни. М.: Наука, 1979. 142 с.

Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов / Под ред. Брауна Г. М.: Мир, 1965. 599 с.

Лебедева М. П., Плотникова О. О., Чурилин Н. А., Романис Т. В., Шишков В. А. Влияние состава и свойств хвалынских отложений на эволюцию почв Волго-Уральского междуречья (по результатам минералогических и микроморфологических исследований) // Геоморфология 2022, том 53, № 5, с. 48–59. DOI: 10.31857/S0435428122050091

Роде А.А., Польский М.Н. Почвы Джаныбекского стационара, их морфологическое строение, механический и химический состав физические свойства. –Тр. Почв. Ин-та им. В.В. Докучаева. Т. 59М., 1961.

Сokolova Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. Тула, 2005. 336 с.

Поверхностные свойства и структура глинистого грунта при стимуляции хемолитотрофов

Л.М. Маннапова¹, О.А. Софинская²

Тип структуры глинистого грунта определяет его реакцию на нагрузку. Соотношение между стабилизирующими, коагулирующими и цементирующими взаимодействиями определяет характер преобладающих структурных связей. Агрегация и дезинтеграция почвенных частиц зависят от типа контакта между частицами. При гидратации грунта гидрофильные частицы самопроизвольно диспергируют, а гидрофобные могут агрегировать (Осипов, Соколов, 2013). На изменение типа структуры можно влиять технологически, вводя поверхностно-активные и инактивные вещества. Влияние ПАВ на прочность агрегатов грунта нелинейно зависит от их концентрации. При малых концентрациях наблюдается увеличение прочности вследствие пептизации частиц и увеличения числа контактов, а при больших - снижение прочности в результате блокировки контактов сцепления частиц (Горькова, 1975). Роль ПАВ в грунтах могут играть микробные биопленки, которые при очень небольшой массовой доле в твердой фазе стремятся занять наибольшую доступную поверхность.

Цель работы состояла в экспериментальной проверке долговременного влияния хемолитотрофного сообщества на поверхностные свойства и структуру глинистого грунта в различных модельных условиях. Объектом исследования был выбран довольно распространенный на осадочных породах элювиальный карбонатно-глинистый грунт, отобранный с глубины 1,5–2,5 м на водоразделе рек Волги и Свияги. Он образовался на коренных отложениях пестроцветных глин пермской системы. Основной минеральный состав грунта соответствовал монтмориллониту, кальциту и обломочной компоненте.

Грунт предварительно измельчали, просеивали через 0,25 мм, а затем выдерживали в экспериментальных установках замкнутой циркуляции фильтрата во влагонасыщенном состоянии при двух уровнях углекислого газа и стимулятора при температуре +12 °С. Варианты эксперимента были следующими: контроль при полном влагонасыщении грунта («К»), с добавлением среды R2 0.1% к весу грунта, стимулирующей олиготрофное микробное сообщество («З»), эти же два варианта, экспонирующиеся в атмосфере 16% CO₂ («КСO₂» и «ЗСО₂»), контроль и стимулированный варианты при капиллярном влагонасыщении грунта («К-КВ» и «З-КВ»,

¹ Казанский федер. ун-т, Казань, liaisan.mannapova@yandex.ru

² Казанский федер. ун-т, Казань, ushik2001@mail.ru

соответственно). Продолжительность опыта составила 60–180 суток (индексы «-2», «-5» и «-6» соответственно).

В эксперименте определяли гранулометрический (ГМС) и микроагрегатный состав (МАС) грунтов с помощью лазерной дифракции (LS 13 320 XR Beakmen Coulter, США). Перед началом определения ГМС грунтовую суспензию тщательно перемешивали и обрабатывали ультразвуком до момента постоянства оптической плотности суспензии в пучке света. Расчет индекса агрегированности производился согласно И. М. Горьковой (ИА). На основании соотношения полученных индексов для частиц менее 1 и менее 5 мкм сделан вывод о преобладающем типе структуры грунта (Горькова, 1975).

Поверхностные взаимодействия между частицами характеризовали методом прикрепленного пузырька с использованием методики измерения краевого угла смачивания (КУС) для образцов грунта (Галеев, Софинская, 2021) и плагина Contact Angle программы ImageJ, находящейся в открытом доступе. Об интенсивности микробной деятельности и преобладающем типе метаболизма судили по содержанию органического углерода («C_{орг}»), которое определялось дихроматным окислением (ГОСТ 26213-91 «Почвы. Методы определения органического вещества»). Карбонатность грунта («CO₃²⁻») определялась методом В.Е. Соколовича.

Результаты эксперимента показали заметное изменение таких свойств грунта, как КУС, содержание органического углерода и карбонатности в зависимости от условий экспозиции (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики грунта в эксперименте со стимуляцией хемолитотрофного сообщества микроорганизмов (расшифровка обозначений – в тексте)

Образец	КУС	ИА, 1 мкм / 5 мкм	Ip*	CO ₃ ²⁻ / C _{орг} , % к весу
Исходный	37	1.0 / 1.4	0.170	4.67 / 0.34
	[30; 51]			
К -2	38	1.0 / 1.2	0.180	4.21 / 0.47
	[30; 51]			
3 -2	39	1.5 / 1.3	0.170	5.10 / 0.58
	[29; 51]			
КСO2 -2	40	2.4 / 1.5	0.175	2.70 / 0.96
	[32; 67]			
ЗСО2 -2	43	- / 1.2	0.178	8.41 / 1.04
	[32; 74]			
К -6	51	1.0 / 2.0	0.118	5.22 / 0.54

Образец	КУС	ИА, 1 мкм / 5 мкм	Ip*	CO ₃ ²⁻ / C _{орг} , % к весу
	[41; 69]			
3 -6	55	47.0 / 2.3	0.103	5.15 / 0.52
	[36; 91]			
КСО2 -6	44	- / 2.2	0.150	5.12 / 0.59
	[37; 59]			
ЗСО2 -6	46	- / 2.6	0.162	6.75 / 0.82
	[37; 59]			
К-КВ -5	50	1.1 / 1.1		- / 0.26
	[38; 63]			
3-КВ -5	48	1.0 / 1.0		- / 0.26
	[38; 61]			
Оползневое тело	46			
	[37; 86]			

*число пластичности

По приведенным данным можно заключить, что стимуляция хемолитотрофного сообщества привела к образованию коагуляционно-кристаллизационного типа структуры грунта через 6 месяцев в условиях полного влагонасыщения. Это происходило на фоне развития хемолитоавтотрофного процесса, увеличения карбонатности и снижения гидрофильности частиц грунта. Устойчивость эффекта агрегации частиц была чувствительна к содержанию влаги и углекислого газа: неполное влагонасыщение не способствовало упрочнению структуры грунта, хотя и привело к снижению гидрофильности частиц. Таким образом, перспективными факторами управления структурой глинистых грунтов можно назвать время, влагонасыщение, содержание углекислого газа в порах, гидрофобизацию частиц, наличие хемолитоавтотрофов.

Галеев А.А., Софинская О.А. Пат. 2744463 РФ. № 2020123404. заявл. 15.07.20. опубл. 09.03.2021. Бюл. № 7.

Горькова И.М. Физико-химические исследования в дисперсных осадочных породах для строительства. Москва: Стройиздат. 1975. 151 с.

Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Москва: ГЕОС. 2013.

Глинистые минералы карстовых полостей Крымского полуострова

А.М. Седова¹, П.В. Оксиненко², Е.Ю. Акимова¹, А.В. Лавров³

Изучению состава глинистых минералов плиоцен-плейстоценового возраста Крымского полуострова посвящено большое множество работ (Тищенко, Касаткин, 2020), но все они описывают отложения, которые вскрыты на дневной поверхности. Долгое время крымские пещерные пестроцветы, считались остаточным продуктом выщелачивания окристаллизованных известняков (Дублянский, 1977), не имеющих генетической связи с поверхностными отложениями. Работы по изучению сходных осадков terra rossa в регионе Средиземного моря тоже не находили связи между разрезом на поверхности и отложениями в пещере (Iacoviello, Martini, 2013). А в обзорном исследовании В.А. Матреничева и Е.В. Климовой (2015) сделан вывод, что минеральный состав осадков глинистой фракции пещерных отложений в разных регионах практически идентичен (в том числе в Крымской пещере Каскадная), а кварц и смешанослойные образования иллит-сметит являются аутигенными продуктами зоны гипергенеза в условиях активной увлажненности и активной денудации. По данным Добровольского (1968), несмотря на видимое разнообразие пестроцветных отложений Крыма, между собой они имеют очень близкий химический состав глинистой составляющей. Формирование пестроцветов может быть связано с гипергенезом в континентальных условиях более древних морских отложений. В качестве источников гипергенеза рассматриваются морские глины сармата (Гриваков, Сиденко, 1990), железорудных отложений киммерия Керченско-Таманского бассейна (Авдусин, 1948), и альба-сеномана (Никишин и др., 2013).

Данная работа является первым системной, посвященной описанию пестроцветных отложений плиоцен-плейстоценового возраста из древних реликтовых карстовых полостей верхнего структурного этажа Крымских гор и сопоставлением их с различными одновозрастными отложениями из разрезов дневной поверхности. Главным опорным разрезом являются отложения пещеры Таврида (Оксиненко, Лавров, 2021). Исследования проводились в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex II с использованием излучения CoK α .

¹ ИИОЗ СПбГУ, Санкт-Петербург, a.sedova@spbu.ru

² Независимый исследователь, ООО «Арт-Добрыня», Симферополь

³ Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН, Москва

Среди изученного разнообразия образцов плиоцен-плейстоценового возраста по признаку минеральных ассоциаций можно выделить как минимум три группы: 1. иллит-серицит-смешаннослойно-каолинитовую; 2. смектит-иллит-каолинитовую; 2. иллит-каолинитовую.

Первая группа объединяет в себе переотложенные в субаэральных условиях и законсервированные в условиях пещер Таврида, Иель-коба, Сюндюрлю-коба, Летучих мышей и Погребенная *пойменных отложений*. Идентичные отложения обнаружены нами в стратотипном береговом разрезе Любимовки. Дифрактограммы глинистой фракции представлены иллитом-серицитом с примесью разбухающих тонкодисперсных слоев, в части образцов хорошо фиксируется разложение слюд по непрерывному фоновому рассеиванию между рефлексами 10 и 14 \AA на спектрах воздушно-сухих образцов, также определяется небольшая примесь каолинита. Наличие непрерывного фонового рассеяния говорит о неустойчивом присутствии обменных катионов, что характерно для новообразованных смектитов в результате аутигенного преобразования слюд.

Состав иллит-серицитов был установлен и подтвержден с помощью ЭДС. Смешаннослойные минералы представляют собой слюда-монтмориллониты с небольшой примесью монтмориллонита (в насыщенных образцах наблюдается смещённое размытое отражение $\sim 20\text{\AA}$), варьируют в разных образцах от 9,96 \AA в воздушно-сухом состоянии и 9,95 \AA после насыщения (первое базальное отражение меньше, чем у истинных слюд), до 10,05 \AA и 9,72 \AA соответственно.

Вторая группа представлена *флювиальными отложениями*, сформированные уже непосредственно в пещерных условиях (пещ. Змеиная и Таврида). Аналогичные отложения как потенциальная область сноса зафиксированы в технологической дорожной выборке недалеко от пещ. Таврида (335 м.н.у.м.) (сарматский возраст), техногенной выемке магистрального водовода вблизи Симферополя и в разрезе обн. Меловое. Дифрактограммы из глинистой фракции этих образцов характеризуются мономинеральным смектитом (уже не тонкодисперсным, как было описано в предыдущей группе), с подчиненным количеством иллит/мусковита, каолинита, в некоторых образцах возможна небольшая примесь монтмориллонит-иллитовой фазы. Мономинеральный смектит идентифицируются по d_{001} в промежутке от ~ 14 до 15\AA в воздушно-сухих образцах и по пикам в промежутке от 16,10 до 17,8 \AA в насыщенных этиленгликолем, а также по серии целочисленных отражений в воздушно-сухом состоянии. Сильные вариации значений обусловлены тем, что часть образцов находятся еще на начальной стадии формирования смектита, это характерно для образцов из пещер, в образцах же, отобранных из

обнажений значения близки к 14Å в воздушно-сухих образцах и 17Å в насыщенных. Это обусловлено тем, что первично мономинеральный смектит подвергался разрушению под действием почвенных процессов перед тем, как быть захороненным в карстовых полостях или же подвергался разрушению в условиях гипергенеза пещер. По данным ЭДС смектиты представлены диоктаэдрическими высокозарядными разновидностями (монтмориллонитом, нонтронитом и бейделитом).

Третья группа образцов представляет собой отложения *лёссовой* литофациальной ассоциации, отобранные в пещ. Мамут-коба (Главная гряда), а их аналог обнаружен в Любимовском береговом разрезе. Глинистая фракция на рентгенограммах характеризуется слюдами диоктаэдрического ряда, идентифицируется по отражению $d_{001}=10,0\text{Å}$ и целочисленной серии отражений: $d_{002}=5\text{Å}$, $d_{003}=3,33\text{Å}$ на рентгенограммах воздушно-сухого, насыщенного этиленгликолем и прокаленного при 550°C образцов. Интенсивность отражений первого порядка близка к интенсивности отражений второго и третьего, из чего можно сделать вывод, что слюды представлены иллит-мусковитом. Кроме того, в пробах присутствует хорошо окристаллизованный каолинит, имеющий четкий пик $7,13$ в одном и $7,11\text{Å}$ в другом образце, пропадающий при прокаливании проб.

Выводы. Таким образом, в древних реликтовых карстовых полостях Крымского п-ва сохранились субаэральные, флювиальные и лессовые отложения, которые способны дополнить общую картину стратиграфии региона.

Iacoviello, F., and Martini, I., 2013, Clay minerals in cave sediments and terra rossa soils in the Montagnola Senese karst massif (Italy): Geological Quarterly, v. 57, p. 527–536. <https://doi.org/10.7306/gq.1111>

Авдусин П.П. Грязевые вулканы Крымско Кавказской геологической провинции. Москва: Изд во АН СССР, 1948. 192 с.

Гриваков А.Г., Сиденко О.Г. (1990) О трепельных глинах Крыма // Геологический журнал. № 1. С. 128-131.

Добровольский В.В. Красноцветные образования Крыма и их палеогеографическое значение // Вестник Московского университета. №1. 1968. С. 46-50.

Дублянский В.Н. Карстовые пещеры и шахты горного Крыма Л.: Наука, 1977. - 184 с.

Матреничев В.А., Климова Е.В. Глинистые отложения пещер // Вестник СПбГУ. Сер. 7 Геология. География. Вып. 4. 2015. С. 64-81.

Никишин А.М., Хотылев А.О., Бычков А.Ю., Копаевич Л.Ф., Петров Е.И., Япаскурт В.О. в журнале Вестник Московского университета. Серия 4: Геология, издательство Изд-во Моск. ун-та (М.), № 2, с. 6-18

Оксиненко П.В., Лавров А.В. История формирования пещеры Таврида - памятника фауны позвоночных позднего виллафранка и ее палеонтологическое значение. // Вестник Московского университета. Серия 5. География. — 2021.— №1 — с.27-42

Тищенко А.И., Касаткин А.В. Минералы и минеральные комплексы Крыма. Издание 2-е, исправленное и дополненное. – Симферополь: Бизнес-Информ, 2020 – 468 с., цв. вкл. 96 с.

Гипергенный каолинит Южно-Татарского свода: структурно-морфологическая характеристика и генетические особенности

Е.Ю. Сидорова¹, Л.М. Ситдикова¹, Н.М. Хасанова¹

Южно-Татарский свод является одной из основных тектонических структур Волго-Уральской антеклизы, кристаллический фундамент которого до формирования девонских отложений осадочного чехла подвергался интенсивным процессам выветривания, что выражается в широком развитии кор выветривания на его поверхности (Лапинская, Журавлев, 1967; Ситдигов, 1968). На основе изучения материалов бурения поисковых, разведочных и глубоких скважин установлены различные типы коры выветривания по возрасту, морфологии, составу, степени сохранности и влияния вторичных изменений. Исходные породы фундамента представлены метаморфическими, реже магматическими и метасоматическими разностями, состав которых во многом определяет особенности профиля выветривания и развитие гипергенных новообразований, прежде всего, ассоциаций глинистых минералов.

Каолинит вместе с хлоритом, иллитом, иллит-сметитом являются основными в составе глинистой компоненты, процентное соотношение которых варьирует в зависимости от зоны профиля выветривания, при этом следует отметить, что чаще каолинит преобладает в составе ассоциаций глинистых минералов (Сидорова, Ситдикова, 2013). Так, для нижних зон профиля (дезинтеграции, цементации) отмечается более сложный набор глинистых минералов, содержание каолинита может меняться от 1–5 до 40–60%. С ростом степени гипергенного изменения пород фундамента, в верхних частях профиля (зоны гидратации-выщелачивания, окисления) каолинит становится главным минералом (до 95–100%) и соответственно его структурно-морфологические характеристики также будут изменяться.

В работе был применен комплекс методов, но для решения поставленной задачи наибольшее значение имеет рентгенодифракционный анализ с применением различных методик интеркаляции и подсчета индексов кристаллического совершенства, размера ОКР и др. параметров по рентгенограммам, а также метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Полученные данные показывают, что снизу-вверх по профилю выветривания происходит улучшение степени кристаллического совершенства каолинита, это отражается в росте значений индексов NI

¹ Институт геологии и нефтегазовых технологий К(П)ФУ, г. Казань, lena353@list.ru

(Hinckley, 1963) и AGFI (Aparicio, Galan, 1999), уменьшении ИК (Stoch, 1974). Скорость реакции при интеркаляции диметилсульфоксидом (ДМСО) и оценка отношения интенсивностей 11\AA и 7\AA рефлексов в интеркалированных препаратах (Шлыков, 2006) также зависит от степени «кристалличности» и морфологии изученных каолинитов. Выделяется зависимость, что наибольшей способностью к разбуханию при взаимодействии с ДМСО обладают каолиниты с меньшими значениями ОКР и низкой степенью кристаллического совершенства. Данные по спектрам ЭПР также подтверждают, что каолинит с наилучшими структурно-морфологическими параметрами будет характерен для верхних зон профиля выветривания. При этом оцениваются интенсивности центральной линии триплета широких линий в области $g \approx 4.3$ (сигнал В) и боковых линий сигнала А (узкие линии с $g \approx 2.0$) (Бортников и др., 2010).

Вариации структурных и морфологических особенностей каолинита во многом зависят от наличия в системе минералообразования различных компонентов (Котельников и др., 2006). В условиях отсутствия железа и магния при разложении лейкократовых минералов пород фундамента создается благоприятная среда для формирования низко-дефектного, более крупнокристаллического каолинита, соответственно мелкокристаллический тип развивается по темноцветным минералам в присутствии железа и магния через промежуточную фазу (по иллиту, иллит-сметтиту или др.) или напрямую.

Установлено (Сахаров, 2022), что большинство природных каолинитов обладает дефектной структурой и представляет собой физическую смесь в разных соотношениях двух типов каолинита с высокоупорядоченной (низко-дефектной) и низкоупорядоченной (высоко-дефектной) структурами. При этом доказана линейная зависимость индекса ИИ и содержания высокоупорядоченной фазы каолинита, что дает возможность установить содержание дефектных и бездефектных фаз в изучаемом образце. Методика Expert System (Plancon, Zacharie, 1990) также дает возможность определить количество фаз каолинита в образце и их соотношение, однако существенным ограничением этой методики является то, что изучаемая фракция не должна содержать примеси других глинистых минералов. На основе применения данных методик, результаты которых согласуются, все изученные каолиниты можно считать двухфазными комплексами, содержащими от 20 до 60–70% низко-дефектного (высокоупорядоченного) каолинита.

В целом, полученные данные позволяют говорить о том, что каолинит в большинстве изученных профилей является конечным продуктом выветривания и меняет свои структурно-морфологические характеристики

в сторону их совершенства вверх по профилю выветривания, что, в свою очередь, дает возможность использовать его как дополнительный критерий выделения различных зон профиля. Исключением являются случаи, когда кора выветривания подвергается воздействию более поздних наложенных процессов, формирующих инверсию профиля, тогда каолинит также становится индикатором данных процессов и обладает своими отличительными особенностями.

Бортников Н.С., Минеева Р.М., Савко А.Д., Новиков В.М., Крайнов А.В., Беркета А.Г., Сперанский А.В. История каолинита в коре выветривания и связанных с ней месторождениях глин по данным ЭПР. Доклады академии наук. 2010. Т. 433. №2. с. 227-230.

Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н., Кузьмин В.А. Морфолого-генетические разновидности каолинита в корах выветривания и осадочном чехле земной коры. Статья I. Механизм образования каолинита в корах выветривания различных петрохимических типов пород. Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 2006. №5. с. 18-24.

Лапинская Т.А., Журавлев Е.Г. Погребенная кора выветривания фундамента Волго-Уральской газонефтеносной провинции и ее геологическое значение. М.: Недра. 1967. 174 с.

Сахаров Б.А. Структурная и фазовая неоднородность природных каолинитов. Глины и глинистые минералы - 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium» и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ», посвященные 100-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. М.: ИГЕМ РАН, 2022. с. 20-24.

Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М. Ассоциации глинистых минералов древних кор выветривания – потенциальных коллекторских зон кристаллического фундамента Татарского свода. Георесурсы. 2013. №5(55). с. 3-7.

Ситдиков Б.С. Петрография и строение кристаллического фундамента Татарской АССР. Казань: Изд-во КГУ. 1968. 436 с.

Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС. 2006. 176 с.

Aparicio P., Galan E. Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements. Clays and Clay Minerals. 1999. vol. 47. p. 1227.

Hinckley D. Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina. Proceedings of the 11th International Conference on Clays and Clay Minerals. 1963. p. 229-235.

Plancon A., Zacharie C. An expert system for the structural characterization of kaolinites. Clay Minerals, 1990. vol. 25. p. 249-260.

Stoch L. Mineralogy of clays ("Clay Minerals"). Geological Publishers. 1974. p. 186-193.

Минералогические признаки аргиллизитовой формации на золоторудном проявлении Савельевское на Среднем Тимане

Ю. С. Симакова¹, М. Ю. Сокерин¹

При поиске и изучении близповерхностных золоторудных проявлений часто возникает проблема разделения руд гидротермального (гипогенного) происхождения и продуктов их гипергенного преобразования. Особенно остро этот вопрос встает при исследовании кор выветривания, развитых по первичным рудам аргиллизитовой формации. В этом случае идентификация аргиллизитового метасоматоза и определение его масштаба является ключевым вопросом при прогнозе коренного оруденения. Нередко валовый минеральный состав аргиллизитов и гидрослюдистых кор выветривания по ним практически одинаков. По данным многих исследователей (Андреева и др., 1982; Баранников и Азовскова, 2017; Стримжа, 2017) критерием отличия гипергенных и гипогенных образований могут служить особенности минерального состава пород, включая присутствие диккита и политипа мусковита 2M₁.

Ранее нами были обследованы глинистые золотосодержащие зоны тектонической дезинтеграции Савельевского проявления (Симакова и др., 2021; Сокерин и др., 2023), впервые выявленного на площади Среднекыввожской золотоносной россыпи, расположенной в центральной части Вымского блока Тиманского складчато-надвигового сооружения. Проявление локализовано в терригенных интенсивно дислоцированных породах лунвожской свиты верхнего рифея в области тектонического контакта кварцевых песчаников и серицит-хлорит-кварцевых алевросланцев.

В процессе обработки материала из зоны дезинтеграции появились сомнения в чисто гипергенной природе изучаемых пород. На основании ряда выявленных типоморфных признаков самородного золота, указывающих на его сингенетичность по отношению к вмещающим породам, и эндогенное происхождение возникло предположение об изначально гидротермальной природе вторичных изменений в породе. Были дополнительно отобраны и исследованы образцы глинистых пород из

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, yssimakova@rambler.ru

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, m_sokerin@mail.ru

зоны дезинтеграции и глинистого материала из трещин и многочисленных каверн во вмещающих рудное золото песчаниках и алевросланцах. Изученные образцы представляют собой ожелезненные пластичные глины светло-коричневого и серого цветов, выполняющие каверны выщелачивания и трещины катаклаза.

По данным рентгендифрактометрического анализа образцов глин преобладающими слоистыми силикатами в них являются каолинит и диоктаэдрическая слюда (мусковит), обладающие высокой степенью структурной упорядоченности (рис. 1 а). Насыщение ориентированных образцов глинистой фракции этиленгликолем не изменило дифракционную картину, т. е. разбухающие фазы в образцах отсутствуют. Мусковит хорошо окристаллизован и представлен высокоупорядоченным политипом $2M_1$ (рис. 1 г, д), его дифракционные рефлексy узки и интенсивны. Наличие диккита, также служащее критерием гидротермального породoобразования, достоверно подтвердить не удалось – его присутствие можно только предполагать по одному – двум слабым рефлексам.

Таким образом, присутствие в пробах высокоупорядоченной слюды политипа $2M_1$, наличие в них единичных знаков эндогенного самородного золота позволяет обосновать предположение о гипергенном преобразовании пород уже модифицированных в условиях гидротермально-метасоматических процессов, отвечающих низкотемпературной аргиллизитовой формации. Весьма вероятно, что золотая минерализация Савельевского проявления генетически связана с этой формацией, что значительно повышает перспективность этого района Среднего Тимана на коренное золото.

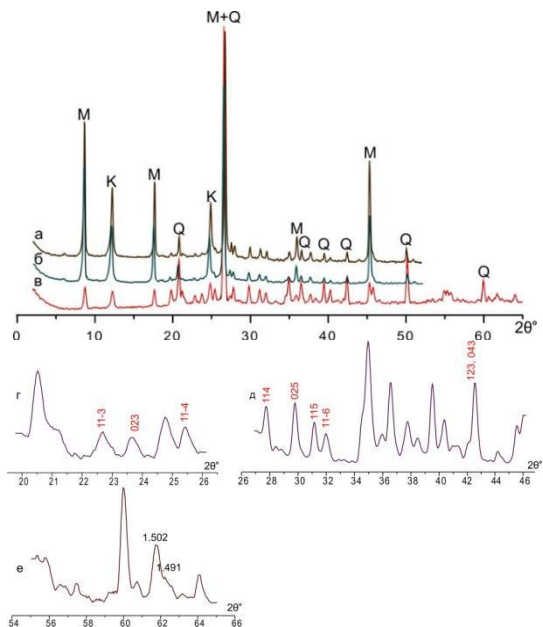


Рис. 1. Дифракционные профили глинистой составляющей пород: а - ориентированный воздушно-сухой образец, б - ориентированный образец, насыщенный этиленгликолем, в - неориентированный образец, г - область сканирования 20-26 и 27-46 \cdot 2 θ , д - область 060. Q - кварц, K - каолинит, М - слюда (мусковит). Вертикально - индексы небазальных отражений слюды 2М.

Андреева О.В., Головин В.А., Омеляненко Б.И. О минералогических критериях различия кор выветривания и гидротермальных аргиллизитов. Литология и полезные ископаемые, 1982. № 3. с. 31-38.

Баранников А. Г., Азовскова О. Б. Золотоносные объекты гипогенно-гипергенного типа на Урале. Конвергентность признаков ихотличия от рудоносных кор выветривания. Известия УГГУ. 2017. Вып. 2(46). С. 13-22. DOI 10.21440/2307-2091-2017-2-13-22

Симакова Ю.С., Сокерин М.Ю. Глинистые минералы зоны дезинтеграции в коренном плотике Среднекыввожской золотоносной россыпи. Материалы VII Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium" и V Российского Совещания по глинам и глинистым минералам. М.: ИГЕМ РАН, 2021. С. 187-188

Сокерин М. Ю., Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Пархачёва К. Г., Салдин В. А., Симакова Ю. С., Сокерина Н. В. Типоморфизм аутигенного золота рифейских песчаников Кыввожского золотороссыпного поля (Вольско-Вымская гряда, Средний Тиман). Записки РМО. 2023. Ч. CLII, № 1, С. 50—60. DOI: 10.31857/S0869605522060065, EDN: DGMLVT

Стримжа Т.П. Метасоматоз-кислород-аргиллизиты (на примере Горевского свинцово-цинкового месторождения, Енисейский край). Красноярск: СФУ. 2017, 160с.

Сорбция ^{137}Cs различными компонентами торфянисто-подзолисто-глеевой почвы

**И.И. Толпешта¹, А.С. Семенова¹, Ю.Г. Изосимова²,
А.В. Ржевская¹, П.И. Скрылева¹, И.Э. Власова¹,
А.Ю. Романчук¹, С.Н. Калмыков¹**

В условиях модельного эксперимента изучены закономерности сорбции ^{137}Cs горизонтами ELih, ELg, ELVcn и BDg торфянисто-подзолисто-глеевой почвы. Для оценки вклада и определения механизмов взаимодействия цезия с индивидуальными компонентами почвы, был использован прием последовательного удаления из почвы органического вещества (обработка почвы H_2O_2), несиликатных соединений железа (обработка NaDCB) и последовательного удаления органического вещества и несиликатных соединений железа ($\text{H}_2\text{O}_2^+ \text{NaDCB}$) перед проведением сорбционного эксперимента.

Установлено, что торфянисто-подзолисто-глеевые почвы эффективно сорбируют ^{137}Cs . Содержание частиц <1 мкм, наличие иллита и вермикулита и содержание органического вещества являются основными факторами, определяющими сорбцию Cs в исследованной почве. Количество сорбированного цезия и прочность его закрепления варьируют в разных почвенных горизонтах, различающихся по содержанию ила, минеральному составу илистой фракции и содержанию органического вещества.

В верхнем горизонте почвы ELih, содержащем 4.71 % Сорг., органическое вещество вносит существенный вклад в сорбцию почвой радиоцезия (рис.1). В нижележащих горизонтах почвы с небольшим содержанием Сорг., органическое вещество как сорбент Cs существенной роли не играет, но может блокировать самые селективные к Cs FES и таким образом влиять на закономерности сорбции. Основными минеральными компонентами почвы, на которых адсорбируется ^{137}Cs , являются иллиты и вермикулиты. Свободные от органического вещества поверхности этих минералов являются основными сорбентами для радиоцезия в горизонтах почвы ELVcn и BDg. В илистой фракции горизонтов ELih и ELg содержится больше высокозарядных силикатов с лабильной решеткой, по сравнению с нижними почвенными горизонтами ELVcn и BDg, поэтому в пересчете на единицу площади поверхности образцы ELih и ELg сорбируют больше радиоцезия по сравнению с образцами ELVcn и BDg, несмотря на то, что содержание частиц <1 мкм в них больше, чем в горизонтах ELih и ELg.

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

² МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, itolp@soil.msu.ru

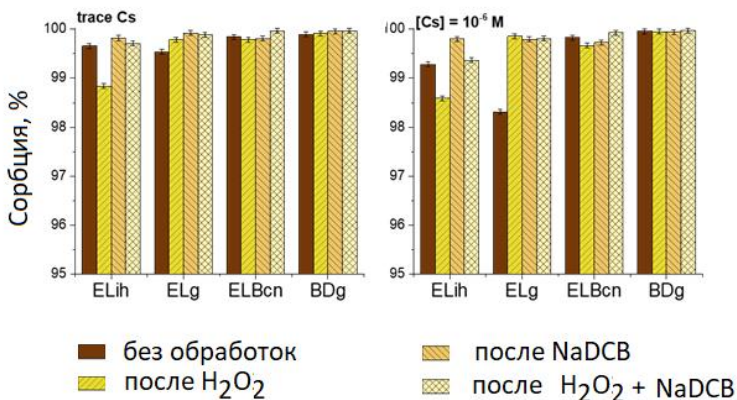


Рис. 1. Сорбция ¹³⁷Cs почвами до и после удаления из них органического вещества и несиликатных соединений железа

На прочность закрепления радиоцезия влияет тип сорбционного центра и время взаимодействия. Радиоцезий, сорбированный на функциональных группах органического вещества закрепляется менее прочно, по сравнению с Cs, закрепленным на FES иллитов и вермикулитов. За 1 месяц взаимодействия почвы с радиоцезием доля прочносвязанного с ¹³⁷Cs в разных почвенных горизонтах варьировала от 88 до 98 %. Увеличение периода инкубирования в условиях периодического увлажнения-высушивания до трех месяцев способствовало увеличению доли прочносвязанного радиоцезия.

В условиях проведенных экспериментов не было обнаружено зависимости количества сорбированного ¹³⁷Cs от содержания несиликатных соединений железа, а удаление несиликатных соединений железа из почвы не приводило к уменьшению сорбции радиоцезия. Полученные данные свидетельствуют о том, что на поверхности гидроксидов железа ¹³⁷Cs практически не закрепляется.

Исследование выполнено при поддержке Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды»

МАТЕРИАЛЫ
VI Российского Собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2023

СЕКЦИЯ С5: Глины и глинистые материалы в качестве
СОРБЕНТОВ И ИЗОЛИРУЮЩИХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ
УТИЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

Характер и интенсивность микробных процессов в связи с особенностями минерального и элементного состава глин

Е.С. Абрамова¹, А.В. Сафонов²

Инженерные барьеры безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глин, благодаря их антифильтрационным и сорбционным свойствам применяют для консервации радиационно-опасных объектов и захоронения отходов атомной промышленности в США, Франции, Швеции, а также в России. Для выбора оптимального материала для разных задач требуется проведение лабораторных испытаний с учетом различных факторов, одним из которых является микробиологический. Известно, что активация микробных процессов в глинистых материалах может приводить к изменению их структуры и свойств, и ее вероятность во многом зависит от наличия биофильных элементов в глине и окружающей среде.

Целью работы стала оценка интенсивности микробных процессов в связи с особенностями минерального и элементного состава глин для прогнозирования безопасности глинистых материалов в ИББ.

Для исследования было выбрано 5 бентонитовых глин (месторождения «10-й Хутор» (Республика Хакасия), месторождения Динозавровое (Казахстан), месторождения Катч (Индия), Зырянский бентонит (Курганская область). В серии лабораторных экспериментов проведен анализ состава микробного комплекса глин и его активности при стимулировании донорами электронов в аэробных и анаэробных условиях. На примере 5 бентонитовых глин установлена высокая прямая корреляция интенсивности микробных процессов с содержанием органического вещества, каолинита, калиевых полевых шпатов, и обратная корреляция с содержанием монтмориллонита.

¹ ИФХЭ РАН, Москва, gorchicta246@mail.ru

² ИФХЭ РАН, Москва, alexeysafonof@gmail.com

Лабораторное моделирование микробного преобразования глины с высоким содержанием монтмориллонита

Г.Д. Артемьев¹, И.Н. Волков¹, А.В. Сафонов¹

В инженерных барьерах безопасности на радиационно-опасных объектах важную роль играют глинистые материалы, по причине их антифильтрационных и иммобилизационных свойств. Важную роль в изменении глинистых минералов могут играть биологические процессы, которые могут изменять как химические и физические свойства глин, так и минеральный состав. Интенсивность протекания микробных процессов в глинистых материалах значительно зависит от их состава, в первую очередь от биофильных элементов (K, Na, Mg, Ca, Fe, Mn), способности к катионному обмену, а также от состава их минеральных ассоциаций.

Известно, что в процессах биогенного преобразования глин ключевую роль играет восстановительное выщелачивание железа (Zhang и др., 2007). Например, процесс формирования смектита из каолинита, происходит в богатом катионами (Fe, Mg, Na, Ca, K, NH₄) каолините, где микробное выщелачивание железа провоцирует дефицит положительного заряда слоя (Cuadros, 2017). Данный процесс может привести к разрушению решетки минералов и образованию аморфного кремнезема.

Целью данной работы была оценка изменения состава и свойств бентонитовой глины при активации их микробного комплекса с добавлением микробного сообщества подземной воды, отобранной в районе площадки «Енисейский» в Красноярском крае, где планируется пункт глубинного размещения радиоактивных отходов. Объектом исследования была бентонитовая глина месторождения «10 Хутор» (республика Хакасия), содержащая (масс.%): кварц – 12 монтмориллонит – 71, каолинит – 4, иллит – 1, калиевый полевой шпат – 4, плагиоклазы – 5, кальцит – 3.

В результате семилетнего эксперимента, по данным рентгенофазового анализа после активации микробного комплекса отмечено изменение межплоскостного расстояния монтмориллонита, что может являться свидетельством перехода этого минерала в другую форму и общее увеличение содержания рентгеноаморфной фазы, что, скорее всего, связано с частичным растворением глинистых минералов. В преобразованном образце массовая доля железа уменьшилась примерно на 30%, за счет его

¹ ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, artemyev56@gmail.com

микробного восстановления. Важно добавить, что в процессе экспериментов было зафиксировано визуальное потемнение образцов, связанное с образованием сульфидных фаз. Наличие новообразованных биогенных фаз в виде пиритов, кальцитов и фосфатов было подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ (проект №23-24-00381)

Cuadros, J. Clay minerals interaction with microorganisms: A review. ClayMinerals, 2017, 52(2), 235-261.

Zhang G., Dong H., Kim J. & Eberl D Microbial reduction of structural Fe³⁺ in nontronite by a thermophilic bacterium and its role in promoting the smectite to illite reaction. American Mineralogist, 2007, 92, 1411-1419.

Моделирование процессов в зоне контакта бентонитов с бетонами на основе портландцемента

**К.А. Болдырев¹, В.В. Крупская¹, И.А. Морозов²,
Е.А. Савельева¹**

Бентонитовые материалы в настоящее время рассматриваются в качестве основных материалов инженерных барьеров безопасности каскада мультибарьерной защиты пунктов изоляции радиоактивных отходов. Материалы на основе портландцемента также широко применяются в качестве инженерных барьеров безопасности, а контакт бентонитов с выщелатами бетонов может приводить к ускоренной деградации бентонитовых материалов, по этой причине прогнозирование процессов как в массиве этих материалов, так и на границе представляет актуальную задачу.

В работе излагаются результаты прогнозирования деградации материалов на основе бентонита в контакте с портландцементным бетоном, учитывающая процессы переноса, а также химические процессы переходов минеральных фаз и сорбции. Моделирование кинетики эволюции фаз бентонита проведено на основе экспериментального исследования изменения минерального состава бентонита при воздействии на протяжении 90 суток высокощелочного раствора (Morozov и др., 2022). Зависимость скорости реакции растворения составляющих фаз бентонита принималась соответствующей уравнению:

$$\text{Rate}_j = \left({}^j k_{25}^{H^+} e^{-\left[\frac{-E_a^{H^+}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} a_{H^+}^{j n_{H^+}} + {}^j k_{25}^{m} e^{-\left[\frac{-E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} + \right. \\ \left. + {}^j k_{25}^{OH^-} e^{-\left[\frac{-E_a^{OH^-}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right]} a_{OH^-}^{j n_{OH^-}} \right) S_j \cdot (1 - \text{ПАИ}_j / K_s j), \quad (1)$$

Здесь Rate_j (моль $\text{с}^{-1} \text{дм}^3$) – скорость растворения j -й твёрдой фазы, ПАИ_j произведение активности ионов j -й тв. фазы, $K_s j$ – константа растворимости j -й твёрдой фазы, k_{25}^i – константа скорости при 298.15 К (25°C), n_i – соответствует нейтральным условиям, H^+ – кислым, OH^- – щелочным условиям, $a_{H^+}^{n_{H^+}}$ – активность протона, $a_{OH^-}^{n_{OH^-}}$ – активность гидроксила, n_i – показатель степени, E_a – энергия активации, T – температура в К.

¹ ИБРАЭ РАН, Москва, kaboldyrev@ibrae.ac.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

Модель эволюции бетона учитывает стадию твердения цемента, на основе чего рассчитываются пористость и параметры водопроводимости бетона.

В качестве расчетного кода использовался PhreeqC 2.18 (Parkhurst и Appelo, 1999), применена база термодинамических данных Ilnl.dat.

Модель показывает на относительно малое преобразование бентонита в зоне контакта с бетоном, а также накопление кальцита в зоне контакта (рис.1), что находится в согласии с литературными данными.

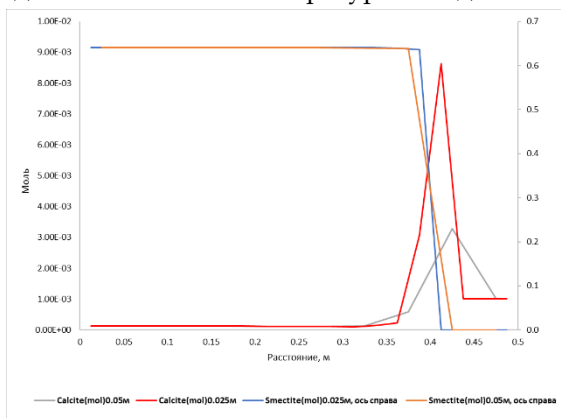


Рис. 1. Сравнение результатов моделирования распределения смектита и кальцита в колонке на границе раздела разных материалов с разным размером ячеек сетки

Разработанный подход к моделированию может быть применена как для прогнозирования эволюции свойств материалов на основе глин, так и для прогнозирования свойств бетонов, а также для создания и корректировки комплексной программы исследования материалов инженерных барьеров безопасности (Крупская и др., 2023).

Morozov I. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments //Applied Sciences. – 2022. – Т. 12. – №. 6. – С. 3074.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. "User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations." Water-resources investigations report 99.4259 (1999): 312.

Крупская В.В. и др. Обоснование выбора глинистых материалов для разработки инженерных барьеров безопасности при изоляции РАО в ПГЗРО на участке недр «Енисейский», // Радиоактивные отходы, 2023, № 2 (23) (в печати). DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-XX-XX.

Исследование процессов сорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} слоистыми двойными гидроксидами переменного состава

Э.О. Бутенко¹, А.Е. Капустин²

Водные бассейны, расположенные вблизи металлургических комбинатов, шахт, предприятий химической промышленности, коксохимических предприятий загрязнены токсичными веществами, в основном такими, как свинец и кадмий, значительно превышающих, предельно допустимые концентрации.

Загрязнение природных и сточных вод кадмием наносит непоправимый вред всей экосистеме. Элемент относится к кумулятивным ядам. Соединения кадмия в воде считаются высокотоксичными веществами. Им присвоен 2 класс опасности.

Ионы свинца крайне токсичны и имеют свойство накапливаться в организме, что при регулярном употреблении даже микроскопических доз способно вызывать тяжёлые отравления как в острой, так и в хронической формах.

Работа посвящена исследованию процессов сорбции свинца и кадмия на слоистых двойных гидроксидах переменного состава. Установлено оптимальное соотношение магния к алюминию для эффективного и избирательного поглощения свинца и кадмия из промышленных сточных вод.

Эффективными сорбентами для поглощения свинца и кадмия оказались слоистые двойные гидроксиды с соотношением $Mg/Al = 0,52$ моль/моль.

Слоистые двойные гидроксиды $[Mg_2Al(OH)_6]OH$ переменного состава были получены методом соосаждения. К раствору нитратов магния и алюминия, взятых в соответствующих соотношения прибавляли стехиометрическое количество основания. Увеличения кристалличности добивались выдерживанием осадка в маточном растворе при температуре $80\text{ }^{\circ}C$.

Адсорбционная способность полученных сорбентов исследовалась в реакции Cd^{2+} и Pb^{2+} со слоистыми двойными гидроксидами известного состава общей формулы $Mg_xAl_y(OH)_z$ различной степени изоморфного замещения. Исследовались кинетические параметры ионного обмена, фиксировалось содержание поглощенных Cd^{2+} и Pb^{2+} в водной фазе после сорбции.

Разработана методика синтеза слоистых двойных гидроксидов, эффективных сорбентов для удаления Cd^{2+} и Pb^{2+} из сточных вод.

В качестве сорбентов для селективного поглощения Cd^{2+} и Pb^{2+} из сточных вод целесообразно использовать слоистые двойные гидроксиды с соотношением $Mg/Al = 0,52$ моль/моль. Их сорбционная способность определяется строением внутреннего пространства и упорядоченностью

¹ ПХТУ, Москва, grinenkoeo@gmail.com.

² Miami University, Oxford, USA, kapustinlesha@gmail.com

параллельных слоев сорбента. Предварительные расчеты показывают, что стоимость сорбентов не превысит 100 \$ за тонну.

Термическая обработка слоистых двойных гидроксидов, содержащих поглощенные ионы Cd^{2+} и Pb^{2+} , приводит к образованию шпинелей, что обеспечивает отсутствие процесса десорбции при их захоронении в окружающую среду.

Компьютерное атомистическое моделирование слоистых гидроксидов как адсорбентов радионуклидов из водных растворов

**А.А. Глушак¹, Е.В. Тарарушкин¹, Г.С. Смирнов^{1,2},
А.Г. Калинин³**

Гидрокалюмит – двойной гидроксид кальция и алюминия, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – рассматривается в качестве эффективного адсорбента радиоактивных анионов (Nedyalkova et al., 2020). Его слоистая структура формируется искаженным октаэдрами $\text{Ca}(\text{OH})_6$ и $\text{Al}(\text{OH})_6$, а межслоевое пространство характеризуется высокоупорядоченным расположением анионов и молекул H_2O (Kalinichev et al., 2000).

В работе представлены результаты компьютерного атомистического моделирования хлорсодержащего и йодсодержащего гидрокалюмита как адсорбента для радионуклидов ^{36}Cl , ^{129}I , ^{137}Cs . Изучены как свойства самих кристаллов, так и взаимодействие водных растворов CsCl и CsI с их поверхностью.

Структурные и динамические параметры обеих систем моделировались с помощью метода классической молекулярной динамики с использованием новой модификации силового поля ClayFF (Cygan et al., 2021). Показана более сильная адсорбция анионов Cl^- , по сравнению с I^- , на поверхности гидрокалюмита, что можно объяснить разницей в ионных радиусах анионов, которые составляют 175 пм для хлора против 198 пм для йода. С помощью метадинамических расчетов изучены энергетические барьеры адсорбции и наиболее вероятные положения анионов на поверхности. В согласии с предыдущими работами (Kalinichev et al., 2002; Глушак и др., 2022), можно оценить, что диффузионная подвижность анионов Cl^- и I^- на поверхности гидрокалюмита уменьшается примерно на порядок, что ещё раз подтверждает, способность материала значительно задерживать миграцию радиоактивных анионов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2022-2023 годах. Расчеты выполнялись на высокопроизводительном вычислительном кластере ВШЭ "сHARISMa".

¹ НИУ ВШЭ, Москва, aaglushak@edu.hse.ru

² ОИВТ РАН, Москва

³ Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – IMT Atlantique, Nantes Universite, CNRS/IN2P3), Нант, Франция

Nedyalkova L., Lothenbach B., Geng G., Mader U., Tits J. Uptake of iodide by calcium aluminate phases (AFm phases). *Applied Geochemistry*. 2020. 116, 104559.

Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J., Cygan R.T. Molecular modeling of the structure and dynamics of the interlayer and surface species of mixed-metal layered hydroxides: Chloride and water in hydrocalumite (Friedel's salt). *American Mineralogist*, 2000. 85. 1046-1052

Cygan R.T., Greathouse J.A., Kalinichev A.G. Advances in Clayff Molecular Simulation of Layered and Nanoporous Materials and Their Aqueous Interfaces. *Journal of Physical Chemistry C*. 2021. 125. 17573-17589.

Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J. Molecular Dynamics Modeling of Chloride Binding to the Surfaces of Calcium Hydroxide, Hydrated Calcium Aluminate, and Calcium Silicate Phases. *Chemistry of Materials*. 2002. 14. 3539-3549.

Глушак А.А., Тарарушкин Е.В., Калиничев А.Г. Атомистическое компьютерное моделирование гидрокалюмита как адсорбента радиоактивных анионов из водных растворов. *Журнал физической химии*. 2022. 96 (4). с. 535-537.

Изменение микробной активности и численности в бентонитах месторождений 10-й Хутор, Таганское и Зырянское различных степеней уплотнения после инкубации при 60 °С

**А.В. Закусина¹, В.С. Чепцов², Ю.Г. Изосимова³,
Л.А. Поздняков⁴, С.В. Закусин⁵, И.И. Толпешта⁶**

Бентониты (глины с высоким содержанием монтмориллонита) имеют хорошие сорбционные и гидроизолирующие свойства, поэтому они рассматриваются в качестве перспективных изоляционных материалов для захоронения радиоактивных отходов (РАО). В России в данный момент на территории Красноярского края планируется создание пункта глубинного захоронения РАО (Сафонов и Болдырев, 2019; Krupskaya et al., 2020), в котором в качестве бентонитовых барьеров в том числе берутся во внимание бентониты месторождений 10-й Хутор (Республика Хакасия), Таганское (Казахстан) и Зырянское (Курганская область). При этом необходимо подробное изучение изменения их свойств, химического, минералогического состава и других показателей, происходящих при захоронении для понимания того, бентониты каких месторождений лучше использовать и как уменьшить влияние того или иного фактора. Одним из факторов, сильно влияющим на свойства бентонитов, является микробная активность. Именно поэтому обязательным пунктом исследований является изучение численности, активности микроорганизмов, а также состава микробных сообществ данных глин.

Образцы глин месторождений 10-й Хутор, Таганское и Зырянское, увлажненные раствором НКМ-7 (моделирующим воду в предполагаемом месте захоронения) были спрессованы в пресс-форме до плотностей 1.2, 1.45 и 1.7 г/см³. Затем были помещены в шприцы, соединенные с помощью иглы с пенициллиновыми флаконами и установлены в штатив. Штатив размещался в термостат на 60 °С. Инкубация образцов с добавлением глюкозы проходила в течение 1 месяца, без добавления – 3 месяца. При этом каждый месяц проводился отбор газовой фазы для оценки активности микроорганизмов. Для исследования изменений микробной активности и численности были использованы такие методы, как газовая хроматография и метод посева на плотную питательную среду соответственно. Кроме этого,

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, a.zakusina@gmail.com;

² МГУ им. М.В. Ломоносова, ИКИ РАН, Москва, cheptcov.vladimir@gmail.com;

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, izosimova.julya@yandex.ru;

⁴ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, apl-223@mail.ru;

⁵ ИГЕМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, zakusinsergey@gmail.com;

⁶ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, itolp@soil.msu.ru;

была также произведена оценка изменений минералогического состава и порового пространства бентонитов методами рентгеноструктурного анализа и компьютерной микротомографии.

В ходе эксперимента были получены данные, свидетельствующие об уменьшении микробной активности при увеличении плотности образцов и при увеличении времени инкубации. При этом наибольшая микробная активность наблюдалась в образце бентонита месторождения 10-й Хутор, а наименьшая – в образце месторождения Таганское. После эксперимента также наблюдалось снижение численности микроорганизмов во всех образцах. При инкубации выявлено увеличение порового пространства в уплотненных образцах, что, скорее всего, связано с микробной деятельностью. Таким образом, можно отметить негативное влияния таких факторов, как увеличение плотности и времени инкубации при 60 °С на численность и активность микроорганизмов в бентонитах.

Сафонов А. В., Болдырев К. А. Исследование биогенных процессов в ПИЛ ПГЗРО в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2019. №. 2. С. 92-100.

Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Lekhov V. A., Dorzhieva O. V., Belousov P. E., Tyupina E. A. Buffer Properties of Bentonite Barrier Systems for Radioactive Waste Isolation in Geological Repository in the Nizhnekanskiy Massif. *Radioactive Waste*, 2020, no. 1(10), pp. 35—55. (In Russian). DOI: 10.25283/2587-9707-2020-1-35-55

Формирование геохимического барьера в донных отложениях

Д.А.Зеленина¹, Г.Д.Артемьев², Н.М.Попова³, А.В. Сафонов⁴

Одной из глобальных проблем современности является загрязнение водных экосистем вследствие деятельности, химических, радиохимических, сельскохозяйственных и др. предприятий. Особенную роль в загрязнении водных экосистем играют предприятия атомной промышленности, например ПО Маяк, длительное время сливающий радиоактивные отходы в реку Течу (Mokrov et al, 2000), озеро Карачай (Мокров и др, 1997). На большинстве радиохимических предприятий существуют искусственные водоемы-хранилища радиоактивных отходов, которые в настоящее время не обеспечивают необходимого уровня радиозэкологической безопасности и подлежат консервации. Как для естественных, так и для искусственных водоемов, основную опасность представляют процессы ветропереноса и перелива водной фазы, поэтому иммобилизация радионуклидов в донных отложениях является важным фактором, снижающим их техногенный риск. Интенсивно развивающиеся организмы (высшие растения, зеленые водоросли, цианобактерии) способны аккумулировать радионуклиды, способствуя их накоплению в донных отложениях, где, за счет хемотрофной микрофлоры, способствующей формированию восстановительных условий и аутигенных сульфидно-железистых минералов, происходит их надежная иммобилизация. Интенсификация этих процессов в водной фазе и донных отложениях дополнительными стимуляторами роста (источники фосфора и азота) может ускорить процесс очистки загрязненных водоемов от актинидов, технеция, частично стронция, однако, по отношению к цезию он малоэффективен. В этом случае для создания комплексного биогеохимического барьера в донных отложениях может быть использована бентонитовая глина, способная эффективно иммобилизовать цезий и, кроме того, являющаяся источником микроэлементов для микроорганизмов в донных отложениях.

Целью работы являлась оценка возможности создания комплексного биогеохимического барьера в донных отложениях водоемов с радионуклидным загрязнением с использованием источников фосфора, азота и бентонитовой глины. В качестве модельного объекта были использованы пробы из реки Упа Тульской области, подверженной радиоактивному загрязнению при аварии на ЧАЭС.

В серии лабораторных экспериментов с использованием речной воды установлено, что добавление минеральных растворов (сульфата натрия и аммофоса), содержащих соединения азота и фосфора через 8 дней, привело к развитию планктонной фототрофной биомассы в составе которой доминировали цианобактерии рода *Planktothrix* и переходу урана, плутония и стронция в осадок. В донных отложениях произошло развитие сульфатвосстанавливающих бактерий (*Desulfobacterota*,

¹ ИФХЭ РАН, Москва, zelenina_darya_sobileva@mail.ru

² ИФХЭ РАН, Москва, artemyev56@gmail.com

³ ИФХЭ РАН, Москва, nm.popova.ipce.ras@gmail.com

⁴ ИФХЭ РАН, Москва, alexeysafonof@gmail.com

Desulfotomaculum, Desulfosporomusa, Desulfosporosinus, Thermodesulfobium, Thiomonas, Thiobacillus, Sulfuritalea, Pseudomonas) приводящих к восстановлению сульфата и образованию сульфидных железистых осадков (пирита, вюрцита и гидротроиллита и др). Удаление цезия происходило только после добавления в водную фазу суспензии бентонитовой глины месторождения 10 Хутор. Кроме того, в экспериментах с добавлением глины, наблюдалось более интенсивное формирование биогеохимического барьера (образование аутигенных сульфидно-железистых фаз). С использованием методов термодинамического моделирования с помощью расчетного кода PHREEQC 2.18 была подтверждена возможность создания биогеохимического барьера в донных отложениях и проведена оценка его стабильности.

Таким образом добавление глины способствует формированию комплексного биогеохимического барьера в донных отложениях для актинидов, стронция, технеция и цезия. Использование подобных подходов является перспективным для консервации и окончательной ремедиации водоёмов-хранилищ РАО и прудов со значительным уровнем радиоактивного загрязнения, например, водоёмов Теченского каскада.

Mokrov Y., Glagolenko Y., Napier B. Reconstruction of radionuclide contamination of the Techa river caused by liquid waste discharge from radiochemical production at the Mayak production association. Health physics. 2000. Vol. 79. № 1. P. 15-23. DOI: 10.1097/00004032-200007000-00006

Мокров К. Ю., Мокров Ю. Г. Изучение загрязнения атмосферы вблизи водоёма Карачай в результате ветрового уноса водного аэрозоля с его поверхности. Вопросы радиационной безопасности. 2017. №. 1. С. 67.

Мониторинг состояния инженерных барьеров безопасности методом наземного лазерного сканирования

О.А. Ильина¹, Ин. И. Линге¹

В рамках исследования авторы ставят цель проанализировать практическую область мониторинга состояния пунктов хранения радиоактивных отходов (ПХ РАО) и оценить применимость современных цифровых методов идентификации и моделирования деформаций и дефектов инженерных барьеров безопасности (ИББ).

Развитие технологий информационного моделирования (ТИМ) широко затрагивает заключительную стадию жизненного цикла (ЗСЖЦ) объектов использования атомной энергии. Цифровые информационные модели (ЦИМ) применяются при подготовке и реализации проектов

¹ ИБРАЭ РАН, Москва, ilina@ibrae.ac.ru

вывода из эксплуатации (ВЭ) различных типов объектов: блоков и площадок АЭС, комплексов зданий и сооружений ядерного топливного цикла, отдельных исследовательских ядерных установок, пунктов хранения РАО. Применение ЦИМ нацелено на решение следующих задач: (i) сохранения совокупности ретроспективных и текущих данных об объекте, проекте ВЭ и исполнении проекта ВЭ для обеспечения качества и эффективности проектно-ориентированной деятельности на ЗСЖЦ; (ii) подготовки исходных цифровых данных для ВЭ на основе реинжиниринга объекта, включая данные комплексного инженерно-радиационного обследования (КИРО), стоимость и состав работ по программе ВЭ, имитационную модель сноса и демонтажа; (iii) моделирования различных сценариев ВЭ и образования РАО (Иванов и Линге, 2022).

Положительный опыт применения ЦИМ для задач ВЭ может быть использован для мониторинга целостности ИББ ПХ РАО на ЗСЖЦ. Цель исследования рассмотрена в двух аспектах: (1) развитие методов мониторинга ПХ РАО за счет применения метода наземного лазерного сканирования (НЛС) и (2) обработка, сохранение и интерпретация результатов мониторинга в ЦИМ ПХ РАО с применением методологии инженерии знаний о процессах деградации барьерных материалов и их влияния на работоспособность ИББ (Kügler P. et al., 2023). К рассматриваемым ПХ РАО будем относить: (1) исторические грунтовые могильники, (2) закрытые ПДХ РАО или ПУГР с реализацией варианта захоронения на месте, закрытые (т.е. законсервированные) бассейны-хранилища, (3) водоемы-хранилища.

Метод НЛС применим для контроля деформаций ИББ «покрывающий экран», «инженерные конструкции», «дренажные системы». Покрывающий экран обычно представляет собой многослойное покрытие, включающее слой уплотненной глины в сочетании с различными минеральными и геосинтетическими слоями и необходим для ограничения проникновения влаги в «тело захоронения» и предотвращение возможного выброса газообразных РАО в атмосферу. При контроле состояния покрывающего экрана должны оцениваться его целостность, работоспособность, оседание, состояние склонов и растительного покрова (РБ-111-16).

Природная глина слабо подвержена воздействию внешних факторов окружающей среды, однако для глиняных барьеров ПХ РАО необходимо принять во внимание возможное воздействие высокой температуры, механической и химической нагрузки (Gates et al., 2009). В отсутствие действия этих факторов одной из основных причин выхода из строя глиняного экрана является растрескивание при неравномерных просадках объекта (вызванное недостаточной толщиной подстилающего и покрывающего экранов, уменьшением объемов РАО, карстовыми и др. процессами), что приводит к образованию трещин и резкому увеличению проницаемости (Mukunoki et al., 2014). К другим причинам снижения работоспособности покрывающего экрана можно отнести деградацию при высыхании и биологические помехи. Деревья и животные способны привести к потере барьерами безопасности своих свойств, например, из-за разрастания корнями покрывающего экрана (Савкин и др., 2018).

Все дефекты и деформации ИББ могут быть разделены на основные группы: (1) изменение профиля поверхности: локальные или общие объемные изменения (поднятия или провалы), (2) изменения структуры поверхности: проявления новых, не типичных сред (например луж), оголение дренажных слоев покрывающего экрана, (3) изменение состава объектов, например, изменение геометрии расположения существующих объектов или проявление новых (например, деревьев).

С помощью НЛС может быть выявлено проявление перечисленных дефектов и деформаций и скорость их развития, также они могут быть однозначно измерены и представлены в цифровых данных. Метод НЛС заключается в проведении съемки объекта с помощью лидара (lidar). Результатом НЛС является облако точек (point cloud), включающее панорамные фотоснимки объекта. В зарубежных работах метод НЛС применяется и исследуется для геотехнического мониторинга инженерных сооружений (Lenda et al., 2016) и конструкций (Xu et al., 2018), включая мониторинг трещин (Stalowska et al., 2022; Oytun & Atasoy, 2022), мониторинга карьеров на площадках АЭС (Leea & Choib, 2019), деформаций ледников и обвалов естественных природных объектов (Barnhart & Crosby, 2018).

Преимуществами метода НЛС являются: (i) мобильность и сжатые сроки выполнения съемки, (ii) независимость от состояния вспомогательной инфраструктуры (датчиков, пунктов наблюдения или автоматизированных систем контроля, присутствия человека), (iii) цифровая форма представления результатов. Среди ограничений – необходимость обработки и непосредственно съемка геодезических координат при полевом сканировании с целью приведения моделей облаков точек различных эпох наблюдения к единой системе координат.

Задача идентификации дефектов по облаку точек НЛС может решаться различными подходами в обработке цифровых данных: распознавание объектов по фотографическим данным, анализ цифровых моделей поверхности (mesh-поверхность) за различные эпохи наблюдений средствами полуавтоматизированной обработки, статистическими методами анализа облаков точек или распознаванием образов объектов по точкам (например, объекта «труба», «стена», «трещина») и др.

Исследование не ставит задачей определить или обосновать единственный метод как наиболее точный или автоматический для всех типов деформаций и дефектов, но сформировать библиотеку цифровых данных по их видам и методам обработки. Таким образом, каждый дефект может быть представлен в виде цифровых данных – элемента ЦИМ. Тогда в терминах информационного моделирования такой элемент «деформация» (а) содержит геометрическое и атрибутивное представления и (б) может быть описан в универсальном формате IFC для последующего использования.

В ИБРАЭ РАН нарабатан практический опыт проведения НЛС и формирования ЦИМ. В период 2023-2024 гг. планируется осуществить НЛС второй эпохи по нескольким типам объектов: закрытым ПДХ РАО, ПУГР, бассейнам-хранилищам. В результате будет получен большой объем первичных данных НЛС для тестирования и апробирования методов идентификации и распознавания каждого признака дефектов и

деформаций по фотоизображениям и облакам точек. Далее будут установлены критерии оценки получаемых результатов анализа как допустимые, опасные и критические (требующие мероприятий по ремонту и восстановлению), а также методики прогнозирования срока службы ИББ.

Barnhart T. B., Crosby B. T. Comparing two methods of surface change detection on an evolving thermokarst using high-temporal-frequency terrestrial laser scanning, Selawik River, Alaska //Remote Sensing. – 2013. – Т. 5. – №. 6. – С. 2813-2837.

Gates W. P., Bouazza A., Churchman G. J. Bentonite clay keeps pollutants at bay //Elements. – 2009. – Т. 5. – №. 2. – С. 105-110.

Kügler P. et al. The evolution of knowledge-based engineering from a design research perspective: Literature review 2012–2021 //Advanced Engineering Informatics. – 2023. – Т. 55. – С. 101892. Kügler P., Dworschak F., Schleich B., Wartzack S., The evolution of knowledge-based engineering from a design research perspective: Literature review 2012–2021, Advanced Engineering Informatics, 55, 01.2023 г, 101892;

Lee Y., Choi W. H., Kim S. C. Slope monitoring system for nuclear power plants //Nuclear Engineering and Design. – 2019. – Т. 347. – С. 86-94.

Lenda G. et al. Laser scanning in engineering surveying: methods of measurement and modeling of structures //Reports on Geodesy and Geoinformatics. – 2016. – Т. 100. – С. 109-130.

Mukunoki T. et al. Study of cracking process of clay cap barrier in landfill using X-ray CT //Applied clay science. – 2014. – Т. 101. – P. 558-566.

Oytun M., Atasoy G. Effect of Terrestrial Laser Scanning (TLS) parameters on the accuracy of crack measurement in building materials //Automation in Construction. – 2022. – Т. 144. – С. 104590.

Stałowska P., Suchocki C., Rutkowska M. Crack detection in building walls based on geometric and radiometric point cloud information //Automation in Construction. – 2022. – Т. 134. – С. 104065.

Xu X. et al. TLS-based composite structure deformation analysis validated with laser tracker //Composite Structures. – 2018. – Т. 202. – С. 60-65.

Иванов А. Ю., Линге Ин. И. К вопросам цифровизации при обращении с радиоактивными отходами // Радиоактивные отходы. 2022. № 4 (21). С. 39—47. DOI: 10 25283/2587-9707-2022-4-39-47.

Руководство по безопасности при использовании атомной энергии «Обеспечение безопасности при закрытии пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов» (РБ-111-16). Утверждено приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 24.08.2016 г. № 352.

Савкин М. Н., Ведерникова М. В., Панченко С. В. Взаимное влияние объектов живой природы и пунктов захоронения радиоактивных отходов: экологическая и техническая безопасность // Радиоактивные отходы. — 2018. — No 3 (4). — С. 30—38

Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов

**А.В. Кадакина¹, А.С. Семенкова¹, И.Р. Тонян¹,
А.Ю. Романчук¹**

Активное развитие атомной энергетики во второй половине XX века привело к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО). Наибольшую опасность представляют высоко- и среднеактивные отходы, поскольку они содержат долгоживущие радионуклиды. Для их надежной изоляции разработана концепция глубинного захоронения РАО, включающая создание многобарьерных защитных систем. Одним из компонентов таких барьеров безопасности служат природные глины ввиду их высоких сорбционных и противомиграционных свойств. Кроме того, распад радионуклидов может происходить с высоким тепловыделением и приводить к повышению температуры глины, контактирующей с контейнерами с РАО, вплоть до 80 °С (Kautenburger, Brix and Hein, 2019). Целью данной работы является определение влияния повышения температуры на сорбцию U(VI) на глинах – кандидатах компонентов инженерных барьеров в разрабатываемом пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в Нижнекамском массиве.

Уран – один из основных компонентов РАО. В окислительных условиях наиболее стабильной его формой является U(VI), который при нейтральных и щелочных pH склонен к комплексообразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высококомпильным. Для оценки пригодности различных глин при создании ПГЗРО необходимо исследование механизмов взаимодействия компонентов РАО, в частности U(VI), с барьерными материалами в широком диапазоне условий, в том числе при повышенных температурах.

В работе были проведены сорбционные эксперименты на глинах месторождений Кантатское, Таганское и 10-й Хутор при температурах 25 и 75 °С в широком диапазоне значений pH и при варьировании состава раствора. Исследование кинетики сорбции показало, что взаимодействие U(VI) на всех исследуемых образцах практически не меняется в течение двух месяцев и достигает равновесия за 10 дней. Наблюдаемое уменьшение сорбции при pH > 7 коррелирует с образованием в растворе устойчивых карбонатных комплексов уранила и тройных комплексов Ca-UO₂-CO₃.

Выявлено, что при повышении температуры сорбция U(VI) на глинах всех месторождений подчиняется схожим закономерностям. При pH < 7 сорбция U(VI) практически не зависит от температуры. Увеличение сорбции U(VI) с ростом температуры при pH > 7 на всех глинах обусловлено одновременным протеканием эндотермического процесса сорбции, а также экзотермических процессов растворения CO₂ и образования водных карбонатных комплексов уранила и уран-кальций-карбонатных комплексов (Estes and Powell, 2021; Ribet et al., 2023).

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail: alyonakad50@gmail.com

Показано, что наиболее высокая сорбция U(VI) при pH > 7 достигается на глине Кантатского месторождения, что может быть обусловлено содержанием анатаза (TiO₂) в образце (Payne et al., 2004). Для подтверждения данного предположения был проведен эксперимент по сорбции U(VI) на чистом анатазе с соотношением т/ж, близким к содержанию минерала в исходной глине.

Исследование десорбции U(VI) на исследуемых глинах при 25 и 75 °C показало, что в присутствии карбонат-анионов при pH 9 со всех образцов десорбируется значительное количество U(VI), однако при 75 °C доля оставшегося сорбированным урана выше, чем при 25 °C.

Работа выполнена в рамках договора №56-НИР-ВНБ-2022-23.

Estes, S. L. and Powell, B. A. (2021) 'Response to comment on "enthalpy of uranium adsorption onto hematite"', *Environmental Science and Technology*, 55(5), pp. 3444–3446. doi: 10.1021/acs.est.0c08781.

Kautenburger, R., Brix, K. and Hein, C. (2019) 'Insights into the retention behaviour of europium(III) and uranium(VI) onto Opalinus Clay influenced by pore water composition, temperature, pH and organic compounds', *Applied Geochemistry*, 109(December 2018), p. 104404. doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104404.

Payne, T. E. et al. (2004) 'Surface complexation model of uranium sorption on Georgia kaolinite', *Applied Clay Science*, 26(1-4 SPEC. ISS.), pp. 151–162. doi: 10.1016/j.clay.2003.08.013.

Ribet, S. et al. (2023) 'Temperature effect of U(VI) retention on the Callovo-Oxfordian clay rock', *Applied Clay Science*, 238(February). doi: 10.1016/j.clay.2023.106925.

Особенности лабораторного определения коэффициента фильтрации глинистых материалов

Р.А. Камышева¹, В.А. Лехов¹

Из-за своих высоких противодиффузионных и противомиграционных свойств материалы на основе глинистых минералов рассматриваются в качестве перспективных для создания инженерных барьеров при захоронении радиоактивных отходов (Ильина и др., 2019). Важным этапом в обосновании долговременной безопасности создаваемых пунктов захоронения является достоверная параметризация моделей ближней зоны, которая включает в себя лабораторное определение коэффициента фильтрации барьерных материалов.

Экспериментальное определение значений коэффициентов фильтрации сопряжено с рядом практических трудностей: испытание образцов глинистых материалов при реальных гидравлических градиентах, характерных для условий потенциальной эксплуатации инженерного барьера, влечет за собой большие временные и трудовые затраты. Проведение экспериментов с большими гидравлическими градиентами, распространенное на практике, можно рассматривать как вариант развития наихудшего сценария.

Фильтрационные эксперименты в рамках данной работы выполнялись в стационарном режиме и основывались непосредственно на пропускании раствора через предварительно насыщенный образец при заданных постоянных гидравлических градиентах и измерении объема профильтровавшейся жидкости во времени. Количество создаваемых гидравлических градиентов при каждом испытании составляло не менее трех. Полученная экспериментально зависимость скоростей фильтрации от значений градиентов далее линейно аппроксимировалась, коэффициент фильтрации принимался равным угловому члену уравнения аппроксимирующей функции.

В ряде случаев наблюдалось существенное снижение диффузионных свойств образцов во время эксперимента, выражающееся в нелинейной зависимости скорости от градиента. Так, для серии испытаний образцов с плотностями скелетов 1400–1600 кг/м³ зафиксировано снижение «кажущегося» коэффициента фильтрации, то есть определенного на каждой из ступеней создаваемого градиента давления отношения средней скорости фильтрации к значению этого градиента. Значения «кажущегося» коэффициента фильтрации снизились во время эксперимента в 2,7 раз (от 1.5·10⁻⁸м/сут до 5.5·10⁻⁹м/сут). Одной из особенностей глинистых минералов является их способность к набуханию, то есть увеличению своего объема и

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва

развитию давления набухания при гидратации в процессе взаимодействия с водными растворами. Степень насыщения для набухающих грунтов контролируется величиной создаваемого образцом давления набухания, определяемого с помощью показаний тензOMETрического датчика, установленного в корпусе фильтрационной ячейки. Предполагается, что при стабилизации давления набухания образец полностью насыщен и готов к фильтрационному эксперименту. Однако в ряде исследований описан двойной максимум давления набухания при насыщении, который объясняется быстрым набуханием агрегатов (первый максимум), после которого следует деформация и частичный распад агрегатов с сопутствующим коллапсом межагрегатных пор (минимум после первого максимума), а также окончательное набухание уже реорганизованных и частично уменьшившихся агрегатов (второй максимум) (Ye et al., 2015; Мелешин, 2020). Таким образом, измерение давления набухания при фильтрационных экспериментах и учет результатов параллельных исследований динамики процесса набухания глинистых материалов являются важным аспектом определения фильтрационных свойств, так как в зависимости от степени насыщения образца значения определяемого коэффициента могут существенно различаться.

Еще одной вероятной причиной снижения фильтрационных свойств является изменение геометрии порового пространства за счет уплотнения образца гидродинамическим давлением. Для образцов глинистых материалов насыпной плотности (менее 1000 кг/м³), при создании которых не применяется дополнительное уплотнение, зафиксировано уменьшение «кажущегося» коэффициента фильтрации в 1,95 раз (от 1,2·10⁻⁵м/сут до 8,8·10⁻⁶м/сут). Уменьшение произошло после испытания образцов при максимальных из использованных значений заданного давления на нижнем торце образца (0,6–0,8 бар). Вероятно, образец претерпел структурные изменения под воздействием гидродинамического давления, которые привели к снижению его проницаемости.

Таким образом, опыт проведенных экспериментов позволил выделить ряд факторов, существенно влияющих на значения определяемого коэффициента фильтрации, таких как степень насыщения образцов перед началом испытаний и выбор давлений, подаваемых на нижний торец образца в процессе испытания.

Ильина О. А., Крупская В. В., Винокуров С. Е., Калмыков С. Н. Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России. Радиоактивные отходы. 2019. № 4 (9), с. 71–84.

Мелешин А. Ю. Набухание и проницаемость компактированных бентонитов при высоком солесодержании в условиях изменения давления раствора // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 11. № 2. С. 109–119.

Ye Wei-Min, Zhu Chun-Ming, Influence of salt solutions on the swelling pressure and hydraulic conductivity of compacted GMZ01 bentonite // Engineering Geology, Volume 166, 8 November 2013, p. 74-80.

Инженерно-геологическая характеристика свойств глинистых материалов инженерных барьеров безопасности ПЗГРО

Ф.С. Карпенко¹

Инженерные барьеры безопасности (ИББ) являются одним из основных звеньев системы защиты и безопасности захоронений РАО. В первую очередь эффективность выполнения барьером своих буферных функций определяется физико-химическими свойствами материала барьера, прежде всего сорбционной способностью, и это является важным, но не единственным условием, характеризующим свойства и определяющим выбор этого материала. Важнейшее значение для устойчивой работы ИББ в реальных условиях ПЗГРО, тем более в течение длительного времени, имеют его физические, механические и физико-химические свойства. Для их определения должны проводиться инженерно-геологические исследования потенциальных материалов ИББ, результаты которых выступают основанием разработки технологии формирования барьеров и их элементов. Такие исследования должны в общем случае давать сравнительную характеристику состава, физических свойств материалов ИББ, их сжимаемости, прочности, набухаемости и проницаемости, а, в специфических условиях, и других свойств. Результаты исследований дают обоснование для выбора материала ИББ, обладающего наилучшими показателями инженерно-геологических свойств, характеристику закономерности их изменения в зависимости от исходного строения материала и его изменения в реальных условиях работы барьера при эксплуатации ПЗГРО.

Такие исследования были выполнены для различных потенциальных материалов ИББ захоронения РАО на участке "Енисейский" в Красноярском крае – бентонитовых глин месторождений 10-й Хутор, Таганского, Зырянского и Даш-Салахлинского, каолиновых глин месторождений Кантатское и Кыштымское и их смесей с различным содержанием бентонита, и каолинита. Полученные результаты показывают, что свойства бентонитовых и каолиновых глин существенно различаются.

При прочих равных условиях сжимаемость каолиновых глин в 2–5 раз выше, показатели их прочностных свойств значительно более низкие – до 8-ми раз, а проницаемости существенно более высокие – до 2-х порядков величины, чем бентонитовых глин. Добавление каолиновых глин уже в количестве 30 % приводит к снижению в 1,5–3 раза прочности исходных бентонитовых глинистых материалов, а дальнейшее увеличение содержания каолинистого материала в смеси закономерно приводит к еще большему их снижению. Это показывает, что использование каолиновых глин в качестве материала ИББ, как самостоятельно, так и в смеси с бентонитом, нецелесообразно, так как приводит к ухудшению качества барьера. Бентонитые глины месторождений Таганского, Зырянского и 10-й Хутор обладают наилучшими, среди других глин свойствами, при этом последние имеют их наилучшие показатели при

¹ Институт геоэкологии им. Е.М. Сергеева РАН, Москва, kafs08@bk.ru

несколько более высоком содержании влаги (влажность 25–29 % и 22–26 % соответственно) и низкой плотности сложения (плотность скелета грунта 1.6–1.5 г/см³ и 1.7–1.6 г/см³ соответственно).

Взаимодействие бентонитовых глин с водой, которое может происходить в реальных условиях при контакте с подземными водами, вызывает развитие в них процесса набухания, выражающегося в свободном набухании грунта при возможности его деформирования и развитии давления набухания при отсутствии или ограниченности возможности развития деформаций. Процесс набухания протекает за счет увеличения содержания влаги в глинах и их соответствующего разуплотнения и вызывает изменение их свойств. В общем случае развитие деформации набухания глинистых грунтов приводит к снижению их прочности и увеличению проницаемости. При этом при развитии деформации набухания до величины 0.10 происходит незначительное снижение прочности глин и только при деформации набухания 0.15 и выше оно становится существенным. В то же время при набухании глин в них проявляется возможность восстановления структурных связей, обеспечивающая т. н. "самозалечивание" нарушений и трещин при их образовании при строительстве и эксплуатации барьеров. Она начинает проявляться уже при относительной деформации набухания 0.05 и при достижении ею величины 0.10 происходит практически полное их восстановление.

В целом, инженерно-геологические исследования свойств потенциальных материалов барьеров безопасности подземных захоронений РАО являются важной частью разработки модели и обустройства захоронения и создания буферных систем защиты, роль, одной из которых возлагается на инженерные барьеры безопасности. Результаты исследований позволяют обосновать выбор материалов ИББ, дать характеристику их свойств и закономерностей их изменения в реальных условиях эксплуатации и служат основой для расчета модели строительства и эксплуатации защитного уровня барьеров безопасности ПЗРО.

Разработка лабораторных стендов для определения коэффициентов фильтрации и минеральных преобразований системы инженерных барьеров безопасности в условиях ПГЗРО

П.П. Козлов¹, Е.А. Тюпина¹, В.В. Крупская²

Существующие в настоящее время требования к изоляции радиоактивных отходов (РАО) в глубинных геологических формациях предусматривают организацию системы инженерных барьеров (СИБ), одним из важнейших компонентов которой является буферный материал, позволяющий исключить или, как минимум, ограничить пути миграции радионуклидов в окружающую среду в результате разгерметизации упаковок с отходами в течение промежутка времени, соответствующего периоду наибольшей их активности (Крупская и др. 2020; Ojovan et al. 2022). В доминирующем большинстве концепций пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в качестве такого материала рассматривается компактированный бентонит за счёт его высокой сорбционной способности по отношению к ряду радионуклидов (в том числе из органической фазы (Тучкова А.И и др. 2011)), низкой водопроницаемости, способности к набуханию, самогерметизации (Крупская и др. 2020), устойчивости к действию кислот (Zakusin et al. 2015), щелочей (Прядко и др. 2020; Morozov et al. 2022) и высоких температур (Тучкова и др. 2010; Wersin et al. 2007) на его ключевые свойства, важные при обеспечении долгосрочной безопасности размещения контейнеров с РАО.

В международной практике при разработке СИБ применяется ряд подходов, включающих изучение преобразований барьерных материалов в подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ), размещённой непосредственно на площадке будущего ПГЗРО (Fernández et al. 2017), а также в ходе лабораторных исследований (González-Santamaría et al. 2020; García Calvo et al. 2010), в ходе которых учитывается воздействие подземной воды и гидравлических условий площадок, выбранных для изоляции РАО, как на индивидуальные компоненты СИБ (бентонит, материал контейнера с отходами, бетон), так и на преобразования, вызванные взаимным влиянием материалов инженерных барьеров безопасности (ИББ) (Тюпина et al. 2023).

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, kozlov.p.p@muctr.ru, tk1972@mail.ru

² ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

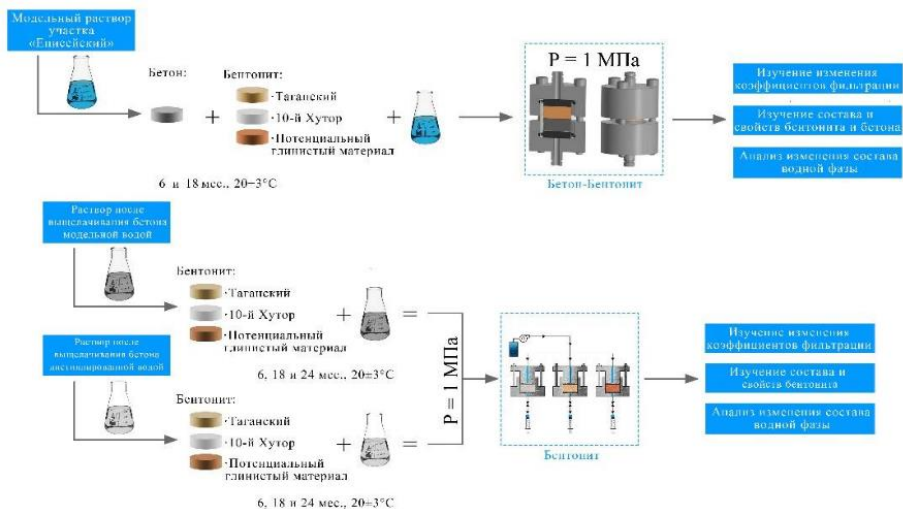


Рис. 1. Блок-схема фильтрационных экспериментов

В рамках данного лабораторного цикла исследований, направленного на выбор оптимальных материалов ИББ для организации СИБ в ПГЗРО на «Енисейском» участке Нижне-Канского гранитоидного массива на основании соответствия ряда требований, предъявляемых международными концепциями изоляции РАО в глубинных геологических формациях были выбраны бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (Российская Федерация, Республика Хакасия), Таганское (Республика Казахстан) (Belousov et al. 2021), а также потенциальный глинистый буфер переменного состава. Фильтрационный эксперимент, общая схема которого представлена на (рис. 1) планируется проводить в ячейках с данными глинистыми материалами, уплотненными до сухой плотности 1,4 г/см³, как в индивидуальном виде, так и в контакте с бетоном на основе портландцемента марки ЦЕМ I 52,5 Н в смеси с заполнителем в виде кварцевого песка гранулометрического состава < 250 мкм при постоянной подаче модельных сред под давлением 1 МПа, выбранного на основе данных из лабораторного исследования базирующегося на данных о гидравлических, гидрогеологических и температурных условиях из результатов экспериментов в ПИЛ испытательного полигона Гримзель (González-Santamaría et al. 2020).

В результате проведенного цикла лабораторных исследований будет проведена оценка гидроизоляционных свойств бентонитовых глин перспективных месторождений, а также изучены минеральные преобразования элементов СИБ в условиях, имитирующих аналогичные в проектируемом ПГЗРО, с последующим обоснованием их долговременной стабильности в ходе эксплуатации захоронения с использованием аппарата математического моделирования (Morozov et al. 2022).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ, грант 22-17-00252

Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E. et al. Carboniferous Bentonites from 10Th Khutor Deposit (Russia): Composition, Properties and Features of Genesis. Applied Clay Science. 2021. 215. 106308.

García Calvo J. L., Hidalgo A., Alonso C. et al. Development of Low-PH Cementitious Materials for HLRW Repositories. Resistance against Ground Waters Aggression. Cement and Concrete Research. 2010. 40 (8). P. 1290–1297.

González-Santamaría D.E., Fernández R., Ruiz A.I. et al. 2020. Bentonite/CEM-II Cement Mortar INTERFACE EXPERIMENTS: A Proxy to in Situ Deep Geological Repository Engineered Barrier System Surface Reactivity. Applied Geochemistry. 2020. 117. 104599.

Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. Applied Sciences. 2022. 12 (6). 3074.

Ojovan, M.I., Steinmetz H.J. Approaches to Disposal of Nuclear Waste. Energies. 2022. 15 (20). 7804.

Fernández R., Torres E., Ruiz A.I. et al. Interaction Processes at the Concrete-Bentonite Interface after 13 Years of FEBEX-Plug Operation. Part II : Bentonite Contact. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 2017. 99. P. 49–63.

Тюпина Е.А., Козлов П.П., Крупская В.В. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste—A Review. Energies. 2023. 16 (2). 605.

Wersin P., Johnson L.H., McKinley I.G. Performance of the Bentonite Barrier at Temperatures beyond 100 °C: A Critical Review. Physics and Chemistry of the Earth. 2007. 32 (8–14). P. 780–788.

Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the Adsorption Properties of Montmorillonite by the Thermochemical Treatment. Sorbtionnyye i Khromatograficheskie Protssesy. 2015. 15 (6). P. 874–83.

Крупская, В.В., С.В. Закусин, В.А. Лехов, О.В. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2020. 10 (1). С. 35–55.

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. Успехи в химии и химической технологии. 2020. 34 (9 (232)). С. 17–19.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Влияние температуры активации бентонита на его сорбционную способность к извлечению Cs-137 из вакуумных масел. Успехи в химии и химической Технологии. 2010. 24 (7 (112)). С. 12–15.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2011. 25 (6 (122)). С. 70-74.

Сорбционные защитные барьеры на основе брусита и брусито-глинистых смесей

В.А. Королев¹

Современные барьерные технологии, представляющие собой комплекс защитных мероприятий и сооружений, создаваемых на пути миграции различных токсикантов (радионуклидов, тяжелых металлов и т.п.), приобретают все более возрастающую роль в решении экологических проблем, связанных с загрязнением геологической среды. Создаваемые искусственные защитные экраны работают по принципу геохимических барьеров, которые могут быть полупроницаемыми (селективными) или непроницаемыми. Значительную роль в этих технологиях играют сорбционные барьеры, создаваемые на основе различных сорбентов из глинистых и других минералов.

Среди природных сорбентов в барьерных технологиях традиционно применяются высокодисперсные глины смектитового состава. Но наряду с ними могут использоваться и не глинистые минералы, в частности брусит ($Mg(OH)_2$), минерал, относящийся к классу гидроксидов. Поглощающая способность брусита по отношению к тяжелым металлам (ТМ) аномально высока и по разным данным составляет от 900 до 1400 мг/г (Бочкарев и др., 2003; 2011). Она намного (в десятки раз) превышает сорбционную ёмкость смектитовых глин (достигающую не более 450 мг/г) и тем более каолинитовых глин. Сорбционная способность брусита по извлечению ТМ из различных растворов, включая поликомпонентные сточные воды, неодинакова и увеличивается в ряду: $Mn < Ni \leq Co < Cd < Zn < Al < Cu$ (Бобылева, 2005; Сорбционные..., 2016).

Нами изучался брусит Кульдурского месторождения (марки БРКМ), а также низкоактивные природная огнеупорная каолинитовая глина Аркалыкского месторождения Кустанайская обл., Казахстан) и смесь из пыли, образующейся при обжиге шихты огнеупорной глины Рудника Полднейвой (Свердловская обл.) и иллит-каолинитовой глины Увелковского месторождения (Челябинская обл.) с целью их утилизации или возможности вторичного использования. Брусит марки БРКМ содержит 61% брусита, частично карбонатизированного (магнезит – 28%), и незначительное количество кальцита, доломита и кварца (в сумме – до 10%).

Из природного брусита и указанных глин были изготовлены смеси в соотношении 1:1 по массе, которые затем были подвергнуты температурной модификации при 600°C в течение часа. Кроме порошкообразных образцов изучались гранулированные образцы, приготовленные из указанных смесей как лабораторным способом, так и в заводских условиях.

Для всех образцов определялась кислотно-основная буферность, изоэлектрическая точка и сорбционная ёмкость по отношению тяжелых металлов (Cu, Ni, Mn) из раствора. Концентрация ТМ определялась с помощью фотоколориметра-люминометра типа «УНИФОТ-ЛЮМ 8С-420», а также с помощью спектрофотометра на приборе СПЕКТРОСКАН.

¹ Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, va-korolev@bk.ru

Результаты определения сорбционной ёмкости исследуемых образцов представлены ниже в таблице.

Таблица 1. Сорбционная ёмкость изученных материалов по отношению к тяжелым металлам

Образец и его №	Сорбционная ёмкость, мг/г			
	Cu	Cu*	Ni	Mn
Глина каолинитовая, 1	0,023	0,58	0,01	п.о.
Глина иллит-каолинитовая, 2	0,031	0,89	0,01	п.о.
Брусит, 3	189	171,4	2,8	0,3
Брусито-каолинитовая смесь, 4	6,2	8,7	1,5	0,01
Брусито-иллит-каолинитовая смесь, 5	13,2	19,2	2,4	0,02
Термически обработанная смесь 4	278	267,8	4,6	0,56
Гранулированная смесь 2	240	216,6	5,7	0,32

В результате проведенных исследований установлено, что обе изученные глины имеют низкую физико-химическую активность и гидрофильность, не гигроскопичны, характеризуются весьма малой сорбционной ёмкостью по отношению к меди и другим ТМ (десятые и сотые доли мг/г), вследствие чего они могут применяться лишь как наполнитель при изготовлении гранулированных сорбентов или для целей утилизации.

Изоэлектрическая точка у каолинитовой и иллит-каолинитовой глин составила 5,96 и 5,82, соответственно, а для брусита она равна 10,43.

В то же время сорбционная ёмкость изученного природного брусита (марки БРКМ) по отношению к меди и другим ТМ аномально высока и составляет величину порядка 180-200 мг/г, что позволяет использовать его в смесях с указанными глинами для получения высоко-активных сорбентов по отношению к ТМ, радионуклидам и в защитных барьерных технологиях.

Термическая модификация брусита (обжиг при 600-С в течение 1 часа) позволяет ещё более повысить его сорбционную способность за счет «разрыхления» кристаллической структуры и появления ряда новообразований – минералов и веществ, обеспечивающих возможную хемосорбцию ТМ и радионуклидов.

Сорбционная ёмкость изученных смесей глин с термически модифицированным бруситом при соотношении 1:1 (по массе) составляет по меди величины порядка 240-280 мг/г, что свидетельствует о возможности их использования в качестве эффективных сорбентов и в барьерных технологиях для решения различных экологических задач.

Гранулирование брусито-глинистых смесей не снижает их сорбционную способность, что позволяет рекомендовать их для промышленного производства и последующего применения для решения

всевозможных экологических проблем, связанных с очисткой сточных вод от ТМ, концентрированием ТМ, созданием сорбционных защитных барьеров на пути фильтрации токсичных веществ, включая тяжелые металлы и радионуклиды и др.

Бочкарев Г.Р., Г.И. Пушкарева, С.А. Бобылева. Влияние некоторых физико-химических и технологических факторов на сорбционную емкость брусита. - Известия вузов: Строительство», 2003, № 9, с. 113-116.

Бочкарев Г. Р. и др. Сорбционная очистка водных сред от мышьяка с использованием природного и модифицированного брусита [Текст] / Г.Р. Бочкарев, Г.И. Пушкарева, К.А. Коваленко // Строительство (Известия вузов). - 2011. № 66 с. 59-64.

Бобылева С.А. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением брусита / Автореф. дисс. ... канд.техн. наук. – Новосибирск, 2005, 21 с.

Сорбционные свойства брусита и глинистых смесей на его основе /В. А. Королёв, Е. Н. Самарин, В. А. Панфилов, И. В. Романова // Экология и промышленность России. — 2016, № 1. — С. 18–24.

Атомистическое моделирование поведения UO_2^{2+} на внешней базальной поверхности глинистых минералов с различным распределением заряда

**А.Д. Крот¹, Е.В. Тарарушкин², И.Э. Власова¹,
А.Г. Калиничев³**

Глины ввиду ряда своих механических и сорбционных свойств являются одним из потенциальных материалов для инженерных барьеров безопасности при захоронении радиоактивных отходов. Кроме того, глины широко распространены в природных системах. В связи с этим, важным является вопрос поведения радионуклидов, в частности урана, при взаимодействии с ними.

Экспериментальные исследования структуры поверхностных комплексов на уровне Ангстрем ограничены возможностями метода спектроскопии рентгеновского поглощения. Установлено, что в широком диапазоне условий уранил на смектите имеет координационные сферы атомов O на расстояниях ~ 2.3 и 2.5 \AA с координационными числами около 2 и 3, соответственно, а также несколько подболочек атомов Si/Al на расстояниях 3.1, 3.3 и 3.6 \AA . Такая локальная геометрия трактуется как комплексы уранила с краевыми силанольными и алюинольными группами. Однако, локализация комплексов и установление их структуры только по межатомным расстояниям весьма спекулятивны.

Подтверждение или опровержение предполагаемых структур комплексов возможно посредством теоретических расчетов. В данной работе исследовалось поведение уранила при сорбции на внешней базальной поверхности глинистого минерала методом классического атомистического моделирования. Для определения влияния локализации и величины отрицательного заряда слоя глинистого минерала, были собраны две модели с замещениями, локализованными преимущественно в октаэдрическом и тетраэдрическом слоях, «Смектит» и «Иллит» соответственно. Помимо влияния структуры глины, были рассмотрены оригинальная и модифицированная версии силового поля, CLAYFF-orig (Cygan et al., 2004) и CLAYFF-MOH (Cygan et al., 2021) соответственно.

Сравнение профилей атомных плотностей в зависимости от расстояния до поверхности и функций радиального распределения показало, что локальное окружение уранила на внешней базальной поверхности не

¹ МГУ им М.В. Ломоносова, Москва, Россия, anna.d.krot@gmail.com.

² Высшая школа экономики, Москва, Россия.

³ Laboratoire SUBATECH (UMR 6457–Institut Mines TélécomAtlantique, Nantes Université, CNRS/IN2P3), Nantes, France.

зависит от локализации отрицательного заряда внутри слоя глинистого минерала. В обеих моделях катион уранила окружен молекулами воды на равном расстоянии 2.48 Å и на расстоянии от поверхности около 4.1-4.2 Å. Одинаковое локальное окружение урана для моделей Иллита и Сметкита позволяет предположить аналогичное поведение и в случае смешаннослойных минералов, содержащих как смектитовые, так и иллитовые слои в структуре.

Сравнение двух версий силового поля ClayFF показало, что учёт в явном виде угловых взаимодействий Металл-О-Н в структуре глин способствует более сильной адсорбции UO_2^{2+} базальными поверхностями обеих моделей. Большая адсорбция уранила для ClayFF-МОН объясняется прежде всего более локализованным поведением атома Н структурных гидроксидов, который участвует в координации ураниловых комплексов при их адсорбции в центре шестерных тетраэдрических колец.

Таким образом, в ходе работы было определено влияние локализации и количества внутрислоевых замещений в глинистом минерале на локальную структуру сорбированных на базальных поверхностях комплексов уранила, а также проанализировано влияние более точного учета угловых термов Металл-О-Н в модифицированной версии силового поля.

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

Cygan R.T., Liang, J.-J.; Kalinichev, A.G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1255–1266.

Cygan, R.T.; Greathouse, J.A.; Kalinichev, A.G. Advances in *clayff* molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 17573.

Вопросы эволюции глинистых материалов в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов

**В.В. Крупская^{1,2}, С.В. Закусин^{1,2}, И.А. Морозов¹,
Е.А. Тюпина³**

Захоронение высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) в геологических формациях представляет собой сложную, комплексную задачу и часто ставит науку и технологию перед своего рода вызовом, который не стоял ранее (Цебаковская и др. 2017, Sellin et al. 2013). В российской концепции пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) рассматривается разработка инженерных барьеров безопасности с использованием компактированных глинистых материалов (Крупская и др. 2020). При этом в буферной зоне (между канистрами с РАО и стенками скважин) будет размещаться бентонитовый глинистый материал высокой плотности. Несмотря на кажущуюся изученность бентонитов и его применения для изоляции РАО (FEBEX project. 2000, Technical Report TR-06-30. 2006), многие вопросы эволюции состава и свойств бентонитов в условиях подземных захоронений остаются открытыми.

Процессы, протекающие в ПГЗРО после его закрытия, могут потенциально привести к деградации ряда свойств ИББ, что должно быть изучено и рассмотрено с точки зрения оценки безопасности на ближнюю и дальнюю перспективы. Понимание протекающих процессов и возможных изменений состава, строения и свойств компонентов инженерных барьеров безопасности (ИББ) должно лечь в основу долгосрочных экспериментов в подземной исследовательской лаборатории (ПИЛ) и разработки (коррекции существующих) моделей эволюции ИББ в долгосрочной перспективе. Одним из результатов работы в целом, будут являться рекомендации по выбору бентонита для ПИЛ в Нижнеканском массиве (НКМ) и проекты долгосрочных экспериментов, которые позволят провести более многогранную оценку безопасности ПГЗРО.

Исследование механизмов преобразования монтмориллонита в частности и бентонитовых глин в целом в условиях ПГЗРО является важной и актуальной задачей для оценки безопасности захоронения. В качестве модельных условий могут приниматься как негативные воздействия, которые не будут достигнуты в реальных условиях ПГЗРО, так и наиболее приближенные к условиям подземного захоронения, что позволит получить необходимые данные для моделей эволюции ПГЗРО при позитивном и негативном сценариях.

В процессе эксплуатации хранилища на глинистые барьеры безопасности воздействуют различные высокорекреационные среды, способные снизить их изоляционные свойства. Присутствие цемента (бетона), например, создаёт высокощелочную среду, в которой может потенциально происходить преобразование структуры

¹ ИГЕМ РАН, Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

монтмориллонита, что приведет к изменению поверхностных характеристик, ёмкости катионного обмена (ЕКО), показателей гидроизоляционных свойств (величины давления набухания и коэффициента фильтрации) (Tuupina et al. 2023).

Для выявления поведения бентонитов в модельных условиях были реализованы несколько серий экспериментов, которые позволили выявить структурные критерии стабильности бентонитов в условиях ПГЗРО, включающие преобразование бентонитов при воздействии неорганических кислот, растворов щелочей, модельной воды массива НКМ, а также в условиях воздействия растворов после выщелачивания бетонов (Zakusin et al. 2015, Morozov et al. 2022).

В качестве материалов для всех экспериментов выбраны бентониты крупных месторождений РФ и ближайшего зарубежья, которые могут быть рассмотрены как потенциальное сырье для создания буферного слоя в ПГЗРО в кристаллическом массиве на участке недр «Енисейский» (Красноярский край): 10-й Хутор (респ. Хакасия), Зырянское (Курганская обл.), Таганское (респ. Казахстан), Даш-Салахлинское (респ. Азербайджан).

Были проведены исследования преобразований бентонитов в модельных условиях ПГЗРО, выявлена роль структурных особенностей монтмориллонита в потенциальных преобразованиях бентонитов, показано, что ключевым фактором, определяющим стабильность бентонитов в условиях модельных экспериментов, являются заряд слоя, количество изоморфных замещений, соотношение цис-/транс-вакантных октаэдров. Проведенные исследования позволяют рекомендовать бентониты месторождений 10-й Хутор (Belousov et al., 2021) и Даш-Салахлинское (Белоусов, 2013) как наиболее устойчивые в условиях ПГЗРО и даже в условиях негативных факторов в присутствии продуктов выщелачивания цементных матриц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-17-00252.

Цебаковская Н. С., Уткин С. С., Линге И. И., Пронь И. А. Зарубежные проекты захоронения ОЯТ и РАО. Часть I. Актуальное состояние проектов создания пунктов глубинного геологического захоронения в европейских странах. — М.: ИБРАЭ РАН, 2017. 35 с.

Sellin P., Leupin O. X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review // Clays and Clay Minerals. 2013. Vol. 61. No. 6. Pp. 477—498.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 10, № 1. С. 35–55.

FEDEX project. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final Report. Enresa, 2000.

Technical Report TR-06-30. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. Svensk Kärnbränslehantering AB. SKB, 2006.

Tuupina E.A., Kozlov P.P., Krupskaya V.V. Application of cement-based materials as a component of an engineered barrier system at geological disposal facilities for radioactive waste—a review // Energies. 2023. Vol. 16, № 2. 605.

Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2015. Vol. 15, № 6. P. 874–883.

Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Appl. Sci*. 2022. Vol. 12, № 6. 3074.

Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E. et al. Carboniferous Bentonites from 10Th Khutor Deposit (Russia): Composition, Properties and Features of Genesis. *Applied Clay Science*. 2021. 215. 106308.

Белусов П.Е. Сравнительная характеристика месторождений высококачественных бентонитов России и некоторых зарубежных стран. *Вестник РУДН, серия Инженерные исследования*, 2013, № 2. С. 55-61.

Исследование влияния алюмосиликатного иллитсодержащего сорбента на связывание ^{137}Cs и ^{85}Sr в составе цементной матрицы

**Т.Г. Леонтьева¹, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай,
Н.А. Маковская**

Неизбежным следствием эксплуатации любого объекта, где добываются, используются, исследуются, перерабатываются или хранятся радиоактивные вещества, является образование радиоактивных отходов (РАО). Наиболее известный и безопасный метод обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) низкой и средней активности – отверждение с использованием портландцементных матриц. Востребованность цементирования, как метода иммобилизации РАО низкого и среднего уровня активности обусловлена простотой технологии и низкой стоимостью переработки. Негативное влияние компонентов РАО на процесс цементирования снижают подбором необходимых добавок, в том числе сорбционных, которые позволяют добиться отверждения трудноцементируемых отходов, снизить выщелачивание ^{137}Cs и получить цементные компаунды, удовлетворяющие требованиям ГОСТ Р 51883-2002. В данной работе представлена оценка эффективности алюмосиликатного иллитсодержащего сорбента, полученного из глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», для связывания радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr в цементной матрице.

Основным компонентом солевого состава ЖРО АЭС (доупаренный кубовый остаток) является NaNO_3 (Кононенко О.А. и др., 2010). В соответствии с требованиями ГОСТ Р 51883-2002, допустимая механическая прочность радиоактивного компаунда 4,9 МПа, что определяет предельную концентрацию солей в ЖРО при их цементировании. Предельная концентрация NaNO_3 , обеспечивающая нормативную прочность цементного компаунда, составляет 150–200 г/л, выше которой происходит резкое падение его прочности (Лебедев и Пискунов, 2013; Поваров и др., 2022). В качестве сорбционной добавки зачастую применяется бентонитовая глина в количестве 5–10 мас.% от массы цемента. В связи с этим при исследовании скорости выщелачивания ^{137}Cs и ^{85}Sr из цементных компаундов с добавкой алюмосиликатного иллитсодержащего сорбента в качестве модельного раствора, имитирующего ЖРО нитратного состава, использовался водный раствор NaNO_3 с солесодержанием 150 г/л.

Одним из основных факторов, определяющих надежность длительного хранения и захоронения РАО, является скорость выщелачивания радионуклидов, которая согласно требованиям ГОСТ Р 51883-2002 не должна превышать 10^{-3} г/(см²·сут). Исследование выщелачивания ^{137}Cs и ^{85}Sr из цементных компаундов, содержащих в качестве сорбционной добавки алюмосиликатный иллитсодержащий

¹ Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, 220109 Минск, а/я 119, e-mail: t.leontieva@tut.by

сорбент, проводили согласно требованиям ГОСТ 29114-91 и ГОСТ Р 52126-2003. Для определения скорости выщелачивания ^{137}Cs и ^{85}Sr получены образцы цементных компаундов (ЦК) размером $2 \times 2 \times 2$ см без сорбционной добавки (ЦК0) и содержащие 5 (ЦК1) и 10 % (ЦК2) сорбционной добавки от массы портландцемента марки ЦЕМ IIА-Ш 42,5Н. При цементировании использовался модельный раствор ЖРО с концентрацией NaNO_3 150 г/л, рН = 5,55 и удельной активностью раствора по ^{137}Cs – $4,1 \cdot 10^6$ Бк/л, ^{85}Sr – $3,8 \cdot 10^6$ Бк/л. В качестве выщелачивающего раствора применялась дистиллированная вода (рН = 6,1, удельная электрическая проводимость – 2,8 мкСм/см). На основании полученных данных определена скорость выщелачивания радионуклидов ^{137}Cs и ^{85}Sr (табл. 1 и 2).

Таблица 1. Средняя скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов

Шифр ЦК	Скорость выщелачивания ^{137}Cs ($R \times 10^{-3}$), г/(см ² ·сут) за время в сут						
	1	3	7	10	14	21	28
ЦК0	316,23	53,01	6,78	2,34	1,32	0,77	0,56
ЦК1	25,09	6,31	1,60	0,73	0,40	0,24	0,19
ЦК2	12,30	3,49	1,04	0,53	0,30	0,17	0,13

Таблица 2. Средняя скорость выщелачивания ^{85}Sr из цементных компаундов

Шифр ЦК	Скорость выщелачивания ^{85}Sr ($R \times 10^{-3}$), г/(см ² ·сут) за время в сут						
	1	3	7	10	14	21	28
ЦК0	9,20	6,60	4,26	3,83	2,41	1,19	0,58
ЦК1	10,75	6,60	3,90	3,07	1,57	0,60	0,47
ЦК2	13,14	7,87	4,01	2,76	1,64	0,95	0,74

Согласно полученным данным (табл. 1), наличие сорбционной добавки в составе цементного компаунда снижает скорость выщелачивания ^{137}Cs . Наибольшую удерживающую способность по отношению к ^{137}Cs на 28-е сутки эксперимента показал образец ЦК2, в состав которого входит алюмосиликатный иллитсодержащий сорбент в количестве 10 мас. %. Присутствие в составе цементного компаунда сорбционной добавки практически не оказывает влияния на скорость выщелачивания ^{85}Sr . По удерживающей способности на 28-е сутки эксперимента наилучший результат показал образец ЦК1. Такое поведение ^{85}Sr , по-видимому, связано с тем, что фиксация ^{85}Sr осуществляется в основном за счет процесса замещения кальция на стронций в составе сорбента и минералов цемента, поскольку стронций является химическим аналогом кальция.

Таким образом, внесение в ЦК предлагаемого алюмосиликатного иллитсодержащего сорбента в количестве 5–10 % от массы цемента приводит к снижению скорости выщелачивания ^{137}Cs в 3–4,3 раза по сравнению с ЦК без добавки. Сравнительный анализ скоростей выщелачивания ^{85}Sr из ЦК с сорбционной добавкой и без нее показывает, что они сопоставимы в пределах ошибки эксперимента. Проведенные исследования показали, что алюмосиликатный иллитсодержащий сорбент может быть использован в качестве сорбционной добавки для снижения скорости выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов, содержащих высокосолевыми ЖРО с концентрацией NaNO_3 равной 150 г/л.

ГОСТ Р 51883-2002 Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования.

Кононенко О.А., Гелис В.М., Милютин В.В. Включение кубовых остатков АЭС в матрицы на основе портландцемента и кремнеземистых добавок. Атомная энергия. 2010. Т. 109. Вып. 4. С. 222–227.

Лебедев В.А., Пискунов В.М. Анализ кубовых остатков радиоактивных отходов и разработка матричных смесей для иммобилизации в компаунд на основе наномодифицированных минеральных вяжущих. Записки Горного института. 2013. Т. 203. С. 55–58.

Поваров В.П., Росновский С.В., Мельников Э.С., Булка С.К., Иванов Е.А., Юдаков А.Ю. Обеспечение соответствия цементированных РАО в контейнерах НЗК критериям приемлемости для захоронения. АНРИ. 2022. № 1 (108). С. 45–55.

ГОСТ 29114-91 Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.

ГОСТ Р 52126-2003 Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания

Перспективы использования суглинков Беларуси при захоронении очень низкоактивных радиоактивных отходов

Н.А. Маковская¹, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева

В настоящее время в Беларуси разрабатывается концепция приповерхностного пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) Белорусской АЭС с использованием многобарьерной защитной системы, представляющей совокупность естественных и инженерных барьеров. При захоронении очень низкоактивных радиоактивных отходов (ОНАО) суглинков в составе инженерного барьера выполняет важную противомиграционную функцию для обеспечения безопасности. Для обоснования возможности использования данного материала в составе подстилающего экрана необходимо иметь экспериментальные данные о сорбционных свойствах местных суглинков по отношению к радионуклидам ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2,1$ года), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,1$ лет), ^{60}Co ($T_{1/2} = 5,3$ года) и ^{54}Mn ($T_{1/2} = 312$ сут), входящим в состав ОНАО Белорусской АЭС. На первом этапе исследований изучены сорбционные характеристики белорусских суглинков в отношении ^{137}Cs .

Для проведения исследований отобраны суглинки из месторождений «Фанипольское» (Ф) и «Крупейский сад» (КС). Данные образцы подвергались обогащению глинистой фракцией за счет удаления пустой породы методом отмучивания по ГОСТ 12536-2014. В результате получены образцы суглинка с высоким (Ф-1 и КС-1 – фракция менее 0,01 мм) и низким (Ф-2 и КС-2 – фракция более 0,01 мм) содержанием глинистых минералов по сравнению с природными образцами суглинка (Ф, КС). Согласно классификации механических элементов для почв (Качинский, 1958) частицы с размером менее 0,01 мм относятся к физической глине, а частицы с размером более 0,01 мм – к физическому песку. В табл. 1 и 2 представлены механический и минеральный составы изучаемых образцов суглинков. Как видно (табл. 1), содержание фракции менее 0,01 мм (физическая глина) в природном образце суглинка КС в 2,2 раза выше по сравнению с образцом суглинка Ф. Согласно данным табл. 2 природные и обогащенные образцы суглинков различаются составом.

¹ Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, ferapontova@tut.by

Таблица 1. Механический состав природных образцов суглинков

Шифр образца	Содержание фракции в образцах суглинков с размером, мас. %	
	≥ 0,01 мм (физический песок)	< 0,01 мм (физическая глина)
Ф	76,3	23,7
КС	47,9	52,1

Таблица 2. Минеральный состав образцов суглинков

Наименование минерала	Содержание минерала в образцах, мас. %					
	Ф	Ф-1	Ф-2	КС	КС-1	КС-2
Монтмориллонит	13,6	29,4	3,6	27,1	45,0	0,5
Хлорит	0,7	2,6	0,4	<0,1	2,4	0,2
Иллит	3,3	17,7	1,7	5,7	4,5	0,4
Каолинит	0,7	3,8	0,4	7,3	15,0	1,0
Кварц	56,9	27,4	72,1	51,4	19,8	84,7
Альбит	9,8	8,5	10,1	5,9	4,8	7,1
Микроклин	11,5	8,9	8,1	<0,1	5,5	1,2
Кальцит	1,1	1,1	0,8	0,9	0,8	0,6
Доломит	0,9	0,6	1,2	0,4	0,4	0,3
Амфиболы	1,6	<0,1	1,9	<0,1	<0,1	0,2
Анатаз	0,3	<0,1	0,4	1,1	<0,1	3,1
Рутил	0,2	<0,1	0,3	0,2	<0,1	0,7

Установлено, что в обоих образцах суглинка Ф-1 и КС-1 в результате обогащения возрастает содержание монтмориллонита, в то время как содержание иллита увеличивается в 5,4 раза только в образце Ф-1, а содержание каолинита увеличивается только в образце КС-1 в 2,1 раза. Исходя из доли содержания монтмориллонита, иллита и каолинита в образцах суглинка (табл. 2), природный образец суглинка КС должен обладать лучшей сорбцией ^{137}Cs , чем образец Ф. Однако полученные значения коэффициента распределения ^{137}Cs (K_d , $\text{дм}^3/\text{кг}$) для изученных образцов суглинка показали обратные результаты (табл. 3).

Сравнение результатов минерального состава суглинков (табл. 2) с полученными значениями K_d ^{137}Cs для них (табл. 3) показало, что суммарное содержание ответственных за сорбцию минералов иллита и монтмориллонита в образцах Ф и Ф-1 в 1,9 и 1,1 раза ниже, чем в образцах КС и КС-1 соответственно, но значения K_d ^{137}Cs для образцов Ф и Ф-1 выше в 1,7 и 2,5 раза соответственно по сравнению с аналогичными значениями для образцов КС и КС-1.

Таблица 3. Значения коэффициента распределения ^{137}Cs для природных (Ф и КС) и обогащенных (Ф-1/Ф-2 и КС-1/КС-2) образцов суглинка

Шифр образца	$K_d \times 10^4$, дм ³ /кг	Шифр образца	$K_d \times 10^4$, дм ³ /кг
Ф	1,4	КС	0,82
Ф-1	3,3	КС-1	1,3
Ф-2	0,24	КС-2	0,06

В работе (Коноплева, 2016) показано, что сорбция ^{137}Cs на иллите и монтмориллоните зависит от заряда их тетраэдрического слоя, который определяется структурными особенностями данных глинистых минералов. Известно (Варлакова и др., 2013), что наличие пленок в глинистых минералах и агрегаций глинистых частиц иллита и монтмориллонита на фракции физического песка (размер частиц более 0,01 мм) повышает его сорбционные свойства в отношении ^{137}Cs . Вклад рассчитанного значения K_d ^{137}Cs для образцов Ф-2 и КС-2 (физический песок) в общее значение K_d ^{137}Cs образцов суглинков Ф и КС составляет 13,1 и 3,6 % соответственно. Значение коэффициента распределения ^{137}Cs для природного образца суглинка месторождения «Фанипольское» из слабосолевого раствора (дистиллированная вода) составляет $1,4 \times 10^4$ дм³/кг.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что наличие пленок или агрегаций глинистых частиц иллита и монтмориллонита на физическом песке является одним из преимуществ при выборе суглинка для создания инженерного барьера. Среди исследованных образцов суглинков наиболее перспективным материалом для использования в составе подстилающего экрана при захоронении очень низкоактивных радиоактивных отходов является суглинок месторождения «Фанипольское» Республики Беларусь.

Качинский Н.А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М.: Изд-во Акад. наук СССР. 1958. 192 с.

Коноплева И.В. Селективная сорбция радиоцезия сорбентами на основе природных глин. Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 446–456.

Варлакова Г.А., Осташкина Е.Е., Голубева З.И. Оценка противомиграционных свойств материалов для буферной засыпки приповерхностного хранилища радиоактивных отходов. Радиохимия. 2013. Т. 55. № 6. С. 549–552.

Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО

А.В. Малышев¹, А.В. Прядко¹, Е.А. Тюпина¹

¹²⁹I, имеющий период полураспада $1,57 \cdot 10^7$ лет, обладающий высокой мобильностью и значительным тепловыделением, представляет особую опасность для окружающей среды. Переработанный ¹²⁹I поступает в хранилище в анионных формах I⁻, IO₃⁻ и иодорганических соединений (Riley et al., 2016). В настоящий момент единственным безопасным способом захоронения ¹²⁹I, относящегося к высокоактивным отходам (ВАО), являются пункты глубинного захоронения (ПГЗРО) в геологических формациях (Обручиков и др., 2014). Одним из перспективных способов фиксации иодид-анионов, являющихся наиболее устойчивой в условиях ПГЗРО (McKinney et al., 2007) и наиболее подвижной в окружающей среде анионной формой радиоиода (Neeway et al., 2019), является использование серебросодержащих сорбентов, например, полученных путём нанесения металлического серебра (Asmussen et al., 2019) или AgCl (Тюпина и др., 2023) на бентонит, что расширит функциональные возможности данного материала в виду отсутствия у него способности эффективно сорбировать анионы (Kaufhold et al., 2018), несмотря на явные преимущества в качестве барьерного материала: набухаемость, высокую ёмкость по катионам в разных условиях и устойчивость в агрессивных средах (Крупская и др., 2020; Sellin et al., 2013; Тюпина и др., 2010; Siroux et al., 2017; Тучкова и др., 2011; Morozov et al., 2022; Прядко и др., 2020; Tyupina et al., 2023).

Целью данной работы является изучение сорбционной способности по отношению к иодид-ионам и устойчивости бентонита, модифицированного серебром с использованием гидразина.

В работе исследовано модифицирование природного бентонита месторождения 10-й Хутор (респ. Хакасия) (Belousov et al., 2021) металлическим серебром в количестве 0,5; 1; 3; 5; 7% от массы навески глины по ранее разработанной методике, основанной на восстановлении ионов серебра раствором гидразин-сульфата и аммиака (Тюпина и др., 2022).

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных серебром образцов бентонита проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия). Сканирующую электронную микроскопию и энергодисперсионную спектроскопию (СЭМ-ЭДС) проводили на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 (Tescan, Чехия).

Сорбционную способность образцов (с содержанием серебра 0,5-7%) определяли путем исследования сорбции стабильного иода в форме иодид-анионов ($c_0 = 7,73 \cdot 10^{-4}$ моль/л) из дистиллированной воды при комнатной температуре и соотношении T : Ж = 1:100. После 1, 2, 4, 6 и 24, 48, 72 часов с начала эксперимента 10 мл пробы взвеси центрифугировали при 8000

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, tk1972@mail.ru

об/мин в течение 10 минут и определяли концентрацию иодид-ионов с помощью иодид-селективного электрода ЭЛИС-131J (ООО «Измерительная техника», Россия). Степень сорбции иодид-иона S , % рассчитывали по соотношению исходной концентрации иода и концентрации иода в отобранной пробе в момент времени t .

Для определения устойчивости полученного сорбента в различных средах на образцы бентонита с нанесённым серебром в течение 24 часов воздействовали дистиллированной водой, модельными водами Нижнеканского кристаллического массива (НКМ), фильтратами модельных вод НКМ через образцы бетонов на основе портландцемента и глинозёмистого цемента, 1М растворами KNO_3 , K_2SO_4 и 6М HNO_3 , после чего определяли долю растворённого серебра титрованием по методу Фольгарда.

На дифрактограмме модифицированного бентонита отмечены отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $38,23^\circ$; $44,38^\circ$; $64,55^\circ$; $77,44^\circ$ и $81,51^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 2,352; 2,04; 1,442; 1,231 и 1,18 ангстрем, характерные кристаллической решётки металлического серебра Ag^0 . Рефлексы, соответствующие другим химическим формам серебра, отсутствуют.

Из данных рентгеновского картирования установлено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра, что подтверждает образование серебра в процессе модификации, при этом серебро распределено по поверхности бентонита равномерно.

Результаты исследования сорбционных свойств модифицированных бентонитов показаны на рисунке 1.

Как видно из приведённых данных, для всех образцов сорбционное равновесие устанавливается в течение 48 часов, за исключением бентонита с содержанием серебра 7%, где максимальная сорбция наблюдается в течение часа.

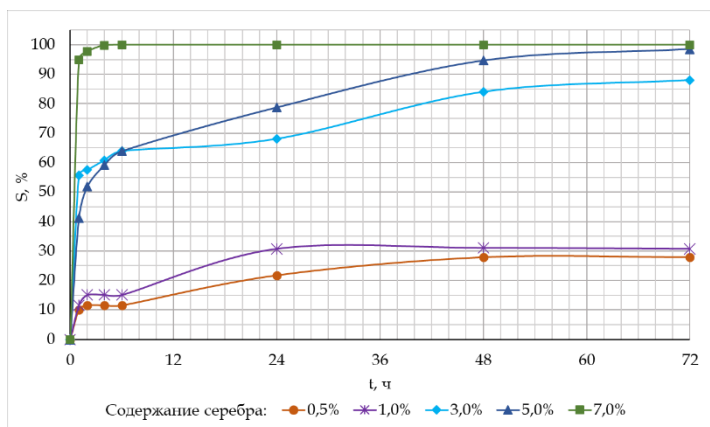


Рис. 1. Кривые сорбции иодид-ионов на серебросодержащем бентоните

Степень сорбции зависит от количества нанесенного серебра и достигает 99% при 7% его содержании. При этом сорбции иодид-иона на природном образце не происходит, так как мы работаем в области достаточно высоких концентраций иода ($\approx 10^{-3}$) и зафиксировать низкие значения сорбции не представляется возможным в отличие от сорбционных экспериментов по методике с микроконцентрациями радиоактивной метки ^{131}I (Тюпина и др., 2023).

В процессе изучения устойчивости модифицированного бентонита установлено, что вымывание нанесённого на бентонит серебра не происходит во всех исследованных условиях, кроме 6М азотной кислоты, в которой растворяется от 61 до 70% нанесённого серебра в зависимости от его количества.

Таким образом в результате исследований установлено, что синтезированный серебросодержащий сорбент на основе бентонитовой глины месторождения 10-й Хутор обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-ионам и стабильностью в различных средах. Разработанный материал перспективен в качестве компонента ИББ ПГЗРО для обеспечения безопасности захоронения иодсодержащих отходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-29-00607.

Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review. Journal of Nuclear Materials. 2016. 470, pp. 307- 326.

Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. 188 с.

McKinney D.S., Hesterberg D.L. Kinetics of AgI precipitation from AgCl as affected by background electrolyte. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. 273 (2), p. 289–297.

Neeway J.J. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites. *Sci. Total Environ. The Authors.* 2019. 691, p. 466–475.

Asmussen R.M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments. *J. Hazard. Mat.* 2019. 379, 119364.

Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода. Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. 23 (1), с. 74–85.

Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites. *Clay Minerals.* 2018. 53 (4), p. 745–763.

Крупская В. В., Закусин С. В., Лехов В. А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. 2020. 1 (10). с. 35 – 55.

Sellin P., Leupin O. X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review. *Clays and Clay Minerals.* 2013. 61 (6), p. 477–498.

Е.А. Тюпина, Э.П. Магомедбеков, А.И. Тучкова и др. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ¹³⁷Cs. Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. 8, с. 329–333.

Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.* 2017. 87, p. 167–175.

Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite-concrete interactions in engineered barrier systems during the isolation of radioactive waste based on the results of short-term laboratory experiments. *Applied Sciences.* 2022. 12 (6), 3074.

Прядко А.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. Влияние кислотного и щелочного воздействия на структуру, сорбционные и поверхностные свойства бентонитов. Успехи в химии и химической технологии. 2020. 34 (9 (232)), с. 17–19.

Tyupina E. A., Kozlov P. P., Krupskaya V. V. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste—A Review. *Energies.* 2023. 16 (2), 605.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А. Использование исходных и активированных слоистых силикатов для извлечения Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии. 2011. 25 (6 (122)), с. 70–74.

Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E. et al. Carboniferous bentonites from 10th khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis. *Applied Clay Science.* 2021. 215, 106308.

Тюпина Е.А., Прядко А.В. Получение сорбента для анионных форм радиоактивного иода на основе силикагеля, модифицированного хлоридом серебра с использованием хлорида железа (III). Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров: Сборник тезисов Четвертой научно-практической конференции, 21 – 22 сентября 2022 г. ФГУП «РАДОН». 2022. с. 42–43.

Контактные взаимодействия материалов ИББ (бентонит-сталь) в модельных условиях ПГЗРО

И.А. Морозов¹, В.В. Крупская^{1,2}, П.П. Козлов³

Бентонитовые глины являются неотъемлемым компонентом всех концепций по захоронению радиоактивных отходов (РАО), что обусловлено уникальным набором свойств, присущим этим материалам (Крупская и др., 2020, Belousov и др., 2019), которые позволяют рассматривать бентонитовые глины в проектируемых пунктах глубинного захоронения РАО (ПГЗРО).

Преобразования бентонитов, в том числе и трансформационные преобразования смектитов, исследуются на основе экспериментов в различных исследовательских лабораториях, в частности в подземных исследовательских лабораториях Швеции и Швейцарии (Kaufhold et al., 2013; Alonso и др., 2017; Dohrmann и др., 2012; Hadi и др., 2019).

Так как захоронения РАО в глубинных геологических формациях должны быть рассчитаны на изоляцию отходов на протяжении длительного промежутка времени, то необходимо спрогнозировать возможные изменения основных свойств бентонитового буфера с бетоном (Tuurina et al., 2023) и металлическим контейнером с РАО, например из стали (Hadi и др., 2019; Sasamoto и др., 2017; Balmer, Kaufhold, Dohrmann, 2017), так как контакт бентонитового буфера с высокощелочным бетоном и корродирующими материалами приводит к изменениям фазового состава и может оказать негативное влияние на сохранение функций безопасности на требуемый период времени.

Ранее проведенные исследования по взаимодействию бентонита месторождения 10-й Хутор с выщелатом бетонов свидетельствуют о высокой устойчивости изученных бентонитов в агрессивной среде с высоким рН (Morozov и др., 2022).

Для определения стабильности кристаллической структуры смектита при контактном взаимодействии со сталью, как возможного материала упаковки с РАО, были взяты образцы стали с подтвержденной маркой СТЗ и бентониты 2-х месторождений: 10-й Хутор (Belousov и др., 2021) и Таганское, как наиболее перспективные по своим свойствам. Эксперимент проводился в титановых автоклавах при температуре 120°C в сушильном шкафу. Соотношение фаз бентонит:сталь:раствор составило 1:1:10 по массе. Длительность эксперимента составила 1, 3 и 6 месяцев.

Для изучения трансформационных преобразований в смектитах использовался комплекс методов, позволяющий зафиксировать изменения в кристаллической структуре смектита и включают в себя рентгенодифракционные методы, рентгенофлюорисцентный анализ, ИК-спектроскопию в ближней области, термический анализ, мессбаурэвскую спектроскопию и ряд других дополнительных методов.

В результате проведенных работ выявлены изменения в составе и строении бентонитов и стали, получены численные характеристики этих

¹ ИГЕМ РАН, Москва, ivan.morozov@yandex.ru

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, krupskaya@ruclay.com

³ РХТУ имени Д.И. Менделеева, Москва, kozlovpavel96@gmail.com

изменений, которые будут использованы при термодинамическом моделировании с целью прогноза эволюции материалов инженерных барьеров на заданную проектом перспективу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-17-00252.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 10, № 1. С. 35–55.

Belousov P., Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite. Minerals, 2019, vol. 9, no. 10, p. 625.

Kaufhold S. и др. Mineralogical investigations of the first package of the alternative buffer material test – I. Alteration of bentonites. Clay Miner. 2013. Т. 48, № 2. С. 199–213.

Alonso M.C. и др. Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part I: Concrete alteration. Physics and Chemistry of the Earth. 2017. Т. 99. С. 38–48.

Dohrmann R. и др. Interlaboratory CEC and exchangeable cation study of bentonite buffer materials: I. Cu(II)-triethylenetetramine method. Clays Clay Miner. 2012. Т. 60, № 2. С. 162–175.

Hadi J. и др. Eighteen years of steel–bentonite interaction in the FEBEX in situ test at the Grimsel Test Site in Switzerland. Clays Clay Miner. 2019. Т. 67, № 2. С. 111–131.

Тюпина Е.А., Козлов Р.Р., Крупская В.В. Application of cement-based materials as a component of an engineered barrier system at geological disposal facilities for radioactive waste—a review // Energies. 2023. Vol. 16, № 2. 605.

Sasamoto H. и др. Mineralogical, physical and chemical investigation of compacted Kunigel V1 bentonite in contact with a steel heater in the ABM test package 1 experiment, Åspö laboratory, Sweden. Clay Miner. Cambridge University Press, 2017. Т. 52, № 1. С. 127–141.

Balmer S., Kaufhold S., Dohrmann R. Cement-bentonite-iron interactions on small scale tests for testing performance of bentonites as a barrier in high-level radioactive waste repository concepts. Appl Clay Sci., 2017. Т. 135. С. 427–436.

Morozov I. и др. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. Applied Sciences. 2022. Т. 12, № 6. С. 3074.

Belousov P. и др. Carboniferous Bentonites of 10th Khutor Deposit (Russia): Geology, Mineralogy, Genesis and Properties. Appl Clay Sci., 2021. Т. 215, № March. С. 9365.

База данных потенциальных материалов ИББ, как компонента информационной системы обоснования безопасности ПГЗРО

А.А. Рукавичникова¹, Т.А. Королева²

На данный момент международным сообществом признано (IAEA, Vienna, 2003), что глубинное захоронение в геологических формациях с соблюдением принципа многобарьерной защиты является наиболее приемлемым вариантом изоляции высокоактивных отходов от биосферы. Создание ПГЗРО требует масштабных усилий для решения широкого спектра взаимосвязанных научных и технических задач с участием большого числа научных и проектных организаций. Наилучшим способом обеспечения продуктивного взаимодействия и упрощения обменом информацией является разработка и использование информационной системы.

Система PULSE (Project of the Underground Laboratory Scientific Escort) разрабатывается как база знаний программы исследований и информационной поддержки обоснования долговременной безопасности ПГЗРО на участке «Енисейский» (Красноярский край) в целом.

Выделение в PULSE подсистемы для накопления и структуризации данных о потенциальных глинистых материалах ИББ для различных концепций ПГЗРО является естественным и необходимым шагом разработки такой базы знаний. т.к. исследования свойств глинистых материалов ИББ, технологий и сырья для их изготовления являются значительной частью комплексной программы исследований. На рисунке 1 представлено главное меню системы и место соответствующего подраздела в общей структуре.

Раздел «Инженерные барьеры безопасности» ориентирован на хранение информации о потенциальных материалах инженерных барьеров безопасности, в частности по глинистым материалам – бентонитовым и каолиновым глинам различных месторождений, а также их смесям. Представлены данные о глинах: месторождения 10-й Хутор (респ. Хакасия, Россия), Таганское (Казахстан), Зырянское (Курганская обл., Россия), Даш-Салахлинское (Азербайджан) и Кантатское (Красноярский край, Россия).

¹ ИБРАЭ РАН, Москва, taa@ibrae.ac.ru

² ИГЕМ РАН, Москва

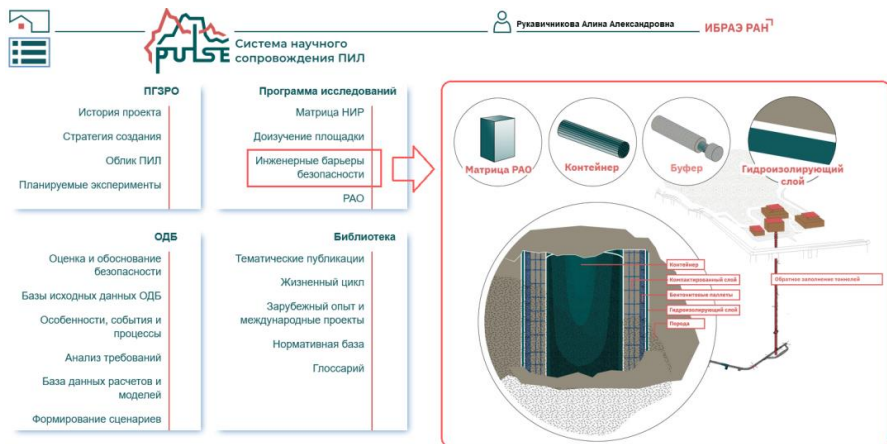


Рис. 1 Меню системы PULSE. Подраздел «Инженерные барьеры безопасности»

Для каждого образца приводится описание и фотографии сырья, файлы, описывающие проведенные исследования, данные по составу, строению и свойствам материалов, ссылки на публикации. На настоящий момент информация по глинистым материалам представлена наиболее подробно (и продолжает пополняться), в дальнейшем планируется дополнение имеющихся данных столь же детальной информацией по другим материалам ИББ (бетонам, материалам контейнеров и др.). Сведения об образцах глинистых материалов в PULSE могут связываться с информацией из других подсистем: требованиями различного уровня, описанием лабораторных, модельных, макетным и полномасштабных экспериментов, рассматриваемыми вариантами компоновки системы ИББ. Насыщение информационной системы такими связями – кропотливая экспертная работа, но обеспечивающая в результате прозрачность аргументов – необходимое условие демонстрации уверенности в безопасности захоронения долгоживущих РАО в геологической среде.

International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series No. 413. Scientific and technical basis for the geological disposal of radioactive wastes. – IAEA, Vienna, 2003.

Стабильность глинистых частиц в подземных водах с учетом биогеохимических факторов для оценки рисков псевдоколлоидного транспорта актинидов

А.В. Сафонов¹

Глинистые материалы нашли широкое применение в инженерных барьерах безопасности при захоронении радиоактивных отходов и консервации радиационно-опасных объектов. С течением времени при контакте с геологической средой возможно частичное размывание глинистых барьеров, что при деградации металлических и бетонных барьеров безопасности может приводить к риску псевдоколлоидного переноса радионуклидов в ближней зоне хранилищ. Стабильность глинистых коллоидов, и, соответственно, риск псевдоколлоидного транспорта радионуклидов, определяется рядом факторов, среди которых наиболее важными являются солевой фон, а также присутствие соединений (фосфаты, железо, органические молекулы, в том числе биогенного происхождения) способных стабилизировать или дестабилизировать глинистые частицы.

Целью данной работы являлась оценка стабильности частиц бентонитовой глины месторождения 10-й Хутор (республика Хакасия) в растворах, моделирующих состав подземных вод ближней зоны участка ПЗРО «Енисейский».

Установлено, что различные катионы разнонаправленно влияют на стабильность глинистых частиц в растворе. Так, добавление ионов Mg^{2+} и HCO_3^- привело к частичной стабилизации глинистых взвесей, при этом, добавление ионов PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и Cl^- привело к седиментации частиц всех размеров. Добавление Fe^{3+} не привело к видимому эффекту. В присутствии микробных метаболитов наблюдалась значительная седиментация глинистых частиц, добавление ионов PO_4^{3-} и Fe^{3+} ускорило седиментацию. Важно отметить, что в присутствии глинистых частиц в растворах модельной воды наблюдался эффект формирования крупных нестабильных агрегатов плутония нептуния и урана. Протекание микробных процессов значительно ускорило формирование глинистых актинидосодержащих макрочастиц. Таким образом, в геологической среде ближней зоны хранилища РАО можно ожидать, что протекание микробных процессов может снижать риски псевдоколлоидного транспорта радионуклидов, являясь дополнительным биогеохимическим барьером.

¹ ИФХЭ РАН, Москва, alexeysafonof@gmail.com

Влияние минерального состава глины и температуры на сорбцию Cs(I), Sr(II), Np(V)

**И.Р. Тонян¹, А.С. Семенкова¹, И.А. Морозов²,
А.Ю. Романчук¹**

Важным этапом при захоронении высокоактивных отходов является создание подземной исследовательской лаборатории для всестороннего анализа и обоснования безопасности захоронения. Предполагается создание мультибарьерной системы безопасности, в качестве одного из материалов которой будут применены глины, обладающие высокой сорбционной способностью по отношению к радионуклидам и низкой водопроницаемостью. К перспективным материалам относят природные глины, на сорбционные и изоляционные свойства которых существенно влияет минеральный состав. Концепция глубинного захоронения предполагает повышение температуры на контейнер с барьером до 80°C, что может привести к частичному растворению глин (1), изменению состава раствора, а также оказать влияние на термодинамику сорбции радионуклидов.

В работе было изучено влияние температуры и времени выдерживания на минеральный состав образцов глин, состав раствора и сорбцию ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ²³⁷Np. Эксперименты проводились на образцах глин месторождений 10-й Хутор, Таганское и Кантатское при температурах 25 и 75°C в широком диапазоне pH. Для всех образцов глин наблюдается повышение содержания Al³⁺ и двухзарядных катионов Mg²⁺ и Ca²⁺ в растворе при увеличении температуры и времени контакта с образцом. Наблюдаемый эффект может быть связан с частичной деструкцией глинистых и примесных минералов, причем скорость данного процесса увеличивается с увеличением температуры.

Обнаруженное влияние температуры на состав раствора может являться причиной различия в температурных зависимостях исследуемых катионов. Для Cs(I) наблюдается снижение сорбции при повышении температуры и увеличении длительности выдерживания. Подобное поведение может быть обусловлено увеличением концентрации вымываемых катионов в растворе с течением времени, что повышает конкуренцию между Cs⁺(I) и катионами в растворе. Кроме того, в случае Cs(I) повышение температуры способствует увеличению подвижности катиона ввиду низкой энергии гидратации, что вызывает десорбцию с поверхности глинистого материала (2). Увеличение температуры и времени слабо влияют на сорбцию Sr(II), но в случае Np(V) наблюдается небольшое увеличение сорбции в щелочной среде при повышении температуры. Для Np(V) подобное поведение обусловлено необходимостью дегидратации

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, e-mail: iton612@yandex.ru

² ИГЕМ РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., 35

катиона для образования внутрисферных комплексов на поверхности глинистых минералов (3).

Минеральный состав глин играет важную роль в сорбции изучаемых радионуклидов (табл. 1.).

Таблица 1. Минеральный состав исследуемых образцов

Образец, месторождение	Основной минеральный состав, %
Таганское	Смектит 73 %.
10 Хутор	Монтмориллонит 65,2 %, иллит 5,5%.
Кантатское	Каолинит 52,5%, смектит 19,1%, иллит 3%.

Для более подробного изучения поведения радионуклида на представленных образцах, были построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций Cs(I). Полученные изотермы были промоделированы и показали наличие двух типов сорбционных центров для образцов месторождений 10 Хутор и Кантатское и один тип для образца Таганского месторождения. На основании литературных данных (4) были рассчитаны концентрации сорбционных центров, а также осуществлено термодинамическое моделирование полученных изотерм сорбции (рис. 1) и рН-зависимостей.

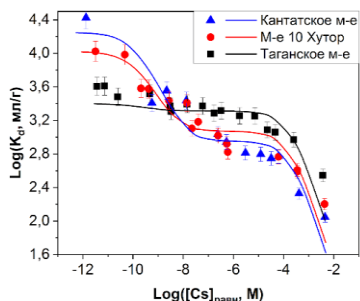


Рис. 1. Изотермы сорбции Cs(I) на образцах месторождений Кантатское, 10 Хутор, Таганское. Сплошными линиями обозначены изотермы, полученные термодинамическим моделированием

Работа выполнена в рамках договора №56-НИР-ВНБ-2022-23.

Rozalén M., Brady P. V., Huertas F.J. Surface chemistry of K-montmorillonite: Ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics // J. Colloid Interface Sci. Elsevier Inc., 2009. Vol. 333, № 2. P. 474–484.

Shahwan T., Akar D., Eroğlu A.E. Physicochemical characterization of the retardation of aqueous Cs+ ions by natural kaolinite and clinoptilolite minerals // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 285, № 1. P. 9–17.

Tertre E. et al. Experimental sorption of Ni²⁺, Cs⁺ and Ln³⁺ onto a montmorillonite up to 150°C // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69, № 21. P. 4937–4948.

Missana T. et al. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 128. P. 266–277.

Участие Томского политехнического университета в работах с барьерными глинистыми материалами

А.О. Павлюк¹, Д.О. Чубреев¹

В Томском политехническом университете (ТПУ) при поддержке АО «ТВЭЛ» и МГУ им. Ломоносова в 2022 году создан научно-исследовательский центр вывода из эксплуатации ядерных объектов (НИЦ ВЭ), направленный на развитие технологий и методических подходов в области вывода из эксплуатации и обращения с радиоактивными отходами. Уникальность центра заключается в том, что там не только разрабатываются технологии, но и подготавливаются соответствующие специалисты. В состав центра входят две лаборатории: лаборатория по исследованию облученного графита и лаборатория по исследованию глиносодержащих барьерных материалов (ЛИББ).

Основными задачами ЛИББ являются проведение НИОКР с использованием барьерных глинистых материалов (БГМ), контроль качества выпускаемого БГМ, организация и участие в межлабораторных сличительных испытаниях, разработка и стандартизация методик по определению характеристик БГМ, а также создание макетов и стендов по тестированию БГМ. Работа ЛИББ сосредоточена в нескольких школах ТПУ: лаборатории «Грунтоведение и механика грунтов» инженерной школы природных ресурсов, лаборатории рудоподготовки и обогащения инженерной школы ядерных технологий (ИЯТШ) и научно-образовательном центре Н.М. Кижнера инженерной школы новых производственных технологий. Облучательные эксперименты с глинистыми материалами проводятся на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т и циклотроне «Р-7М» ИЯТШ. Кроме того, в структуре ТПУ имеется аккредитованный центр метрологии, который имеет право оказывать услуги по разработке и аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе документов в области работ с БГМ.

В настоящее время в НИЦ ВЭ инициирована работа по оценке влияния ионизирующего излучения на свойства БГМ. Проводятся исследования валового минерального состава, содержания глинистых минералов, микроминерального состава, элементного состава и морфологии микроминеральных частиц БГМ до и после радиационного воздействия в реакторе ИРТ-Т. В качестве БГМ используется глинопорошок бентонитовый с месторождения бентонитовых глин Хакасии. В дальнейшем планируется рассмотреть влияние ионизирующего излучения на сорбционные и другие физико-химические свойства глинистых материалов.

В рамках реализации программы научно-технологического обеспечения работ по обоснованию выбора БГМ, применяемых при реализации проектов на заключительной стадии жизненного цикла объектов использования атомной энергии планируется привлечение ЛИББ к участию в межлабораторных сличительных испытаниях образцов

¹ ТПУ, Томск, dimanich@tpu.ru

БГМ, в результате которых, в том числе будет проведена сертификация образца БГМ для дальнейшего контроля качества глинистых материалов.

На базе аккредитованной лаборатории «Грунтоведение и механика грунтов» в настоящий момент возможно определение 16 из 24 показателей БГМ. В этом году будет поставлено дополнительное оборудование в лабораторию, что позволит увеличить количество определяемых показателей до 20.

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации	
Председатели организационного комитета						
1	Кузнецов	Антон	Борисович	Санкт-Петербург	Antonbor9@mail.ru	ИГГД РАН
2	Зайцева	Татьяна	Сергеевна	Санкт-Петербург	z-t-s@mail.ru	ИГГД РАН
Состав организационного комитета						
3	Гаврилова	Анастасия	Андреевна	Санкт-Петербург	gavryusha.dipsi@mail.ru	ИГГД РАН
4	Королева	Татьяна	Александровна	Москва	tanakoro@yandex.ru	ИГЕМ РАН
5	Нестеренко	Анастасия	Андреевна	Москва	555stasy@bk.ru	ИГЕМ РАН
6	Ситкина	Дарья	Романовна	Санкт-Петербург	dariasitkina@gmail.com	ИГГД РАН
7	Салимгараева	Ляйсан	Ильшатовна	Санкт-Петербург	fluoritecaf2@mail.ru	ИГГД РАН
8	Чеботарева	Виктория	Андреевна	Санкт-Петербург	chebyschek@gmail.com	ИГГД РАН
10	Морозов	Иван	Аркадьевич	Москва	ivan.morozov@yandex.ru	ИГЕМ РАН
11	Рощин	Марат	Олегович	Москва	roshchin2m8@gmail.com	ИГЕМ РАН
12	Закусина	Анастасия	Вячеславовна	Москва	a.zakusina@gmail.com	МГУ им. М.В. Ломоносова

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации	
Председатель программного комитета						
1	Крупская	Виктория	Валерьевна	Москва	krupskaya@ruclay.com	ИГЕМ РАН
Состав программного комитета						
2	Белусов	Петр	Евгеньевич	Москва	pitbl@mail.ru	ИГЕМ РАН
3	Блохин	Павел	Анатолевич	Москва	blokhin@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
4	Вознесенский	Евгений	Арнольдович	Москва	eugene@geoenv.ru	ИГЭ РАН
5	Голубева	Ольга	Юрьевна	Санкт-Петербург	olga_isc@mail.ru	ИХС РАН
6	Калмыков	Степан	Николаевич	Москва	SNKalmykov@pran.ru	РАН
7	Новикова	Людмила	Анатолевна	Воронеж	yonk@mail.ru	ВГЛУ
8	Постникова	Ольга	Васильевна	Москва	olgapostnikova@yandex.ru	РГУ нефти и газа
9	Рудмин	Максим	Андреевич	Томск	rudminma@gmail.com	НИ ТПУ
10	Румынин	Вячеслав	Гениевич	Санкт-Петербург	rumynin@hgepro.ru	СПБО ИГЭ РАН
11	Сахаров	Борис	Александрович	Москва	sakharovba@gmail.com	ГИН РАН
12	Ситдикова	Ляля	Мирсалиховна	Казань	sitdikova8432@mail.ru	ИГиНГТ К(П)ФУ
13	Тимофеева	Мария	Николаевна	Новосибирск	timofeeva@catalysis.ru	ИК СО РАН
14	Толпешта	Инна	Игоревна	Москва	itolp@soil.msu.ru	МГУ
15	Тюпина	Екатерина	Александровна	Москва	tk1972@mail.ru	РХТУ
16	Уткин	Сергей	Сергеевич	Москва	uss@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
17	Чернов	Михаил	Сергеевич	Москва	miha.chernov@ya.ru	МГУ
18	Шалдыбин	Михаил	Викторович	Томск	shaldybinmv@yandex.ru	ТомскНИПИнефть

СПИСОК ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ УЧАСТНИКОВ

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. Почта	Название организации
1	Абрамова	Елена	Сергеевна	Москва	gorchicta246@mail.ru	ИФХЭ РАН
2	Аликина	Юлия	Александровна	Санкт-Петербург	morozowa_u_a@mail.ru	ИХС РАН
3	Артемьев	Григорий	Денисович	Москва	artemyev56@gmail.com	ИФХЭ РАН
4	Бектемирова	Турсунай	Абдупаттаевна	Бишкек	tursunai08@mail.ru	ИГ НАНКР
5	Белобородов	Денис	Евгеньевич	Москва	beloborodov@ifz.ru	ИФЗ РАН
6	Богатов	Сергей	Александрович	Москва	sbg@ibrae.ac.ru	ФГБУН ИБРАЭ РАН
7	Болдырев	Кирилл	Александрович	Москва	kaboldyrev@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
8	Бутенко	Элеонора	Олеговна	Москва	grinenkoeo1985@gmail.com	РХТУ
9	Варламов	Евгений	Борисович	Москва	evgheni968@rambler.ru	ФГБНУ ФИЦ им. В.В. Докучаева
10	Вторушина	Элла	Александровна	Ханты-Мансийск	maximandella@mail.ru	АУ "НАЦ РН им. В.И. Шпильмана"
11	Гладышев	Александр	Евгеньевич	Воронеж	info@pkloz.ru	ООО ПК "ЛОЗ"
12	Глушак	Артём	Андреевич	Москва	aaglushak@edu.hse.ru	НИУ ВШЭ
13	Горобцов	Денис	Николаевич	Москва	dngorobtsov@mail.ru	МГРИ
14	Градова	Маргарита	Алексеевна	Москва	m.a.gradova@gmail.com	ФИЦ ХФ РАН
15	Грушичев	Антон	Геннадьевич	Тверь	anton@tgph.ru	
16	Данилин	Игорь	Вячеславович	Москва	danilin.i@mail.ru	МГУ им. М.В. Ломоносова
17	Данилович	Дмитрий	Петрович	Санкт-Петербург	dmitrydanilovich@gmail.com	СПбГТИ(ТУ)
18	Дара	Ольга	Марковна	Москва	olgadara@mail.ru	ИО РАН

Российская Группа по глинам и глинистым минералам – Russian Clay Group

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. Почта	Название организации	
19	Житова	Елена	Сергеевна	Петропавловск-Камчатский	zhitova_es@mail.ru	ИВиС ДВО РАН
20	Зайцева	Татьяна	Сергеевна	Санкт-Петербург	z-t-s@mail.ru	ИГГД РАН
21	Закусина	Ольга	Валерьевна	Москва	o.zakusina@yandex.ru	ИГЕМ РАН
22	Закусина	Анастасия	Вячеславовна	Москва	a.zakusina@gmail.com	МГУ им. М.В. Ломоносова
23	Залуцкий	Александр	Альбертович	Ярославль	zalutskii@mail.ru	ЯГТУ
24	Зеленецкая	Екатерина	Петровна	Томск	zeka@tpu.ru	ТПУ
25	Зеленина	Дарья	Андреевна	Москва	zelenina_darya_soboleva@mail.ru	ИФХЭ РАН
26	Ивановский	Сергей	Андреевич	Санкт-Петербург	si@pvp-snk.ru	ООО "ПВП СНК"
27	Изосимова	Юлия	Геннадьевна	Москва	izosimova.julya@yandex.ru	МГУ им. М.В. Ломоносова
28	Ильина	Ольга	Александровна	Москва	ilina@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
29	Кадакина	Алена	Валерьевна	Москва	alyonakad50@gmail.com	МГУ
30	Калашникова	Галина	Олеговна	Апатиты	g.kalashnikova@ksc.ru	ФИЦ КНЦ РАН
31	Калинина	Наталья	Андреевна	Томск	nak58@tpu.ru	НИ ТПУ
32	Камышева	Раиса	Александровна	Москва	kamisheva.raisa@yandex.ru	МГУ
33	Карпенко	Федор	Сергеевич	Москва	kafs08@bk.ru	ИГЭ РАН
34	Каспржицкий	Антон	Сергеевич	Ростов-на-Дону	akasprzhitsky@yandex.ru	ФГБОУ ВО РГУПС
35	Ким	Ксения	Борисовна	Воронеж	kmkseniya@yandex.ru	ФГБОУ ВО "ВГУИТ"
36	Козлов	Павел	Павлович	Москва	kozlovpavel96@gmail.com	РХТУ им. Д.И. Менделеева
37	Крайнов	Алексей	Владимирович	Воронеж	aleksey_vsu_go@mail.ru	ВГУ
38	Красильников	Павел	Владимирович	Москва	krasilnikov@soil.msu.ru	МГУ им. М.В. Ломоносова
39	Крот	Анна	Дмитриевна	Москва	anna.d.krot@gmail.com	МГУ им. М.В. Ломоносова

Российская Группа по глинам и глинистым минералам – Russian Clay Group

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. Почта	Название организации
40	Кузнецов	Антон	Борисович	Санкт-Петербург	Antonbor9@mail.ru	ИГГД РАН
41	Лебедева	Марина	Павловна	Москва	m_verba@mail.ru	ФГБНУ ФИЦ им. В.В. Докучаева
42	Леонтьева	Татьяна	Геннадьевна	Минск	t.leontieva@tut.by	Научное учреждение "ОИЭЯИ -Сосны"
43	Лепёшкин	Евгений	Владимирович	Воронеж	le@pkloz.ru	ООО ПК "ЛОЗ"
44	Линге	Иннокентий	Игоревич	Москва	iil@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
45	Маковская	Наталья	Александровна	Минск	ferapontova@tut.by	ОИЭЯИ - Сосны НАН Беларуси
46	Максимов	Прокопий	Николаевич	Томск	yakutprosh@gmail.com	ТПУ
47	Маннапова	Ляйсан	Минисовна	Казань	liaisan.mannapova@yandex.ru	К(П)ФУ
48	Мезенцева	Софья	Сергеевна	Москва	weirdgra4@gmail.com	ИГЕМ РАН
49	Милаш	Алексей	Васильевич	Воронеж	pirit86@yandex.ru	ФГБОУ ВО "ВГУ"
50	Миловзоров	Николай	Геннадиевич	Москва	mng@tescan.ru	ООО "ТЕСКАН"
51	Мусаэлян	Роман	Эдуардович	Москва	romaniero1@gmail.com	Почвенный институт
52	Никулин	Иван	Иванович	Санкт-Петербург	iinikulin@gmail.com	ООО "НН ТС"
53	Новгородова	Маргарита	Алексеевна	Москва	novgorodovama@mgri.ru	МГРИ
54	Павлова	Ирина	Аркадьевна	Екатеринбург	htko@yandex.ru	УрФУ
55	Павлюк	Александр	Олегович	Томск	Pavlyuk17@tpu.ru	ТПУ
56	Паниковровский	Тарас	Леонидович	Апатиты	t.panikorovskii@ksc.ru	ФИЦ КНЦ РАН
57	Перечнев	Роман	Викторович	Ханты-Мансийск	roma_perechnev@mail.ru	АУ НАЦ РН им. В. И. Шпильмана
58	Подковыров	Виктор	Николаевич	Санкт-Петербург	vpodk@mail.ru	ИГГД РАН
59	Поздняков	Дмитрий	Васильевич	Воронеж	sale@pkloz.ru	ООО ПК "ЛОЗ"

Российская Группа по глинам и глинистым минералам – Russian Clay Group

Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. Почта	Название организации	
60	Покидько	Борис	Владимирович	Москва	pokidko2000@mail.ru	ИГЕМ РАН
61	Понарядов	Алексей	Викторович	Сыктывкар	avponaryadov@geo.komisc.ru	ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
62	Прядко	Артём	Викторович	Москва	pryadko-a1557@yandex.ru	РХТУ им. Д.И. Менделеева
63	Рубан	Алексей	Сергеевич	Томск	ruban@tpu.ru	НИ ТПУ
64	Рукавичникова	Алина	Александровна	Москва	taa@ibrae.ac.ru	ИБРАЭ РАН
65	Румянцева	Анастасия	Олеговна	Москва	rumyantseva.anastasia2017@yandex.ru	ИГЕМ РАН
66	Рязанова	Елена	Ивановна	Москва	er@pvp-snk.ru	ООО «ПВП «СНК»
67	Савко	Аркадий	Дмитриевич	Воронеж	asavko@geol.vsu.ru	ВГУ
68	Сафонов	Алексей	Владимирович	Москва	alexeysafonof@gmail.com	ИФХЭ РАН
69	Сафонов	Дмитрий	Эрнстович	Санкт-Петербург	sde@tescan.ru	ООО "ТЕСКАН"
70	Седова	Анна	Михайловна	Санкт-Петербург	karpovaam@gmail.com	СПбГУ, ИНОЗ
71	Сёмин	Павел	Викторович	Москва	semin@bentonit.ru	Компания Бентонит
72	Сидоренко	Александр	Юрьевич	Минск	Camphene@gmail.com	ИХНМ НАН Беларуси
73	Сидорова	Елена	Юрьевна	Казань	lena353@list.ru	К(П)ФУ
74	Смирнов	Григорий	Сергеевич	Москва	gsmirnov@hse.ru	НИУ ВШЭ
75	Софинская	Оксана	Александровна	Казань	ushik2001@mail.ru	К(П)ФУ
76	Тазина	Анна	Ивановна	Москва	tazina2014@mail.ru	МГРИ
77	Тарарушкин	Евгений	Викторович	Москва	etararushkin@hse.ru	НИУ ВШЭ
78	Тонян	Ирина	Рубеновна	Москва	iton612@yandex.ru	МГУ им. М.В.Ломоносова
79	Хасанова	Наиля	Мидхатовна	Казань	nkhasano@yandex.ru	ИГиНГТ К(П)ФУ
80	Чубреев	Дмитрий	Олегович	Томск	dimanch@tpu.ru	НИ ТПУ

Портативные анализаторы XRF и XRD – лучшие результаты при совместном использовании

Помимо длительных и дорогостоящих лабораторных анализов руд и горных пород, существуют иные способы получения достоверной геологической информации. Можно получать данные об элементном и минеральном составе образцов прямо в полевых условиях. Для этого применяются портативные рентгенофлуоресцентные анализаторы элементного состава (XRF), а также портативные рентгеновские дифрактометры для фазового анализа (XRD). Они помогают сократить время на геологоразведку и дают возможность принимать важные решения непосредственно на месте проведения изысканий.

- Широкий диапазон измеряемых элементов: от Mg до U
- Высокая скорость анализа: от 10 до 120 секунд;
- Маленький вес – всего 1,5 кг;
- Удобство интерпретации результатов: выведение отчетов на телефон или компьютер в формате .csv или .pdf;



- Высокая сходимость с лабораторными данными
- Неразрушающий метод контроля – образец остается целым.

Преимущества портативных дифрактометров для минералогического анализа:

- Анализ пробы занимает 5-20 минут
- Маленькая навеска – для анализа достаточно 20 мг пробы

- Легкая пробоподготовка: истирание до 150 мкм и упаковка кюветы с помощью ультразвука занимает меньше минуты
- Уникальная система вибрации пробы позволяет заменить традиционный гониометр
- Возможность работы в самых суровых условиях благодаря пылевлагозащитному корпусу и отсутствию движущихся частей
- Прибор весит всего 15 кг и может работать как от сети, так и от батареи
- Встроенное программное обеспечение CrystalX позволяет получить надежные результаты прямо во время анализа

Больше информации на сайте ПВП СНГ : www.pvp-snk.ru



<https://www.youtube.com/@pvpsnk>

Официальный дистрибьютор SCIAPS - ООО «ПВП «СНГ»,
info@pvp-snk.ru , 8(800)777-07-04, 8(495)640-57-74



Официальный дистрибьютор OLYMPUS в Республике Казахстан -
ТОО «ПВП «СНГ», info@pvp-snk.kz +7 (727) 232-23-34



浩元仪器

HAO YUAN INSTRUMENT

ТЕСКАН

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР



Рентгеновские порошковые дифрактометры DX-27mini и DX-2700BH фирмы Hao Yuan Instruments

Приборы широко используются при анализе глинистых минералов (возможна съемка от одного градуса по 2θ), цементных строительных материалов, объектов окружающей среды, пыли, продуктов химических производств, фармацевтических препаратов, асбеста, руд и горных пород, полимеров и др.

Решаемые задачи:

- Идентификация фаз в неизвестных образцах
- Количественный анализ известных фаз в смешанных образцах
- Анализ методом Ритвельда

Дополнительные возможности DX-2700BH

- Исследование фазовых превращений при изменении температуры в диапазоне от температуры жидкого азота до $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Идентификация фаз в тонкопленочных образцах, определение толщины многослойной пленки, анализ плотности
- Анализ текстуры и остаточных напряжений

Приборы изготовлены с использованием самых передовых технологий, а точность гониометра соответствует современным мировым стандартам. Источник и детектор рентгеновского излучения работают стабильно в течение длительного времени, обеспечивая точность положения дифракционного пика, формы пика и измерения интенсивности. Прибор предназначен для высокопроизводительного качественного и количественного фазового анализа что обеспечивается высокостабильным рентгеновским генератором, высокоточным гониометром, быстрым и надёжным детектором



Ключевые характеристики:

- Высокочастотный высоковольтный рентгеновский генератор не только улучшает стабильность прибора, но и обеспечивает повторяемость измеренных данных.
- Передовая металлокерамическая рентгеновская трубка, обеспечивает длительный срок службы.
- Погрешность измерения угла во всём диапазоне значений менее $0,02^\circ$.
- Дополнительные приспособления расширяют область применения: высокотемпературная и низкотемпературная камеры, держатель для анализа текстур подключаются по принципу "plug and play", что обеспечивают автоматическую идентификацию устройств и последующее управление ими программой дифрактометра.
- Безусловная защита от рентгеновского излучения, включающая автоматическую блокировку дверцы дифрактометра при проведении измерений.
- Основные компоненты прибора изготавливаются производителем дифрактометров самостоятельно.

Официальный дистрибьютор: ООО "ТЕСКАН"

Контакты:

г. Санкт-Петербург, Гражданский проспект,
д.11
Метро: Площадь Мужества; Академическая
info@tescan.ru
+7 (812) 322-58-99

г. Москва, ул. Автозаводская, д.14
Метро: Автозаводская
info@tescan.ru
+7 (495) 445-55-45

Научное издание

**ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ – 2023:
VI РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ-2023».**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ, 13-16 ИЮНЯ 2023 Г. МАТЕРИАЛЫ ДОКЛАДОВ.

Российская группа по глинам и глинистым минералам;
Коллектив авторов

www.ruclay.com

Глины и глинистые минералы - 2023. VI Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023». Санкт-Петербург, 13-16 июня 2023 г.
Материалы докладов.
М.: ИГЕМ РАН, 2023. 232 с.

Редакция и дизайн издания: В.В. Крупская, Т.С. Зайцева, И.И. Толпешта, М.С. Чернов,
Т.А. Королева, А.А. Нестеренко



Подписано к печати: 05.06.2023.
Формат 60×90/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Уч. изд. л. 14.5
Тираж 300 экз. Заказ № 2731

Отпечатано в ИПЦ «ПОЛИТЕХ-ПРЕСС»
194064, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29Б, 3 этаж.
e-mail: polytechpress@yandex.ru, www. polytechpress.ru

