

PACSnumbers: 62.23.Pq, 68.37.Hk, 81.07.Bc, 81.70.Pg, 82.70.Dd, 83.60.-a, 83.80.Hj, 87.85.Rs

Моделирование наноструктурных процессов в рудных материалах и пелоидах

А. В. Панько¹, Е. А. Цыганович¹, И. Г. Ковзун¹, В. А. Прокопенко^{1,2},
В. А. Олейник¹, Е. М. Никипелова³

¹Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренко НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна

²Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
просп. Перемоги, 37, корп. 4,
03056 Київ, Україна

³ГУ «Український науково-дослідницький інститут
медичної реабілітації і курортології МОЗ України»,
пер. Лермонтовський, 6,
65014 Одеса, Україна

С использованием коллоидно-химических и биокolloидных методов, а также методов физико-химической геомеханики выполнено моделирование механо- и нанохимических трансформаций в полиминеральных железооксидносиликатных рудных материалах (ЖСРМ) и в их составляющих — кварце, силикатах, оксидо-гидроксидах железа, что позволило расширить возможности оценки механизмов природных минералогических и техногенных наноструктурных превращений в ЖСРМ, а также путей их рационального практического использования. Установлено определяющее влияние процессов механохимического и микробиологического диспергирования как плотных наноструктурированных ЖСРМ, так и их осадочных образований на скорость и характер контактных межчастичных взаимодействий, протекающих с участием нанокластеров и наночастиц карбонатов, силикатов и гидроксидов железа различного химического строения.

З використанням колоїдно-хімічних і біоколоїдних метод та метод фізико-хімічної геомеханіки виконано моделювання механо- і нанохімічних трансформаций у полімінеральних залізооксидносілікатних рудних матеріалах (ЗСРМ), а також у їхніх складових — кварці, силікатах, оксидо-гидроксидах заліза, що уможливило розширити можливості оцінювання механізмів природних мінералогічних і техногенних наноструктурних перетворень у ЗСРМ, а також шляхів їх раціонального практичного використання. Встановлено визначальний вплив процесів механохімічного і мік-

робиологічного диспергування як щільних наноструктурованих ЗСРМ, так і їхніх осадових утворень на швидкість і характер контактних міжчастинкових взаємодій, які перебігають за участю нанокластерів і наночастинок карбонатів, силікатів і гідроксидів заліза різної хемічної будови.

Modelling of mechano- and nanochemical transformations in ore materials and in disperse components of polymineral iron-oxide-silicate ore materials (ISOM)—quartz, silicates, iron oxide-hydroxides is done using colloid-chemical, biocolloidal and physicochemical geomechanical methods. That allows broadening opportunities to estimate the mechanisms of natural mineralogical and technogeneous nanostructural transformations in ISOM as well as the ways of their rational practical use. It is established the determinative influence of both the mechanochemical and microbiological dispersion processes of dense nanostructural ISOM and of their sedimentary formations on velocity and behaviour of contact interparticle interactions, which occur with a participation of nanoclusters and nanoparticles of carbonates, silicates and iron hydroxides of different chemical structure.

Ключевые слова: моделирование, наноструктуры, геомеханика, механо-химические, микробиологические и нанохимические трансформации.

Ключові слова: моделювання, наноструктури, геомеханіка, механохемічні, мікробіологічні та нанохемічні трансформації.

Key words: modelling, nanostructure, geomechanics, mechanochemical, microbiological and nanochemical transformations.

(Получено 1 декабря 2016 г.; после доработки — 9 декабря 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Моделирование явлений, происходящих в земной коре в различных наноструктурированных и особенно в широко распространённых железооксидно-силикатных рудных материалах (ЖСРМ), в последнее время всё чаще используется для анализа природных и техногенных коллоидно-химических и биокolloидных трансформаций, а также процессов диспергирования горных пород, изучаемых физико-химической механикой и геомеханикой [1–15].

Было показано [1–3], что изменения минералогического состава и наноструктурные превращения в плотных горных породах и осадочных дисперсных ЖСРМ могут быть успешно смоделированы при выполнении следующих условий: во-первых, при использовании для этих целей теоретических и экспериментальных методов физико-химической геомеханики наноструктурных превращений и, во-вторых, при достижении достаточного обоснования взаимосвязи физико-химических явлений на контактных наноразмерных границах раздела фаз с механическими, микро-

биологическими, механо- и нанохимическими процессами.

Так, например, моделирование нанохимических и микробиологических процессов в осадочных рудах и пелоидах с помощью механических, химических и реологических методов позволило оценить роль продуктов метаболизма микроорганизмов и наноструктурных превращений оксидов железа и карбонатов в составе таких руд и осадков [6–12].

В то же время известные представления остаются пока недостаточными для более строгого моделирования процессов, происходящих в сложных полиминеральных ЖСРМ под влиянием одновременного воздействия механических, химических, биологических и биокolloидных факторов. Отсутствуют сведения о влиянии наноструктурных превращений в сложных ЖСРМ, частично восстановленных до металлического железа и сопровождающихся в модельных условиях [16] образованием наночастиц лепидокрокита, гётита и магнетита, на свойства таких ЖСРМ и их минералогические трансформации.

Моделированию подобных процессов и явлений, обоснованию и уточнению их механизмов и посвящена настоящая работа.

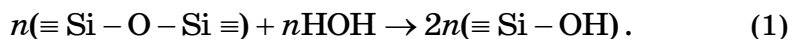
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основных образцов для исследования использовали глубоководные пелитовые осадки Чёрного моря, соответствующие мелководные шельфовые осадки, выделенный из них кварцевый песок и железоксидносиликатная горная порода (рис. 1).

Образцы тестировались с использованием рентгенографического, электронно-микроскопического, термографического и химического методов анализа [6, 7]. Электронно-микроскопические снимки отобранных для исследования образцов получали с использованием электронного микроскопа фирмы «Селми» в режиме светового поля, а их морфологию исследовали на растровом электронном микроскопе JSM6490LV фирмы JEOL (Япония). Термограммы образцов получали на автоматическом дериватографе (Венгрия). Рентгенограммы снимали на приборе ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным CuK_α -излучением. Реологические исследования осуществляли на приборе «Rheotest 2» (Германия), соединённого с ПК для автоматической записи полученных данных. Химический состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом. Геомеханические и нанохимические процессы трансформации железосодержащих дисперсных горных пород моделировали, используя известные закономерности физико-химической геомеханики [2]. Микробиологическое тестирование суспензий проводили в соответствии с методиками [15].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В соответствии с теоретическими представлениями коллоидной химии, прежде всего физико-химической механики и геомеханики, формированию осадочных материалов предшествуют взаимосвязанные с ними геологические трансформации горных пород, сопровождающиеся механохимическими и нанохимическими образованиями нано- и микрочастиц, а также структурными взаимодействиями и микробиологическими процессами [1–13]. Чаще всего для моделирования подобных геологических и дальнейших коллоидных и биокolloидных трансформаций используются методы и закономерности физико-химической механики и геомеханики. Учитывается важная роль воды в механохимических процессах диспергирования, поскольку она является обязательным компонентом большинства горных пород, находящихся в полидисперсном, в том числе нанодисперсном, состоянии. Такие породы содержат нанотрещины и подвержены совместному механическому воздействию толщи земной коры и химически, а также поверхностно-активной жидкой среды [2, 7, 8]. Как правило, горные породы и продукты их последующих трансформаций, в том числе выветривания, диспергируются по нанотрещинам по механизму гидролитического разрушения силоксановых связей силикатных структур:



Под влиянием механической нагрузки нанохимическая реакция (1) ускоряется, что приводит к разрыву нанотрещин, по которым идёт диспергирование горной породы даже в присутствии следов воды и тем более в присутствии растворённых в ней поверхностно-активных веществ [2, 8]. Теоретически было показано, что такие процессы гидролитического расщепления плотных горных пород протекают относительно быстро (десятки тысяч лет) [2]. Позже [3–5] экспериментально было показано, что в пористых или предварительно диспергированных по вышеуказанному механизму плотных материалах, к которым относятся и железооксидносиликатокарбонатные осадочные или уплотнённые минеральные образования, для осуществления подобных процессов достаточно нескольких десятков часов [5]. При этом поликристаллический характер пористых структур предполагает образование при диспергировании частиц разных размеров, в том числе нано- и микрочастиц [2]. Также было показано [3] с использованием представлений нанонауки [4, 5], что небольшое количество (0,05–0,1%) щелочных силикатных поверхностно-активных нанокластеров, возникающих в результате реакции (1), могут дополнительно увеличивать диспергирующую способность воды по отношению к горным материалам разной при-

роды, в том числе железооксидносиликатнокарбонатным, за счёт одновременного влияния механических внешних нагрузок и внутренних механохимических напряжений самодиспергирования. Такие напряжения, как уже отмечалось, связаны с механо- и нанохимическими явлениями [4, 5], в частности с протеканием нанохимического процесса (1) и других более сложных реакций. Результатом обсуждаемого комплексного влияния механических сил, химических и нанохимических реакций, а также поверхностно-активных веществ органической и неорганической природы является сокращение процесса диспергирования плотных горных пород от нескольких лет до нескольких часов [3–5].

Данные для наноструктурированной железооксидносиликатной горной породы (рис. 1), полученные при её измельчении в присут-

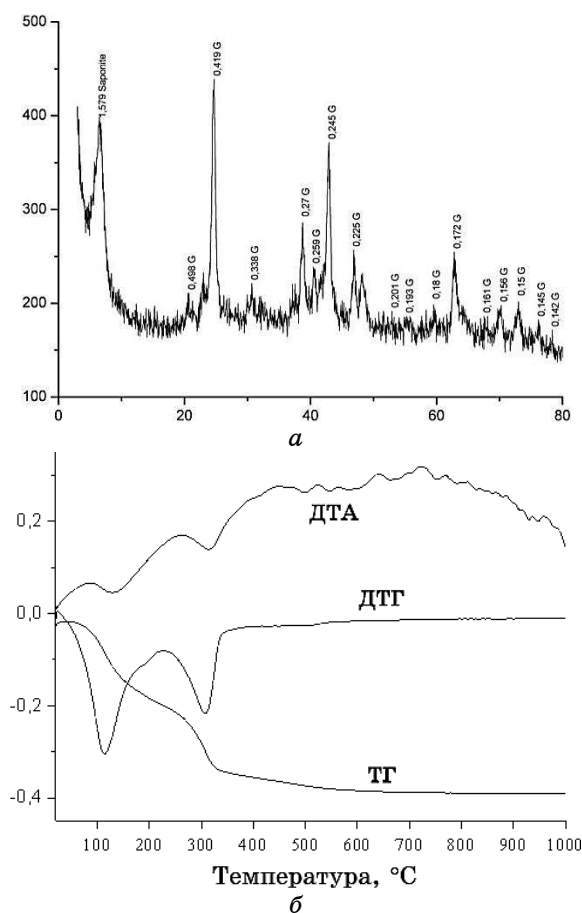


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и термограмма (б) железооксидносиликатной горной породы.¹

ствии различных нанокластерных неорганических силикатных ПАВ, также экспериментально подтверждающие такой вывод, представлены на рис. 2. Причём предварительные результаты показали, что для существенного снижения вязкости суспензий, при которой достигается максимальная скорость диспергирования, достаточно всего 0,1–0,2% силикатных ПАВ, возникающих в ходе самого процесса диспергирования по схеме (1) [2–5].

На рисунке 2 представлены результаты диспергирования в воде в фарфоровой шаровой мельнице порошка железоксидной горной породы при Т:Ж = 1:1 с исходным размером частиц меньше 1 мм до конечного размера частиц меньше 0,063 мм. Степень измельчения определялась (в %) как соотношение в измельчённом материале массы частиц с размером меньше 0,063 мм к общей массе частиц.

Представленные на рис. 2 данные указывают на то, что химическое строение силикатных нанокластеров, образующихся при рН 7,5–10,5 [3], существенно влияет на скорость и вероятно механизм механо- и нанохимического диспергирования предварительно измельчённой железоксидносилкатной горной породы. Так, максимальная скорость измельчения достигается для дисиликатного $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ и метасиликатного $(\text{SiO}_3^{2-})_n$ нанокластеров. Моделирование механизма влияния таких нанокластеров на диспергирование железоксидносилкатных глинистых суспензий частично обсуждалась в [3–5], что позволяет сделать аналогичные выводы относительно характера процессов протекающих в плотной горной породе.

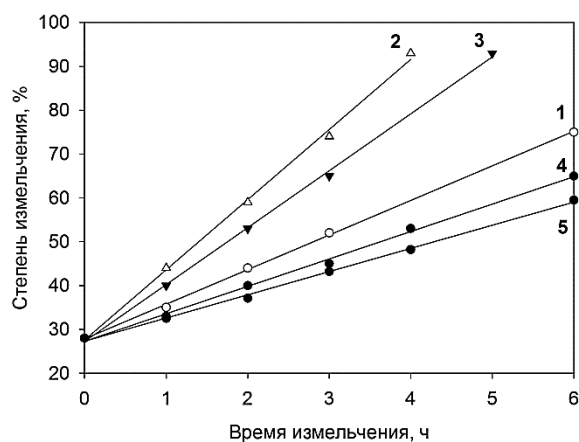


Рис. 2. Диспергирование в воде железоксидносилкатной горной породы, предварительно измельчённой до размера частиц меньше 1 мм, при содержании в воде силикатных нанокластеров различного строения 0,2%. Химический состав нанокластеров: 1 — $(\text{Si}_2\text{O}_7^{2-})_n$; 2 — $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$; 3 — $(\text{SiO}_3^{2-})_n$; 4 — $(\text{SiO}_4^{4-})_n$; 5 — без нанокластеров.²

Таким образом, благодаря рассмотренным закономерностям подтверждены модельные представления, используемые также геологической наукой, о том, что коллоидные и наноструктурные процессы взаимосвязаны с механохимическими и нанохимическими трансформациями горных пород [1–5, 11–13].

Естественно, что указанные физико-химические геомеханические трансформации как плотных, так и измельчённых и пористых осадочных горных пород, сопровождаемые образованием нано- и микрочастиц, могут протекать не только в природных, но и в техногенных условиях, оказывая заметное влияние на поведение соответствующих экосистем. Существование же последних в значительной степени определяется как процессами геомеханического диспергирования горных пород, так и процессами жизнедеятельности различных микроорганизмов. При этом дополнительно активируются под влиянием выделяемых микроорганизмами биологически активных и поверхностно-активных веществ биокolloидные взаимодействия, обусловленные совместными коллоидными, биологическими и биохимическими трансформациями биогеоценозов живого и неживого вещества, изучаемые также биогеохимией [1].

Литературные данные однозначно указывают на зависимость таких процессов от условий осадкообразования, как правило, происходящих в дельтах рек, солёных озёрах, лиманах, морях и океанах [8–13]. По данным [1, 15], эти процессы существенно зависят и от биокolloидных (микробиологических и коллоидных) процессов в дисперсиях пелитовых осадков минеральных веществ. Образующиеся, согласно представлениям биогеохимии, в результате селективного взаимодействия микроорганизмов с минеральными частицами биогеоценозы или биокосные агрегаты трансформируются в оолиты, составляющие основу осадочных железооксидносиликатных и других рудных месторождений и пелоидов [1, 13, 15]. Осадочные месторождения содержат в неорганическом каркасе биокосных агрегатов или оолитов также и органические вещества — продукты жизнедеятельности микроорганизмов наряду с живыми организмами (рис. 3). Процессы метаболизма последних сопровождаются образованием множества органических веществ, в том числе биологически активных и наноструктурированных поверхностно-активных [1, 8–10, 15].

Однако при этом роль живых микроорганизмов в модельных процессах диспергирования и метаморфизма дисперсных минеральных осадков в водной среде при температуре окружающей среды ниже 38°C остаётся не достаточно ясной [1, 15]. На рисунке 3 представлены микрофотографии минеральных веществ, содержащихся в пелитовых осадках Чёрного моря [6, 7] наряду с микроорганизмами и продуктами их метаболизма, в частности с Foraminifera (рис. 3, а), цианобактериями (рис. 3, б, в) и продук-

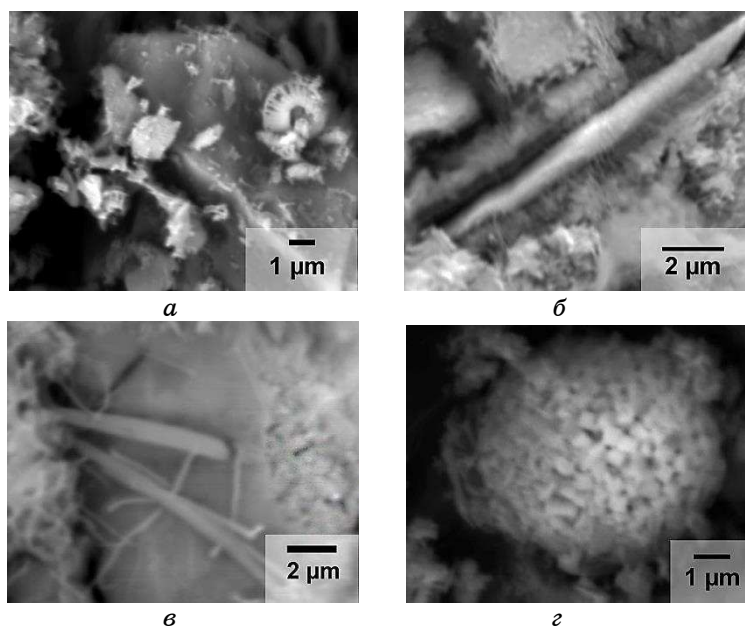


Рис. 3. Микрофотографии железооксидносиликатнокарбонатных пелитовых осадков.³

том жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий — гидротроилитом (рис. 3, г).

Представленные структуры содержат нано- и микрочастицы минералов, образовавшиеся в результате жизнедеятельности микроорганизмов (рис. 3). Причём выделяемые ими ПАВ способствуют активизации гидролитического механизма расклинивающего диспергирующего воздействия на более крупные минеральные частицы [2]. Следовательно, в результате процессов метаболизма образуются продукты, которые в значительной мере определяют биокolloидные свойства пелоидов и пелитовых осадков (рис. 4).

Исследование роли микроорганизмов разных экологотрофических групп [5] в образцах пелоидов и пелитовых осадков свидетельствует об их способности восстанавливать свои физико-химические свойства, а изменение вязкости и предела текучести (рис. 4) при созревании осадков в течение 90–100 суток — о реализации гидролитического механизма (1) диспергирования [2] под влиянием продуктов метаболизма, выделяемых микроорганизмами в ходе восстановительных процессов Fe^{3+} в Fe^{2+} (рис. 4).

Из данных, приведённых на рис. 4, следует, что количество $Fe(II)$ в дисперсионной среде возрастает в период восстановительных процессов (30–100 суток). В этот же период синхронно возрастает и содержание $Fe(III)$ на 0,035% за счёт частичного окис-

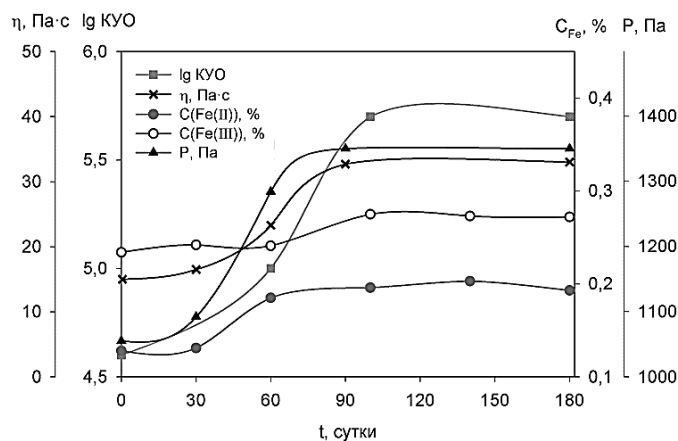


Рис. 4. Зависимости вязкости (η), предела текучести (P), изменения содержания $Fe(II)$ и $Fe(III)$ в дисперсионной среде и микробиологической интегральной характеристики активации ($\lg KUO$) частично деактивированных минерализованных ($18 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$) суспензий железосодержащих пелитовых осадков от кинетики восстановления их активности.⁴

ления кислородом воздуха микробиологически восстановленного железа, что даёт в сумме $0,105\%$. Следовательно, при общем содержании в материале осадка в пересчёте на элементарное железо $2,7\% \text{ Fe}$, доля разрушения минералов, которая пропорциональна доле восстановленного железа, преимущественно до наночастиц [6, 17, 18], достигает 4% за $90\text{--}100$ суток. Это существенно влияет на рост предела текучести и вязкости суспензии за счёт возрастания количества нано- и микрочастиц при диспергировании и указывает на усиление контактных взаимодействий между частицами минерального и органического вещества и уплотнение пелитового осадка при отсутствии его перемешивания [6], т.е. в условиях, характерных для природных процессов.

Рассмотренные модельные представления о физико-химических, геомеханических и биокolloидных нанотрансформациях железоксидносиликатных структур, дополненные согласующимися с ними литературными данными [1, 2, 6–15, 17–19], позволяют также сделать вывод о том, что возникающие в результате жизнедеятельности микроорганизмов карбонаты приводят к образованию ещё и наноструктурированных железоксидносиликатнокарбонатных осадков [1, 6–9, 12]. Последние, как было показано в [6–8, 17], изменяют свои реологические свойства в зависимости от интенсивности их перемешивания (в ламинарном или турбулентном режиме) и под влиянием изменяющихся при этом нанохимических и структурных превращений карбонатов. Причём влияние хлориднонатриевой дисперсионной среды, близкой по составу к морской

[17, 18], практически не рассматривалось [7]. Отсутствуют результаты исследований подобных процессов для железооксидных и кремнезёмсодержащих образований.

В связи с этим рассмотрено влияние оксидов железа и кремния на реологическое поведение модельной водной суспензии кварцевого песка. Последний входит в состав практически всех осадочных железооксидносиликатных наноструктурированных дисперсных горных пород и продуктов их метаморфизма, происходящего при участии природных биогеоценозов [1]. К таким продуктам метаморфизма относятся, прежде всего, морские пелитовые осадки, пеллоиды (лечебные грязи) [12, 15], железооксидносиликатнокарбонатные руды, образовавшиеся из уплотнившихся в геологических условиях

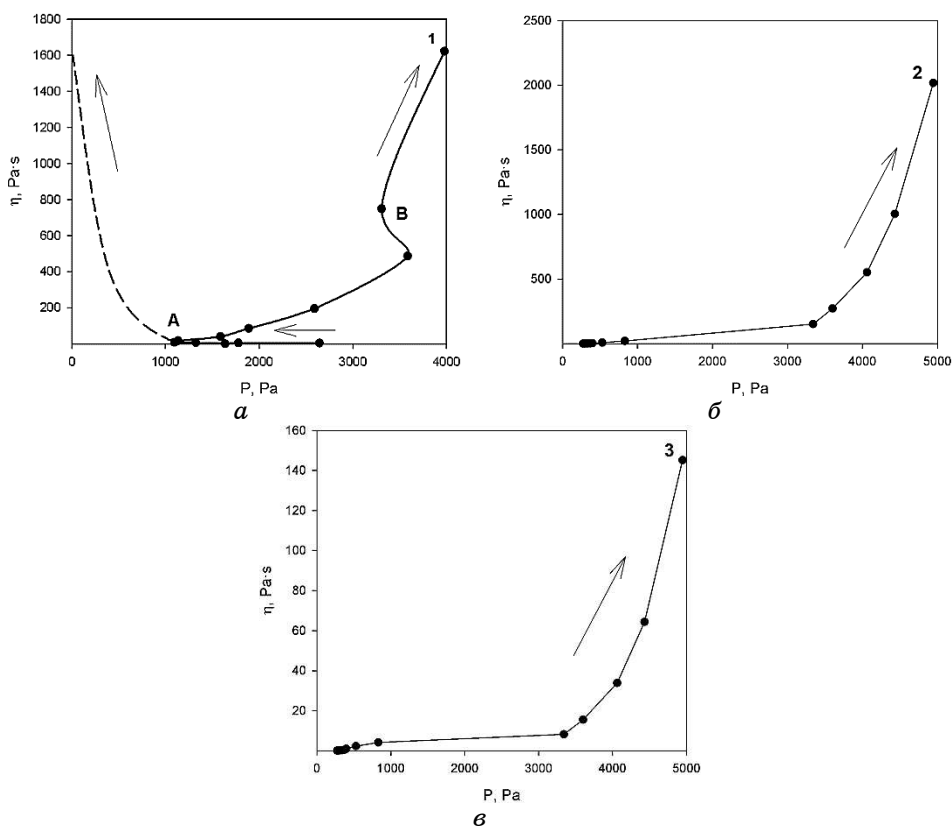
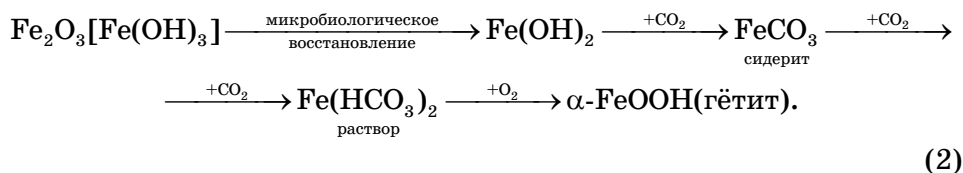


Рис. 5. Зависимость вязкости (η) от напряжения сдвига (P) для суспензий кварцевого песка: исходный песок, влажность суспензии 23,4% (а); песок, отмытый кислотой от поверхностных оксидов железа, влажность суспензии 23,4% (б); выдержанная 24 ч при скорости сдвига 1074 с^{-1} суспензия исходного кварцевого песка с влажностью 26,4% (в). 1, 2, 3 — точки, отвечающие скорости сдвига 1 с^{-1} .⁵

осадков [11–13], и кристаллические наноструктурированные железокварциты [10]. В качестве модельного образца выбран железосодержащий кварцевый песок с размером частиц менее 0,1 мм, выделенный из донных морских шельфовых осадков вблизи устья Дуная. Предварительные исследования показали, что такой песок по свойствам практически не отличался от песка реки Днепр [8].

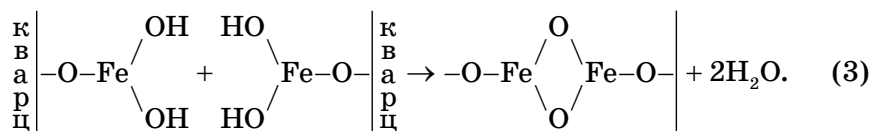
Полученные результаты представлены на рис. 5 для кварцевых суспензий, предварительно перемешанных в ячейке реотеста при максимальной скорости сдвига 1074 с^{-1} с последующей съёмкой реологической кривой с постепенным снижением скорости сдвига до 1 с^{-1} (рис. 5, а, б), а также с предварительным перемешиванием исходной суспензии в течение 24 ч при скорости сдвига 1074 с^{-1} .

Данные, полученные для суспензий (рис. 5, а, б), согласуются с данными, представленными в работах [6, 8], для речного песка. Они свидетельствуют об аномальном поведении кривых, которые характеризуются нестандартной гипераномалией вязкости. Для сравнения (на рис. 5, а) штриховой линией изображена гипотетическая кривая без аномалии вязкости, точкам А и В (рис. 5, а) соответствуют изменения направления реологической кривой, связанной с изменением механизма контактных межчастичных наноструктурных взаимодействий, отвечающих за изменения макропоказателя суспензии — её вязкости. Такое поведение суспензии объясняется рядом превращений микробиологически восстановленных нанокластеров оксидов-гидроксидов Fe(II), расположенные в контактной зоне кварцевых частиц [6, 8] по модельной схеме:



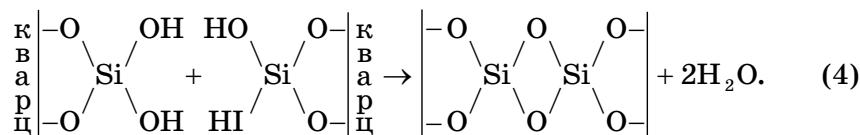
Согласно схеме (2) через промежуточное образование поверхностных нанокластеров FeCO_3 гидроксиды железа находятся в равновесии с $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, образуя за счёт взаимодействия с растворённым в дисперсионной среде CO_2 . При высоких скоростях сдвига (участок кривой рис. 5, а до точки А) происходит перенос FeCO_3 в дисперсионную среду [8]. При этом макропоказатель суспензии — вязкость практически не изменяется по мере снижения скорости сдвига до точки А. При дальнейшем снижении скорости сдвига (участок АВ на рис. 5, а) усиливается процесс нанохимического переноса нанокластеров FeCO_3 и $\text{Fe}(\text{OH})_2$, находящихся в равновесии с растворённым $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, из дисперсионной среды в контактные зоны кварцевых частиц с образованием нанокристаллических соединений типа карбонатных Green Rust. Исследование кинетики превращений на модельной установке показало [16], что

они являются неустойчивыми в условиях интенсивного перемешивания суспензий в воздушной атмосфере и последовательно преобразуются в ряду наномагнетит \rightarrow нанолепидокрекиит \rightarrow наногетит. Взаимодействие последнего в контактных зонах кварцевых частиц протекает с образованием коагуляционно-кристаллизационных контактов по схеме:



Скорость такого процесса, сопровождающегося увеличением числа контактных связей, растёт со снижением скорости сдвига от точки А до точки В реологической кривой (рис. 5, а), что сопровождается аномальным ростом вязкости суспензии. В точке В заканчивается процесс окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Green Rust и магнетита. При этом контактные взаимодействия по схеме (3) на ламинарном участке кривой течения продолжают активно возрастать, что приводит к дальнейшему росту вязкости наноструктурированной суспензии.

Такая схема процесса подтверждается и результатами, полученными для суспензии песка, с поверхности которого удалены кислотной обработкой соединения железа (рис. 5, б). В этом случае контактные взаимодействия осуществляются по схеме:



Причём коагуляционно-конденсационные связи, возникающие по схеме (4), оказываются более слабыми, чем в случае реализации схемы (3). Поэтому вязкость такой суспензии (рис. 5, б) оказывается более низкой, чем в случае, представленном на рис. 5, а.

Кривая, представленная на рис. 5, в, также подтверждает предложенный модельный механизм коагуляционно-конденсационных взаимодействий, поскольку предварительное длительное перемешивание в течение 24 ч суспензии исходного кварцевого песка в контакте с воздушной атмосферой приводит к окислению всех промежуточных соединений железа по схеме (2) и образованию наногетита, который и ответственен за аномальное изменение вязкости. Об этом также свидетельствует и сравнение хода реологической кривой, представленной на рис. 5, в, с ходом реологической кривой, представленной на рис. 5, б, и на рис. 5, а (участок выше точки В).

Однако результаты, полученные для более сложных систем (рис.

б) требуют дополнительных пояснений и уточнения предложенной модели взаимодействий в контактных зонах кварцевых частиц в соответствующих суспензиях. Так, глинистые суспензии характеризуются дилатантным (рис. 6, а) и гипераномальным (рис. 6, б) характером течения. Для суспензии глинисто-песчаного шельфового осадка (рис. 6, в) кривая течения обратима, несмотря на достаточно высокое содержание в ней кварцевого песка (46%).

В то же время, суспензия морского пелитового осадка (рис. 6, д) с высоким содержанием гётита (59%) проявляет нестандартные ги-

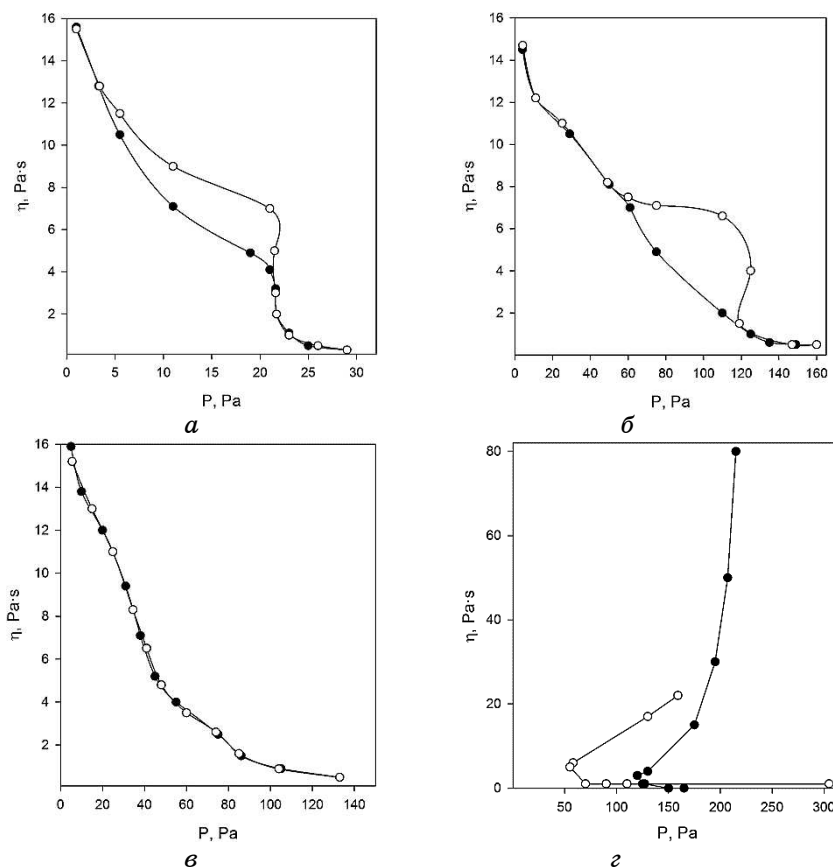
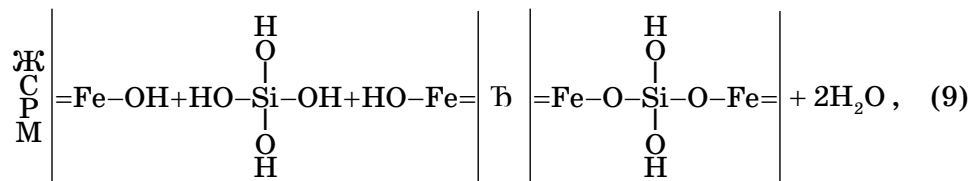
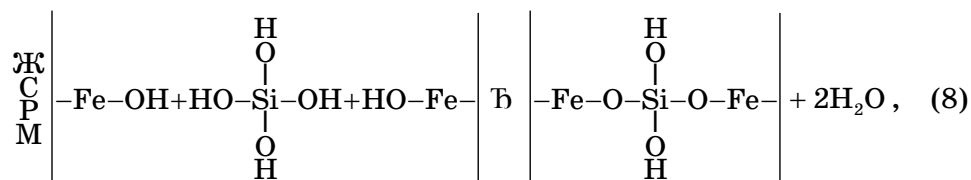
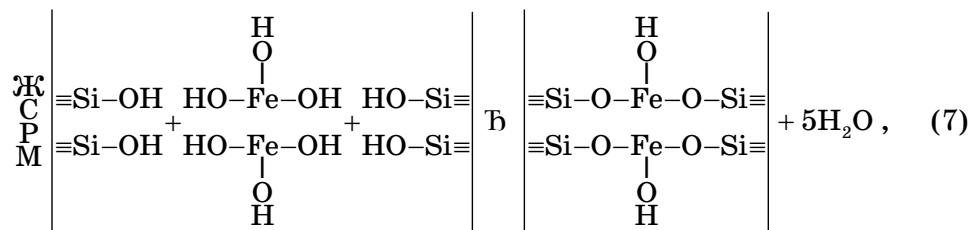
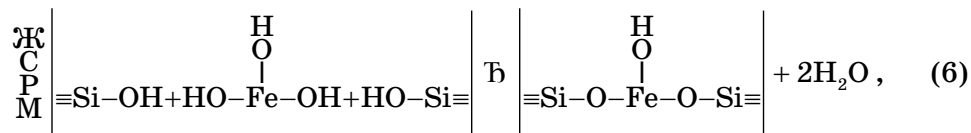
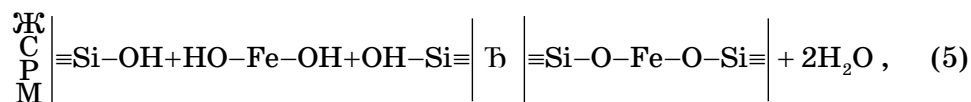
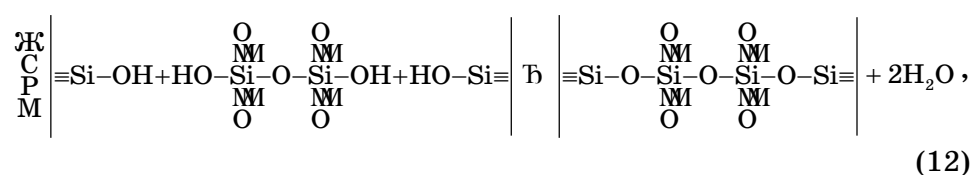
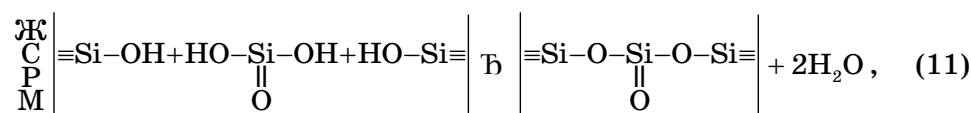
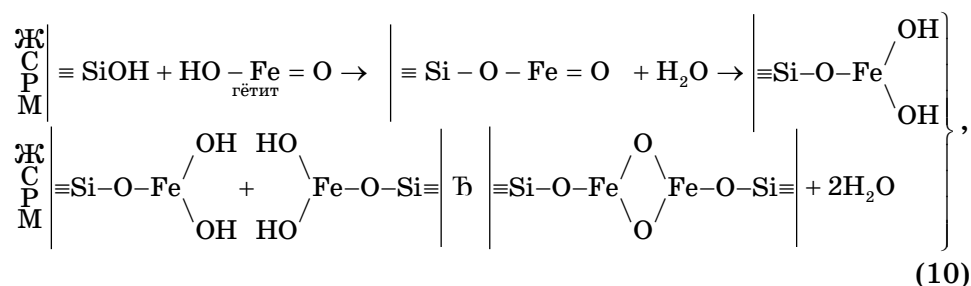


Рис. 6. Зависимости вязкости водных суспензий от напряжения сдвига для различных дисперсных композиций: а — бентонитовая глина, содержащая 11% песка; б — гидрослюдистая глина, содержащая 14% песка; в — шельфовый ил с содержанием в воде $18 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$; д — морской пелитовый осадок с содержанием 16% глинистых компонентов и 84% железоксидносиликатных полидисперсных рудных пород с содержанием в них FeOOH 59%. Влажность суспензий: а — 35%; б — 35%; в — 65%; г — 45%.⁶

пераномальные свойства, характерные и для кварцевых суспензий (рис. 5). Очевидно, что в основе такого явления лежат коагуляционно-конденсационные контактные взаимодействия дисперсных частиц с подавляющим участием наногётитовых структур в соответствии со схемами (2) и (3). В суспензиях с преобладанием глинистого компонента (рис. 6, *a–в*) наиболее вероятно влияние известного явления коллоидной защиты наноструктурированными глинистыми минералами поверхности относительно грубодисперсных частиц кварцевого песка и других силикатных минералов, например полевых шпатов. Хотя более подробно влияние глин на течение суспензий ЖСРМ в солёной, морской и пресной воде уже рассматривалось [17, 18], однако сложный характер наблюдаемых явлений требует дополнительного более обширного моделирования и анализа полученных результатов. Ниже представлены развёрнутые модели (5)–(12) контактных взаимодействий железосиликатных частиц в составе суспензий ЖСРМ:





Рассмотрение этих моделей позволяет детальнее оценить характер и механизмы контактных взаимодействий различных оксидно-гидроксидных, силикатных, алюмосиликатных железосодержащих минералов в композициях ЖСРМ, причём модели (5)–(12) механизмов контактных взаимодействий гидроксидов железа (II) и (III) показывают, что при участии соединений трёхвалентного железа контактные связи устойчивее, так как исключают возможное окисление Fe(II) и разрыв связи –Fe–O–Fe (модель (5)). В то же время модель (10) демонстрирует, что нанокластеры и наночастицы гётита участвуют в контактных взаимодействиях по двухступенчатому механизму образования коагуляционно-конденсационных связей, а модели (11) и (12) демонстрируют механизмы взаимодействий с участием нанокластеров SiO₃²⁻ и Si₂O₇²⁻ [4, 5].

Практическое значение полученных результатов не представляет сомнения, поскольку позволяет дать научное обоснование и рекомендации для рационального использования и управления свойствами горных железооксидносиликатных рудных материалов, строительных суспензий, закладочных композиций, защитных барьеров, иловых лечебных грязей медицинского и косметологического применения, кровеостанавливающих и других специальных композиций [1, 4, 5, 6–8, 15].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги настоящей работы, следует отметить, что с исполь-

зованием ряда физико-химических, коллоидно-химических, биокolloидных методов и теоретических методов физико-химической механики и геомеханики выполнен анализ и предложены модели и механизмы механических, механохимических, нанохимических, биокolloидных (микробиологических и коллоидно-химических) наноструктурных процессов в рудных материалах и пелоидах. Среди таких материалов особое внимание было уделено плотным и дисперсным составляющим широко используемых в практических целях железооксидносиликатных рудных материалов, таких как тонкодисперсные и наноструктурированные кварц, силикаты и оксидо-гидроксиды железа (II) и (III). Проведённые исследования позволили дать научное обоснование определяющему влиянию процессов механохимического и микробиологического диспергирования и наноструктурных трансформаций железооксидносиликатных материалов в ряду плотные горные породы, дисперсные продукты выветривания и продукты механохимических превращений речных, озёрных и морских осадков, иловые микробиологически активные лечебные и косметические грязи и другие наноструктурированные дисперсные материалы и композиции. Оценены роль и значение контактных межчастичных взаимодействий в таких наноструктурированных материалах, протекающих с участием нанокластеров и наночастиц карбонатов, силикатов и гидроксидов железа различного химического строения, позволяющие обосновать направления их рационального практического использования.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Прокопенко, И. Г. Ковзун, Э. Р. Ульберг, *Вестник НАН Украины*, **10**: 52 (2014).
2. Н. В. Перцов, *Коллоидный журнал*, **60**: 629 (1998).
3. И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, Н. В. Перцов, *Коллоидный журнал*, **63**: 214 (2001).
4. А. П. Шпак, Э. Р. Ульберг, *Коллоидно-химические свойства нанонауки* (Киев: Академперіодика: 2005).
5. V. M. Starov, *Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects* (London–New York: CRC Press: 2010).
6. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Springer International Publishing Switzerland: 2015).
7. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Springer International Publishing Switzerland: 2016).
8. V. A. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun et al., *Proceedings of the International Conference 'Nanomaterials: Applications and Properties'*, vol. 5, No. 2, p. 02NABM01 (2016).
9. В. А. Емельянов, *Основы морской геоэкологии* (Киев: Наукова думка:

- 2010).
10. А. Ю. Розанов, Г. А. Заварзин, *Вестник РАН*, **67**: 241 (1997).
 11. I. Verhoogen, F. J. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth: An Introduction to Physical Geology* (New York: Holt, Rinehart and Winston Inc.: 1970).
 12. R. A. Horne, *Marine Chemistry: The Structure of Water and The Chemistry at the Hydrosphere* (New York: Wiley-Interscience: 1969).
 13. *The Encyclopedia of Mineralogy, Encyclopaedia of Earth Science* (Ed. K. Frye) (Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publishing Company: 1981), vol. **IVB**.
 14. F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Ladaly, *Handbook of Clay Science* (Amsterdam: Elsevier: 2011).
 15. М. В. Лобода, К. Д. Бабов, Т. А. Золотарёва, Е. М. Никипелова, *Лечебные грязи (пеллоиды) Украины* (Киев: Куприянова: 2006).
 16. С. В. Нетреба, *Кінетичні закономірності колоїдно-хімічних та нанохімічних трансформацій в системі $Fe^0(СтЗ)-H_2O-O_2$* (Дис. ... канд. хім. н.) (Київ: ІВКХ ім. Ф. Д. Овчаренка: 2015).
 17. И. Г. Ковзун, И. М. Коваленко, И. Т. Проценко, *Коллоидный журнал*, **67**: 32 (2005).
 18. И. Г. Ковзун, И. М. Коваленко, И. Т. Проценко, *Вісник Одеського національного університету*, **9**: 146 (2004).
 19. В. А. Сергеев, *Нанохимия* (Москва: Изд-во МГУ: 2003).

REFERENCES

1. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, *Vestnik NAN Ukrainy*, **10**: 52 (2014) (in Russian).
2. N. V. Pertsov, *Kolloidnyi Zhurnal*, **60**: 629 (1998) (in Russian).
3. I. G. Kovzun, I. T. Protsenko, and N. V. Pertsov, *Kolloidnyi Zhurnal*, **63**: 214 (2001) (in Russian).
4. A. P. Shpak and Z. R. Ulberg, *Kolloidno-Khimicheskie Osnovy Nanonauki [Colloid-Chemical Bases of Nanoscience]* (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
5. V. M. Starov, *Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects* (London-New York: CRC Press: 2010).
6. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Springer International Publishing Switzerland: 2015).
7. *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Springer International Publishing Switzerland: 2016).
8. V. A. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun et al., *Proceedings of the International Conference 'Nanomaterials: Applications and Properties'*, vol. **5**, No. **2**, p. 02NABM01 (2016).
9. V. A. Emelyanov, *Osnovy Morskoy Geoekologii [Marine Geoecology Bases]* (Kiev: Naukova Dumka: 2003) (in Russian).
10. A. Yu. Rozanov and G. A. Zavarzin, *Vestnik RAN*, **67**: 241 (1997) (in Russian).
11. I. Verhoogen, F. J. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth: An Introduction*

- to *Physical Geology* (New York: Holt, Rinehart and Winston Inc.: 1970).
12. R. A. Horne, *Marine Chemistry: The Structure of Water and The Chemistry at the Hydrosphere* (New York: Wiley-Interscience: 1969).
 13. *The Encyclopedia of Mineralogy, Encyclopaedia of Earth Science* (Ed. K. Frye) (Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publishing Company: 1981), vol. **IVB**.
 14. F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Ladaly, *Handbook of Clay Science* (Amsterdam: Elsevier: 2011).
 15. M. V. Loboda, K. D. Babov, T. A. Zolotareva, and E. M. Nikipelova, *Lechebnyye Gryazi Ukrainy* [Therapeutic Muds of Ukraine] (Kiev: Kupriyanova: 2006) (in Russian).
 16. S. V. Netroba, *Kinetychni Zakonomirnosti Koloyidno-Khimichnykh ta Nanokhimichnykh Transformatsiy v Systemi Fe⁰(Cm3)-H₂O-O₂* (Diss. ... Cand. Chem. Sci.) (Kyiv: IBKKh im. F. D. Ovcharenka: 2015) (in Ukrainian).
 17. I. G. Kovzun, I. M. Kovalenko, and I. T. Protsenko, *Kolloidnyi Zhurnal*, **67**: 32 (2005) (in Russian).
 18. I. G. Kovzun, I. M. Kovalenko, and I. T. Protsenko, *Visnyk Odeskogo Natsionalnogo Universytetu*, **9**: 146 (2004) (in Russian).
 19. V. A. Sergeev, *Nanokhimiya* [Nanochemistry] (Moscow: Izd-vo MGU: 2003) (in Russian).

¹F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd., 03142 Kyiv, Ukraine

²National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute', Peremohy Ave., 37, Bldg. 4, 03056 Kyiv, Ukraine

³State Institution 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology', 6, Lermontovsky Lane, 65014 Odesa, Ukraine

¹ Fig. 1. X-ray picture (a) and thermogram (б) of iron-oxide-silicate rock.

² Fig. 2. Aqueous dispersion of iron-oxide-silicate rock, which was preliminary milled up to 1 mm particle size with addition of 0.2% of silicate nanoclusters with different structure. Chemical composition of nanoclusters: 1—(Si₂O₇²⁻)_n; 2—(Si₂O₅²⁻)_n; 3—(SiO₃²⁻)_n; 4—(SiO₄⁴⁻)_n; 5—without nanocluster addition.

³ Fig. 3. EMI of iron-oxide-silicate-carbonate pelitic sediments.

⁴ Fig. 4. Correlation of viscosity (η), liquid limit (P), content change of Fe(II) and Fe(III) in dispersion media, and microbiological integral activation characteristic (lgCFU) of partly deactivated mineralized (18 g/dm³ NaCl) suspensions of iron-contained pelitic sediments in dependence of recovery kinetics of their activity.

⁵ Fig. 5. Correlation of viscosity (η) from shear stress (P) for quartz sand suspensions: initial sand with 23.4% humidity (a); acid-washed from surface iron oxides sand with 23.4% humidity (б); initial quartz sand suspension with 26.4% humidity hold for 24 hour exposure at 1074 s⁻¹ shear rate.

⁶ Fig. 6. Correlation of aqueous suspension viscosity from shear stress for different compositions: a—bentonitic clay with 11% sand content; б—hydromica clay contained 14% of sand; в—shelf sediment with 18 g/dm³ NaCl; г—marine pelitic sediment with 16% clay content and 84% of iron-oxide-silicate polydisperse rocks with 59% FeOOH content in them.