



РОССИЙСКАЯ ГРУППА ПО ГЛИНАМ
И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
Russian Clay Group

ГЛИНЫ И ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ:



VI Российская Школа по глинистым минералам

Argilla Studium - 2019



07-12 ноября, Москва
МГУ им. М.В. Ломоносова, ИГЕМ РАН



IV Российское Собрание по глинам
и глинистым минералам



ГЛИНЫ - 2019

13-15 ноября, Москва
ИГЕМ РАН



www.argillas.ru; www.ruclay.com

УДК 54
ББК 26.3
Г54

Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium-2019" и IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019», Москва, 07– 15 ноября 2019 года. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2019. 320 с.

В сборнике представлены материалы VI Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium-2019" и IV Российского Собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019», 07-15 ноября 2019 г., ИГЕМ РАН, Москва.

Издание представляет собой сборник материалов лекций ведущих российских и зарубежных ученых по различным вопросам изучения глинистых минералов, которые состоялись во время VI Российской Школы по глинистым минералам "Argilla Studium-2019". Материалы лекций посвящены вопросам молекулярного моделирования и кристаллохимии глинистых минералов, вопросам формирования и преобразования глинистых минералов в условиях почвообразования, возможностям использования методов сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии, возможностям и ограничениям методов определения емкостных показателей глинистых минералов. Материалы IV Российского собрания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019» представляют собой сборник тезисов пленарных и секционных докладов по разным направлениям изучения глин и глинистых материалов.

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

ISBN 978-5-88918-058-6

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук (ИГЕМ РАН), 2019

© Российская группа по глинам и глинистым минералам, 2019

© Комиссия по глинистым минералам Российского минералогического общества, 2019

Мероприятия Российской группы по глинистым минералам 2019 года

Глины и глинистые минералы широко распространены в природе и часто используются в качестве индикаторов развития различных геологических и техногенных процессов, а материалы на их основе широко применяются в промышленности и народном хозяйстве от фармацевтики до атомной промышленности и нефтегазовой отрасли. Актуальность исследования глинистых минералов и слоистых материалов обусловлена уникальными свойствами этих 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.

Организаторы:

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

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

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

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова)

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



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель:

В.В. Крупская (ИГЕМ РАН), председатель Российской Группы по глинистым минералам

Секретариат:

О.В. Доржиева (ИГЕМ РАН), А.Р. Морозова (МГУ)

Члены оргкомитета:

В.А. Дриц (ГИН РАН), Б.Б. Звягина (ГИН РАН), Б.А. Сахаров (ГИН РАН), Т.С. Зайцева (ИГТД РАН), П.Е. Белоусов (ИГЕМ РАН), С.В. Закусин (ИГЕМ РАН), Е.А. Тюпина (РХТУ им. Д.И. Менделеева), И.А. Морозов (ИГЕМ РАН), Н.М. Чупаленков (ВИМС)

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

ФИНАНСОВАЯ И ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

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

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

АНО «Научно-исследовательский центр «Открытый регион»»,
<http://www.opreg.ru>

ООО Научно-учебный центр «Минеральные ресурсы»,
<http://www.secmr.ru>

ООО «Геоэлемент», <https://geo-element.ru/>



VI РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ARGILLA STUDIUM-2019»

Время проведения: с 07 по 12 ноября 2019 года

Место проведения: Москва, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ РАН

Рабочий язык – русский и английский.

Цели и задачи Школы

VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2019» ориентирована на специалистов в области изучения глин и глинистых минералов, а также студентов, аспирантов, молодых ученых и представителей производственных организаций. Программа Школы ориентирована на широкий круг специалистов разных возрастных групп, работающих в области изучения глин и глинистых минералов, а также студентов, аспирантов и молодых ученых. Все лекции и практические занятия носят уникальный и авторский характер.

Программа состоит из четырех частей:

1. Научно-практический семинар:

ВВЕДЕНИЕ В АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРОБЛЕМАМИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Время проведения: с 07 по 08 ноября 2019 года.

Место проведения – Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10. Кафедра радиохимии химического факультета Московского государственного университета (МГУ им. М.В. Ломоносова)

Автор и лектор: Калининцев Андрей Геннадьевич, профессор Высшего национального института горных наук и телекоммуникаций (IMT-Atlantique), Нант, Франция, г.н.с. Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Москва.

Основу лекций составляет курс, который автор регулярно преподает в течение последних 10 лет в двух международных магистерских и аспирантских программах во Франции: в Высшей Школе Горных Наук Нанта и Политехническом Университете Лилля.

Программа состоит из 6 лекций (10-12 часов). Рабочий язык – русский и английский.

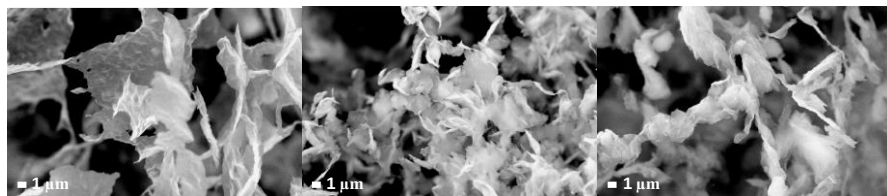
2. Вводный семинар:

**СЕМИНАР ПО БАЗОВЫМ МЕТОДАМ ИДЕНТИФИКАЦИИ И
АНАЛИЗА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ.**

Семинар организовывается для новых участников Школы, в котором будут рассмотрены основы классификации глинистых минералов согласно рекомендациям AIPEA и методические подходы к количественному анализу по результатам обзоров конкурса Reynolds Cup. Содержание Семинара будет аналогичным прошедшим в 2015 и 2017 гг. **Авторы:** Крупская Виктория Валерьевна (ИГЕМ РАН, ИБРАЭ РАН), Закусин Сергей Вячеславович (ИГЕМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова), Доржиева Ольга Валерьевна (ИГЕМ РАН, ГИН РАН)

3. Лекции ведущих ученых и специалистов в области изучения глинистых минералов.

4. Устные доклады участников Argilla Studium-2019



ЧЕТВЕРТОЕ РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019

Время проведения: с 13 по 15 ноября 2019 года

Место проведения: Москва, Старомонетный пер., 35, ИГЕМ РАН

Рабочий язык – русский и английский.

О мероприятии

В рамках IV Российского Совещания по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019» 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 состоит из пленарных докладов, ключевых докладов, а также устных и стендовых докладов по секциям:

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

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

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

Секция включает широкий спектр вопросов, посвященных использованию глинистых минералов для выявления генезиса пород, фацциальному анализу, описанию новых находок глинистых минералов в различных геологических условиях, особенностям условий образования и преобразования глинистых минералов, а также искусственному синтезу и модификации структуры для применения в различных отраслях промышленности.

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

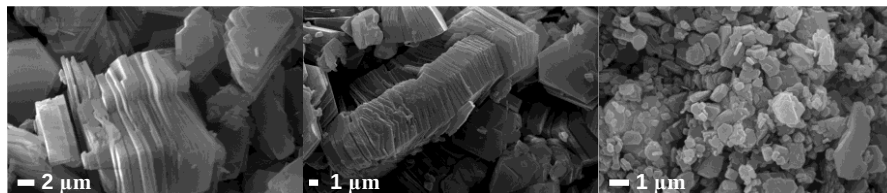
Во время работы секции С3 планируется обсудить вопросы формирования различных свойств глинистых минералов, влияния структуры отдельных минералов на свойства, вопросы преобразования свойств глинистых минералов в ходе модификации структуры, а также использования специфических свойств различных групп глинистых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

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

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

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

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



**ПРОГРАММА МЕРОПРИЯТИЙ РОССИЙСКОЙ ГРУППЫ ПО
ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ В 2019 ГОДУ**

**VI РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM-2019»**

07 ноября (четверг)

Научно-практический семинар*:

**ВВЕДЕНИЕ В АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С ПРОБЛЕМАМИ
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

*Место проведения: кафедра радиохимии химического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Ленинские горы, д.1 с10)*

Автор и лектор: **А.Г. Калинин** (IMT-Atlantique, НИУ ВШЭ)

- | | | |
|-------|-------|--|
| 11:00 | 12:00 | Введение и общий обзор курса |
| 12:00 | 13:00 | Основы статистической термодинамики |
| 13:00 | 14:00 | Перерыв на обед |
| 14:00 | 15:00 | Атомистическое моделирование свойств воды и водных растворов, количественная оценка роли водородных связей |
| 15:00 | 16:00 | Моделирование гидратированных неорганических поверхностей (глин и подобных) |

08 ноября (пятница)

Научно-практический семинар: продолжение

*Место проведения: кафедра радиохимии химического
факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (Ленинские горы, д.1 с10)*

Автор и лектор: **А.Г. Калинин** (IMT-Atlantique, НИУ ВШЭ)

- | | | |
|-------|-------|---|
| 11:00 | 12:00 | Моделирование цементных материалов |
| 12:00 | 13:00 | Моделирование органического вещества почв и их взаимодействия |
| 13:00 | 14:00 | Перерыв на обед |
| 14:00 | 15:00 | Некоторые самые продвинутые методы. Обзор современного состояния и ближайших перспектив |
| 15:00 | 16:00 | Обсуждение, вопросы |

* Возможно отклонение по времени от заявленного в программе

**VI РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM-2019».**

11 ноября (понедельник)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

10:00	13:00	Регистрация участников, кофе-пауза
11:00	12:40	СЕМИНАР ПО БАЗОВЫМ МЕТОДАМ ИДЕНТИФИКАЦИИ И АНАЛИЗА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ. В.В. Крупская (ИГЕМ РАН, ИБРАЭ РАН), С.В. Закусин (ИГЕМ РАН, МГУ им. М.В. Ломоносова), О.В. Доржиева (ИГЕМ РАН, ГИН РАН)
13:00	13:30	Открытие VI Российской Школы по глинистым минералам - Argilla Studium-2019 И.Б. Гуртовая (Е-Глобалэдж Корпокомитетрейшн): Применение и возможности дифрактометра Rigaku настольного типа для количественного анализа минералогических проб
13:30	17:15	Пленарные доклады Председатель: В.В. Крупская
13:30	14:15	А.В. Кремлева (Technical University of Munich): Methods and models for an atomic scale treatment of clay minerals
14:15	15:00	M. Szczerba (Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Cracow): Molecular simulations of interactions between clays and organic molecules
15:00	15:15	-
15:15	16:00	И.И. Толпешта (МГУ им. М.В. Ломоносова): Трансформация биотита и смектита в подзолистой почве в условиях современного почвообразования: направление, скорость, возможные механизмы
16:00	16:45	Т.А. Соколова (МГУ им. М.В. Ломоносова): Специфика выветривания глинистых минералов в ризосфере
16:45	17:15	А.Г. Калинин (IMT-Atlantique, НИУ ВШЭ): Анатомия научной журнальной статьи и презентации на международной научной конференции
17:30	21:00	Дружеский фуршет

**VI РОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM-2019»**

12 ноября (вторник)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

Пленарные доклады

Председатель: В.В. Крупская

- 11:00 11:45 **М.С. Чернов** (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.Н. Соколов: Микроморфологические исследования глин с помощью растрового электронного микроскопа
- 11:45 12:30 **Б.А. Сахаров** (ГИН РАН): Стандартный индекс «кристалличности» глинистого минерала (CIS), индекс Кюблера (KI), индекс Аркай (AI) – индикаторы зон начального метаморфизма.
- 12:30 12:45 **Кофе-пауза**
- 12:45 13:30 **A. Kuligiewicz** (Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences): Layer charge measurement of swellable clays with infrared spectroscopy
- 13:30 14:30 **Обед**
- 14:30 15:15 **Т.С. Зайцева** (ИГГД РАН): Возможности метода мессбауэровской спектроскопии при изучении глинистых минералов
- 15:15 16:00 **Б.В. Покидько** (РТУ МИРЭА): Преимущества и недостатки различных методов определения емкости катионного обмена бентонитовых глин

16:00 16:20 **Кофе-пауза**

Устные доклады участников Школы

Председатель: Т.С. Зайцева

- 16:20 16:40 **П.Е. Белоусов** (ИГЕМ РАН), Б.В. Покидько, С.В. Закусин, В.В. Крупская: Сравнение методов определения содержания монтмориillonита в бентонитовой глинe
- 16:40 17:00 **М.С. Низамеев** (НАЦ РН им. В.И. Шпильмана), Э.А. Вторушина, П.С. Чижов: Определение соотношения глинистых минералов во фракции 0.01 мм на модельных смесях методом рентгеновской дифракции
- 17:00 17:20 **В.М. Кукина** (НАЦ РН им. В.И. Шпильмана), С.В. Нехорошев: Изучение ИК-спектров поглощения смесей мусковита и монтмориillonита
- 17:20 17:40 В.А. Рассулов, **М.А. Богуславский** (МГУ им. М.В. Ломоносова): Оперативная диагностика глинистых минералов огнеупорных глин на основе спектрометрии в диапазоне UV-VIS-NIR

- 17:40 18:00 А.В. Дарьин, **В.С. Новиков** (ИГМ СО РАН), Guoqiang Chu: Варвохронология современных осадков приледникового озера Кучерлинское (Алтай)
- 18:00 18:20 **Заккрытие VI Российской Школы по глинистым минералам - Argilla Studium-201**
-

IV РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ-2019».

13 ноября (среда)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

- 10:00 11:00 **Регистрация участников, кофе-пауза**
- 11:00 11:30 **Открытие IV Российского совещания по глинам и глинистым минералам – ГЛИНЫ-2019**
К.П. Панов (Е-Глобалэдж Корпорейшн): Энергодисперсионные спектрометры (EDXRF) для анализа геологических проб
Пленарные доклады
Председатель: В.В. Крупская
- 11:30 12:15 В.Ф. Nguouana-Wakou, I. Androniuk, **A.G. Kalinichev** (Université de Nantes, HSE): Surface complexation of metal cations at the basal and edge surfaces of clay minerals: molecular dynamics computer simulations with updated clayFF potential
- 12:15 13:00 В.А. Дриц, **Б.А. Сахаров** (ГИН РАН), О.В. Доржиева, Б.Б. Звягина, Х. Линдгрин: Определение фазового состава частично дегидроксилированных каолинитов методом моделирования их рентгеновских дифракционных картин
- 13:00 14:00 **Обед**
Устные доклады
Секция С1: Кристаллохимия глинистых минералов, современные методы диагностики и исследования.
Председатель: Б.Б. Звягина
- 14:00 14:20 **Е.С. Житова** (ИВС ДВО РАН, СПбГУ), И.В. Пеков, И.И. Чайковский и др. Дрицит, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - новый минерал надгруппы гидроталькита («анионные глины»)
- 14:20 14:40 **Б.Б. Звягина** (ГИН РАН), В.А. Дриц, О.В. Доржиева: Структурные факторы, контролирующие кристаллохимическое разнообразие высокоалюминиевых К-диоктаэдрических слюд 2M1
- 14:40 15:00 **С.В. Краевский** (ФКНЦ ФХМ, НИЦ "Курчатовский институт"), Н.А. Баринов, О. В. Морозова, А. В. Кремлева и Д. В. Клинов Исследование роли краевой поверхности

- частиц монтмориллонита на сорбцию ДНК методом атомно-силовой микроскопии
- 15:00 15:20 **О.В. Доржиева** (ИГЕМ РАН), В.А. Дриц, Б.А. Сахаров, С.В. Закусин, О.В. Андреева, В.В. Крупская: Структурные особенности глинистых минералов окolorудных пород уранового месторождения Антей-Стрельцовское (Забайкальский край)
- Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез.**
- Председатель: Т.С. Зайцева
- 15:20 15:40 **О.Ю. Голубева** (ИХС РАН): Возможности управления морфологией и контроля свойств слоистых силикатов со структурой монтмориллонита в условиях гидротермальной кристаллизации
- 15:40 16:00 **Ю.А. Аликина** (ИХС РАН), Т.А. Калашникова, О.Ю. Голубева: Гидротермальный синтез алюмосиликатов группы каолинита
- 16:00 16:20 **Кофе-пауза**
- Устные доклады**
- Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез**
- Председатель: Т.С. Зайцева
- 16:20 16:40 **А.В. Можеровский** (ТОИ ДВО РАН): Индикаторные возможности слоистых силикатов при стратиграфических построениях для мезозойско-кайнозойских вулканогенно-осадочных пород Южного Приморья (Дальний Восток)
- 16:40 17:00 **М.В. Шалдыбин** (ТомскНИПИнефть): Оценка питающих провинций песчаников по составу и содержанию глинистой фракции юрских и меловых пород-коллекторов (Западная Сибирь)
- 17:00 17:20 **М.С. Чернов** (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.В. Крупская, Р.А. Кузнецов, В.Н. Соколов: Микроморфология каолинита гидротермальных глин Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района (Южная Камчатка)
- 17:20 17:40 **О.В. Кравченко** (ИВС ДВО РАН): Гидротермальные глины Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений
- 17:40 18:00 Г.В. Харитонов, М.В. Шалдыбин, А.В. Остроухов, **З.Н. Тюгай** (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.О. Крутикова: Минералогический состав и свойства донных отложений р. Симми (заповедник «Болоньский»)
- 18:00 21:00 **Дружеский фуршет**

**IV РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ-2019».**

14 ноября (четверг)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

Пленарные доклады

Председатель: В.В. Крупская

- 11:00 11:40 **Е.Н. Самарин** (МГУ им. М.В. Ломоносова), И.А. Родькина:
Эффективность использования традиционных вяжущих
для устройства проницаемых поглощающих экранов

Устные доклады

Секция С4: Глинистые минералы в корах выветривания,
почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия

Председатель: И.И. Толпешта

- 11:40 12:00 **И.И. Толпешта** (МГУ им. М.В. Ломоносова), Т.А. Соколова,
А.А. Воробьева, Ю.Г. Изосимова: изменение
триоктаэдрической слюды в органо-минеральном
горизонте подзолистой почвы по результатам
четырёхлетнего полевого эксперимента

- 12:00 12:20 **Е.Ю. Сидорова** (К(П)У), А.М. Ситдикова, В.Г. Изотов,
Н.М. Хасанова: Кристаллохимические особенности
каолинита коры выветривания ведущих комплексов пород
фундамента Южно-Татарского свода

- 12:20 12:40 **Т.А. Соколова** (МГУ им. М.В. Ломоносова), И.И. Толпешта,
И.В. Данилин, Ю.Г. Изосимова: Специфика состава
глинистых минералов в ризосфере ели и клена в
подзолистой почве

- 12:40 13:00 **Е.Б. Варлаамов** (Почвенный институт), М.П. Лебедева,
Н.А. Чурилин, А.Е. Чурилина: Профильное распределение
глинистых минералов в сопряженных почвах солонцового
комплекса Северного Прикаспия

- 13:00 14:00 **Обед**

Устные доклады

Секция 2: Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис
и синтез

Председатель: М.В. Шалдыбин

- 14:00 14:20 **Э.М. Спиридонов** (МГУ им. М.В. Ломоносова): Парагенез
месторождений бентонитовых глин, цеолитов и агатов в
метавулканиках цеолитовой фации

- 14:20 14:40 **О.Г. Михалкина** (Газпром ВНИИГАЗ), Е.О. Семенов,
Д.А. Пушкарева: Особенности исследования глинистых
минералов пород-коллекторов

- 14:40 15:00 **Э.А. Вторушина** (НАЦ РН), М.Н. Вторушин, М.С. Низамеев,
Е.М. Мотошин: Распределение глинистых минералов в
породах верхнедевонских нефтематеринских отложений

- 15:00 15:20 **Т.Г. Рященко** (ИЗК СО РАН), Н.Н. Ухова, М.Н. Рубцова:
Этапы, методы и результаты изучения глинистых

- минералов при инженерно-геологической оценке лессовых и глинистых отложений (Монголо-Сибирский регион и сопредельные территории)
- 15:20 15:40 **Кофе-пауза**
Устные доклады
Секция СЗ: *Свойства; практическое использование; решение проблем загрязнения окружающей среды и др.*
Председатель: М.Н. Тимофеева
- 15:40 16:00 **М.Н. Тимофеева** (ИК СОРАН), Г.О. Калашникова, В.Н. Панченко, А.И. Николаев: Слоистый титаносиликат ам-4 - новый материал для катализа
- 16:00 16:20 **М.А. Рудмин** (ТПУ), Б.И. Макаров: Опыт исследования глауконита в качестве калийного минерального удобрения пролонгированного действия
- 16:20 16:40 **И.А. Павлова** (УрФУ), К.Г. Земляной, К.А. Панюшева, В.И. Рогозин, Е.П. Фарафонтова, А.А. Гетман: Вопросы импортозамещения глин в производстве керамики
- 16:40 17:00 **Кофе-пауза**
- 17:00 19:00 **Стендовая сессия**
Председатели: Б.Б. Звягина, М.В. Шалдыбин, М.Н. Тимофеева, И.И. Толпешта, Е.В. Тюпина

IV РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ-2019».

15 ноября (пятница)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

Пленарные доклады

11:00 11:45 **D. Svensson** (SKB), P. Sellin: LONG term field experiments with bentonite AT Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden

11:45 12:30 **F. G. Noli** (Aristotle University of Thessaloniki): Clay minerals and zeolites in radioactive waste management: a short presentation of application of greek minerals

12:30 12:50 **Кофе-пауза**

Устные доклады

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

Председатель: В.В. Крупская

12:50 13:00 **В.В. Жигарев** (ООО Компания Бентонит), В.В. Коренев: Геология и зональность качественных характеристик некоторых месторождений бентонитовых глин России

13:00 13:20 **Е.В. Захарова** (ИФХЭ РАН), К.В. Мартынов: Требования к барьерным глинистым материалам для захоронения и консервации радиационно-опасных объектов

13:20 13:40 **О.А. Ильина** (ООО Компания Бентонит), Д.С. Лундин, А.С. Семенкова, В.А. Лехов, А.Ю. Романчук: Исследование противифльтрационных и противомиграционных свойств материалов на основе бентонита для повышения безопасности объектов ядерного наследия

13:40 14:00 **А.В. Сафонов** (ИФХЭ РАН), Н.М. Попова, Е.А. Спирина, Н.В. Филипова, В.О. Жаркова, К.А. Болдырев: Микробное сообщество бентонитовых глин и его геохимическая роль в инженерных барьерах

14:00 15:00 **Обед**

15:00 15:20 **К.В. Мартынов** (ИФХЭ РАН), В.О. Жаркова, Е.В. Захарова: Компрессионные и фильтрационные свойства барьерных материалов

15:20 15:40 **В.А. Лехов** (МГУ им. М.В. Ломоносова), С.М. Кузьмич, В.В. Крупская: Экспериментальное определение давления набухания и коэффициента фильтрации компактированных бентонитов для захоронения радиоактивных отходов

15:40 16:00 **В.В. Крупская** (ИГЕМ РАН, ИБРАЭ РАН), С.В. Закусин, О.В. Доржиева, Е.А. Тюпина: Структурные критерии стабильности монтмориллонитов в условиях техногенного воздействия

16:00	16:20	С.В. Закусин (ИГЕМ РАН), Б.В. Покидько, О.В. Доржиева, И.И. Толпешта, В.В. Крупская: Сорбционные свойства бентонитовых глин различных месторождений
16:20	16:40	К.А. Болдырев (ИБРАЭ РАН), С.А. Куликова, П.Д. Блинов, Д.В. Крючков: Численное моделирование выщелачивания матриц разного состава
16:40	16:50	А.С. Семенова (МГУ им. М.В. Ломоносова), А.Ю. Романчук, В.В. Крупская: Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного минерального состава
16:50	17:30	Панельная дискуссия по Секции С5: <i>Глины и глинистые материалы в качестве сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при утилизации токсичных отходов</i>
17:30	18:00	Заккрытие IV Российского совещания по глинам и глинистым минералам "ГЛИНЫ-2019"
18:00	20:00	Дружеский фуршет

IV РОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ «ГЛИНЫ-2019».

14 ноября (четверг)

Место проведения: ИГЕМ РАН (Старомонетный пер., 35)

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

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

Председатель: Б.Б. Звягина

- 1 **Е.В. Тарарушкин** (ВШЭ), В.В. Писарев, А.Г. Калинин:
Взаимодействие этtringита с солевыми растворами - атомистическое моделирование с помощью модифицированной версии силового поля CLAYFF
 - 2 **Т.А. Калашникова** (СПбГТИ(ТУ), ИХС РАН), Ю.А. Аликина, О.Ю. Голубева: Синтез и исследование сорбента на основе алюмосиликата со структурой галлаузита для использования в медицинских и экологических целях
 - 3 **Н.М. Чупаленков** (ВИМС), И.А. Морозов, Е.И. Рязанова, В.В. Крупская: Методика полевого геолого-минералогического картирования с применением портативного дифрактометра Olympus Terra на примере каолиновых глин Коскольской площади
 - 4 **И.В. Даниленко** (ИГМ СО РАН), Е.А. Овдина, П.А. Солотчин: Использование метода ИК спектроскопии при исследовании органоминеральных комплексов донных сапропелевых отложений Западной Сибири
 - 5 **Т.Н. Мороз** (ИГиМ СО РАН), Н.А. Пальчик: Кристаллохимические особенности и взаимосвязь структуры со свойствами нонтронитов разного генезиса по данным дифрактометрии и колебательной спектроскопии
-

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

Председатель: М.В. Шалдыбин

- 6 **А.М. Ситдикова** (К(П)ФУ), В.Г. Изотов, Е.Ю. Сидорова, Н.М. Хасанова: Особенности глинистых минералов потенциальных коллекторских зон эффузивных комплексов Волго-Уральской провинции
- 7 **Е.А. Сафарова** (ИПНГ РАН): Влияние геодинамических условий на герметичность флюидоупоров (на примере Верхнепечорской впадины)
- 8 **Е.М. Асочакова** (ТГУ): Кристаллохимическая характеристика слюдяных минералов оолитовых железных руд Бакcharского месторождения (Западная Сибирь)
- 9 **И.В. Латышева** (ГИН РАН): Аутигенные минералы в терригенных породах ниже- и среднеюрского терригенного комплекса Большого Кавказа как показатель условий постдиagenетических преобразований

- 10 **Т.А. Ивановская** (ГИН РАН), Т.С.Зайцева, А.Р. Гептнер: Генетические разновидности зерен глауконит-иллитового ряда в отложениях рифея, венда и нижнего кембрия Северной Сибири
- 11 **Ю.С. Симакова:** Глауконит Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Южный Урал)
- 12 **Н.А. Орлова** (НИУ МГСУ), Е.Д. Зыкова, К.Г. Ерофеева, Д.Б. Петренко: Минералогические особенности верхнеюрских глин и их влияние на оползневые процессы на примере оползневого тела у пос. Дроздово
- 13 **Р.Э. Мусаэлян** (Почвенный институт), В.М. Сорокин: Особенности глинистых минералов позднечетвертичных отложений в каньоне реки Суса (Восточная часть Черного моря)
- 14 **Н.А. Чурилин** (Почвенный Институт), М.П. Лебедева, Е.Б. Варламов: Сравнительный анализ минералогического состава почв сухостепного солонцового комплекса с невыраженным микрорельефом
- 15 **А.В. Дарьин** (ИГМ СО РАН), В.В. Бабич, И.А. Калугин, Т.И. Маркович, Д.Ю. Рогозин: Сезонная изменчивость состава современных карбонатных илов оз. Ши́ра (Хакасия) по материалам донных ловушек
- 16 **Н.П. Сафина** (ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН), И.А. Блинов: Находка Ga-содержащего парагонита в сульфидных брекчиях шемурского медно-копечданного месторождения, Северный Урал

Секция С3: Свойства; практическое использование; решение проблем загрязнения окружающей среды и др.

Председатель: М.Н. Тимофеева

- 17 **Д.С. Нестеров** (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.А. Королёв: Трансформации глинистых грунтов различных минеральных типов под воздействием электроосмоса
- 18 **Д.В. Проскурин** (МИРЭА МИТХТ; ООО Компания Бентонит), Б.В. Покидько, Е.В. Беленко, М.Ю. Плетнев: Получение солевых дисперсий полимер-глинистых дисперсий и исследование механизмов взаимодействия полисахаридов и частиц активированного бентонита Зыряновского месторождения
- 19 **Б.В. Покидько** (МИРЭА МИТХТ), М. Hiraga: Исследование структурообразование в водных дисперсиях Na⁺-монтмориллонита Kunipia F
- 20 **Л.А. Секерина** (МИРЭА МИТХТ), Б.В. Покидько, Е.В. Беленко, Д.В. Проскурин: Исследование механизмов структурообразования в водных дисперсиях активированного бентонита Зыряновского месторождения
- 21 **В.М. Ходырев** (ООО «ЦеоТрейдРесурс»): Опыт использования цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения Орловской области
- 22 **А.Н.Гараева** (КФ(П)У), Т.Р.Закиров (КФ(П)У): Влияние потока глинистых частиц в пористых средах на их фильтрационные свойства
- 23 **А.В. Сергеева** (ИВС ДВО РАН), Е.С. Житова: Буферные свойства поровых растворов глин современных термальных полей Камчатки
- 24 **Л.А. Новикова** (ВГУ), Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер, О.Ю. Стрельникова, В.В. Крупская, А.В. Жабин: Распределение

основных центров поверхности природных слоистых алюмосиликатов по данным метода ITPD-CO₂

- 25 **М.Г. Храмченков**, Р.М. Усманов (К(П)У): Фильтрация в глинистых горных породах

Секция С4: Глинистые минералы в корах выветривания, почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия

Председатель: И.И. Толпешта

- 26 **И.С. Солдатова** (МГТУ), А.А. Пузикова: Изменения глинистых минералов в слабо развитой почве под лесом щелиховского лесхоза после коренной ремедиации Лопатинского месторождения апатитов
- 27 **А.А. Воробьева** (МГУ им. М.В. Ломоносова), О.В. Доржиева, И.И. Толпешта: Применение ИК-спектроскопии для изучения трансформации биотита в почве
- 28 **М.И. Пятова** (МГУ им. М.В. Ломоносова), И.И. Толпешта, Н.Ю. Барсова, Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин: Сорбция ионов Cu(II) глинистыми минералами дерново-глеевой почвы
- 29 **М.О. Хрущева** (ТГУ), Т.С. Небера: Глинистые минералы донных осадков озера Ускуль (республика Хакасия)
- 30 **А.Е. Чурилина** (Почвенный институт), И.В. Ковда: Минералогический состав плейстоценовых палеовертисолей центра русской равнины
- 31 **И.Н. Семенов** (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.В. Крупская, С.В. Закусин, С.А. Гаранина, А.И. Якушев, П.Р. Енчилик: Минералогический состав иллювиально-железистых подзолов Обь-Пуровского междуречья (Западная Сибирь)

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

Председатель: Е.А. Тюпина

- 32 **Т. А. Королева** (МГУ им. М.В. Ломоносова), Ф. Дорзиев, С.В. Закусин, И.А. Морозов, О.В. Доржиева, П.Е. Белоусов, В.В. Крупская: Минеральный состав бентонитов Даш-Салахлинского месторождения (Азербайджан)
- 33 **И.А. Морозов** (ИГЕМ РАН), В.В. Жигарев, С.В. Закусин, Т.А. Королева, Б.В. Покидько, П.Е. Белоусов, В.В. Крупская, Особенности состава и сорбционной способности бентонитов месторождения 10й Хутор (республика Хакасия)
- 34 **Ю.В. Коневник** (ИФХЭ РАН), Е.В. Захарова: Влияние времени и температуры контакта на сорбционное поведение глин по отношению к радионуклидам
- 35 **Ю.Г. Изосимова** (МГУ им. М.В. Ломоносова), И.А. Гурова, М.М. Карпухин, И.И. Толпешта, С.В. Закусин, В.В. Крупская: Закономерности сорбции Cs и Sr на бентонитовых глинах разного состава при pH=3
- 36 **И.А. Гурова** (МГУ им. М.В. Ломоносова), Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин, И.И. Толпешта, С.В. Закусин, В.В. Крупская: Максимальная сорбция Cs и Sr на бентонитовых глинах разного состава

- 37 **И.Р. Тонян** (МГУ им. М.В. Ломоносова), А.С. Семенкова, С.В. Закусин, О.В. Доржиева, Б.В. Покидко, В.В. Крупская, А.Ю. Романчук: Сорбция и десорбция цезия на бентонитовых глинах различных месторождений
- 38 **А.В. Прядко** (РХТУ), Е.А. Тюпина, В.В. Крупская: Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов
- 39 **Н.М. Попова** (ИФХЭ РАН), А.В. Сафонов, К.А. Болдырев, А.Е. Богуславский, В.В. Крупская: Микробные сообщества техногенных суглинков верхних водоносных горизонтов в районе шламохранилища АЭХК
- 40 **Д.Д. Кошелева** (МГУ им. М.В. Ломоносова), Л.А. Поздняков, И.И. Толпешта, А.А. Степанов, В.В. Крупская: Биологическая активность в образцах бентонитов месторождений 10й Хутор и Таганское
- 41 **А.В. Макаров** (ИФХЭ РАН), А.В. Сафонов, И.М. Прошин, Е.В. Захарова: Модификация бентонитовых глин для иммобилизации пертехнетат-ионов
- 42 **В.О. Жаркова** (ИФХЭ РАН), А.Ю. Бомчук, Я.Ю. Карасева, Е.В. Захарова: Оценка возможности использования различных типов глин при сооружении внутреннего самоотверждающегося барьера
- 43 **Н.А. Маковская** (ОИЭЯТ-Сосны), А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева: Физико-химические и сорбционные свойства по отношению к ^{137}Cs глинистых материалов республики Беларусь

ЛЕКЦИИ И ДОКЛАДЫ

VI Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2019» - Пленарные доклады

А.Г. Калинин	31
Введение в атомистическое компьютерное моделирование материалов и процессов, связанных с проблемами геологического захоронения радиоактивных отходов	
A. Kremleva	33
Methods and models for an atomic scale computational treatment of clay minerals	
M. Szczerba	35
Molecular simulations of interactions between clays and organic molecules	
И.И.Толпешта	37
Трансформация биотита и смектита в подзолистой почве в условиях современного почвообразования: направление, скорость, возможные механизмы	
T.A. Соколова	42
Специфика выветривания глинистых минералов в ризосфере	
А.Г. Калинин	45
Анатолия Научной Журнальной Статьи и Презентации на Международной Научной Конференции	
М.С. Чернов, В.Н. Соколов	46
Микроморфологические исследования глин с помощью растрового электронного микроскопа	
Б.А. Сахаров	50
Стандартный индекс «кристалличности» глинистого минерала (CIS), индекс Кюблера (KI), индекс Аркай (AI) – индикаторы зон начального метаморфизма	
A. Kuligiewicz	54
Layer charge measurement of swellable clays with infrared spectroscopy	
T.C.Зайцева	56
Возможности метода мессбауэровской спектроскопии при изучении глинистых минералов	
Б.В. Покидько	59
Преимущества и недостатки различных методов определения КОЕ бентонитовых глин	
Устные доклады	
П.Е. Белоусов, Б.В. Покидько, В.В. Крупская, С.В. Закусин	63
Сравнение методов определения содержания монтмориллонита в бентонитовой глин	
М.С. Низамеев, Э.А. Вторушина, П.С. Чижов	66

Определение соотношения глинистых минералов во фракции 0.01 мм на модельных смесях методом рентгеновской дифракции	
V.M. Кукулина, С.В. Нехорошев	69
Изучение ИК-спектров поглощения смесей мусковита и монтмориллонита	
V.A. Рассулов, М.А. Богуславский	72
Оперативная диагностика глинистых минералов огнеупорных глин на основе спектрометрии в диапазоне UV-VIS-NIR	
A.B. Дарьин, В.С. Новиков, Guoqiang Chu	74
Варвохронология современных осадков приледникового озера Кучерлинское (Алтай)	

IV Российское совещание по глинам и глинистым минералам – ГЛИНЫ-2019

Пленарные доклады

B.F. Ngouana-Wakou, I. Androniuk, A.G. Kalinichev	80
Surface complexation of metal cations at the basal and edge surfaces of clay minerals: molecular dynamics computer simulations with updated ClayFF potential	
V.A. Дриц, Б.А. Сахаров, О.В. Доржиева, Б.Б. Звягина, Х. Линдгрин ..	82
Определение фазового состава частично дегидроксилированных каолинитов методами термического анализа и моделирования их рентгеновских дифракционных картин и ИК-спектров	
D. Svensson, P. Sellin	84
Long term field experiments with bentonite at Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden	
F. G. Noli	89
Clay minerals and Zeolites in radioactive waste management: a short presentation of application of Greek minerals	

Секция C1: Кристаллохимия глинистых минералов, современные методы диагностики и исследования.....92

Устные доклады

Е.С. Житова, И.В. Пеков, И.И. Чайковский, Е.П. Чиркова, О.В. Япаскурт, Я.В. Бычкова, Д.И. Белаковский, Н.В. Чуканов, Н.В. Зубкова, С.В. Кривовичев, В.Н. Бочаров.	93
Дрицит, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - новый минерал надгруппы гидроталькита («анионные глины»)	
Б.Б. Звягина, В.А. Дриц О.В. Доржиева	95
Структурные факторы, контролирующие кристаллохимическое разнообразие высокоалюминиевых К-диоктаэдрических слюд $2M_1$	
С.В. Краевский, Н.А. Баринов, О.В. Морозова, А.В. Кремлева и Д.В. Клинов.....	97
Исследование роли краевой поверхности частиц монтмориллонита на сорбцию ДНК методом атомно-силовой микроскопии	
О.В. Доржиева, В.А. Дриц, Б.А. Сахаров, С.В. Закусин, О.В. Андреева, В.В. Крупская	99

Структурные особенности глинистых минералов околорудных пород уранового месторождения Антей-Стрельцовское (Забайкальский край)

Стендовые доклады

- Е.В. Тарарушкин, В.В. Писарев, А.Г. Калинин102
Взаимодействие этtringита с солевыми растворами - атомистическое моделирование с помощью модифицированной версии силового поля ClayFF
- Т.А. Калашникова, Ю.А. Аликина, О.Ю. Голубева.....105
Синтез и исследование сорбента на основе алюмосиликата со структурой галлуазита для использования в медицинских и экологических целях
- Н.М. Чупаенков, И.А. Морозов, Е.И. Рязанова, В.В. Крупская.....107
Методика полевого геолого-минералогического картирования с применением портативного дифрактометра Olympus Terra на примере каолиновых глин Коскольской площади
- И.В. Даниленко, Е.А. Овдина, П.А. Солотчин.....110
Использование метода ИК спектроскопии при исследовании органоминеральных комплексов донных сапропелевых отложений Западной Сибири
- Т.Н. Мороз, Н.А. Пальчик113
Кристаллохимические особенности и взаимосвязь структуры со свойствами нонтронитов разного генезиса по данным дифрактометрии и колебательной спектроскопии

Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология глин. Генезис и синтез.....117

Устные доклады

- О.Ю. Голубева.....118
Возможности управления морфологией и контроля свойств слоистых силикатов со структурой монтмориллонита в условиях гидротермальной кристаллизации
- Ю.А. Аликина, Т.А.Калашникова, О.Ю.Голубева.....121
Гидротермальный синтез алюмосиликатов группы каолинита
- А.В. Можеровский125
Индикаторные возможности слоистых силикатов при стратиграфических построениях для мезозойско-кайнозойских вулканогенно-осадочных пород Южного Приморья (Дальний Восток)
- М.В. Шалдыбин.....127
Оценка питающих провинций песчаников по составу и содержанию глинистой фракции юрских и меловых пород-коллекторов (Западная Сибирь)
- М.С. Чернов, В.В. Крупская, Р.А. Кузнецов, В.Н. Соколов.....130
Микроморфология каолинита гидротермальных глин Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района (Южная Камчатка)

О.В. Кравченко.....	134
Гидротермальные глины Паужетского и Нижне-Кошелевского геотермальных месторождений	
Г.В. Харитонов, М.В. Шалдыбин, А.В. Остроухов, З. Тюгай, В.О. Крутикова	137
Минералогический состав и свойства донных отложений р. Симми (заповедник «Болоньский»)	
Э.М. Спиридонов	140
Парагенез месторождений бентонитовых глин, цеолитов и агатов в метавулканитах цеолитовой фации	
О.Г. Михалкина, Е.О. Семенов, Д.А. Пушкарева.....	143
Особенности исследования глинистых минералов пород-коллекторов	
Э.А. Вторушина, М.Н. Вторушин, М.С. Низамеев, Е.М. Мотошин	145
Распределение глинистых минералов в породах верхнедевонских нефтематеринских отложений	
Т.Г. Ряценок, Н.Н. Ухова, М.Н. Рубцова.....	148
Этапы, методы и результаты изучения глинистых минералов при инженерно-геологической оценке лессовых и глинистых отложений (Монголо-Сибирский регион и сопредельные территории)	
Стендовые доклады	
А.М. Ситдикова, В.Г. Изотов, Е.Ю. Сидорова, Н.М. Хасанова.....	154
Особенности глинистых минералов потенциальных коллекторских зон эффузивных комплексов волго-уральской провинции	
Е.А. Сафарова.....	157
Влияние геодинамических условий на герметичность флюидоупоров (на примере Верхнепечорской впадины)	
Е.М. Асочакова	159
Кристаллохимическая характеристика слюдяных минералов оолитовых железных руд Бакчарского месторождения (Западная Сибирь)	
И.В.Латышева.....	162
Аутигенные минералы в терригенных породах ниже- и среднеюрского терригенного комплекса Большого Кавказа как показатель условий постдиагенетических преобразований	
Т.А. Ивановская, Т.С.Зайцева, А.Р. Гептнер	165
Генетические разновидности зерен глауконит-иллитового ряда в отложениях рифея, венда и нижнего кембрия Северной Сибири	
Ю.С. Симакова	169
Глауконит Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Южный Урал)	
Н.А. Орлова, Е.Д. Зыкова, К.Г. Ерофеева, Д.Б. Петренко	171
Минералогические особенности верхнеюрских глин и их влияние на оползневые процессы на примере оползневой тела у пос. Дроздово	
Р.Э. Мусаэлян, В.М. Сорокин	174

Особенности глинистых минералов позднечетвертичных отложений в каньоне реки Супса (восточная часть Черного моря)	
Н.А. Чурилин, М.П. Лебедева, Е.Б. Варламов	177
Сравнительный анализ минералогического состава почв сухостепного солонцового комплекса с невыраженным микрорельефом	
А.В. Дарьин, В.В. Бабич, И.А. Калугин, Т.И. Маркович, Д.Ю. Рогозин	180
Сезонная изменчивость состава современных карбонатных илов оз. Ши́ра (Хакасия) по материалам донных ловушек	
Н.П. Сафина, И.А. Блинов	183
Находка Ga-содержащего парагонита в сульфидных брекчиях Шемурского медно-колчеданного месторождения, Северный Урал	

Секция С3: Свойства; практическое использование; решение проблем загрязнения окружающей среды и др.....186

Устные доклады

М.Н. Тимофеева, Г.О. Калашникова, В.Н. Панченко, А.И. Николаев ..	187
Слоистый титаносиликат АМ-4 - новый материал для катализа	
М.А. Рудмин, Б.И. Макаров	189
Опыт исследования глауконита в качестве калийного минерального удобрения пролонгированного действия	
И.А. Павлова, К.Г. Земляной, К.А. Панюшева, В.И. Рогозин, Е.П. Фарафонтова, А.А. Гетман.....	192
Вопросы импортозамещения глин в производстве керамики	

Стендовые доклады

Д.С. Нестеров, В.А. Королёв	196
Трансформации глинистых грунтов различных минеральных типов под воздействием электроосмоса	
Д.В. Проскурин, Б.В. Покидько, Е.В. Беленко, М.Ю. Плетнев	199
Получение солейстойких полимер-глинистых дисперсий и исследование механизмов взаимодействия полисахаридов и частиц активированного бентонита Зырянского месторождения	
Б.В. Покидько, М. Hiraga.....	201
Исследование структурообразование в водных дисперсиях Na ⁺ -монтмориллонита Kunipia F	
А.А. Секерина, Б.В. Покидько, Е.В. Беленко, Д.В. Проскурин.....	203
Исследование механизмов структурообразования в водных дисперсиях активированного бентонита Зырянского месторождения	
В.М. Ходырев.....	205
Опыт использования цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения Орловской области	
А.Н.Гараева, Т.Р.Закиров	209
Влияние потока глинистых частиц в пористых средах на их фильтрационные свойства	

А.В. Сергеева, Е.С. Житова	212
Буферные свойства поровых растворов глин современных термальных полей Камчатки	
Л.А. Новикова, Н.А. Ходосова, Л.И. Бельчинская, Ф. Ресснер, О.Ю. Стрельникова, В.В. Крупская, А.В. Жабин.....	215
Распределение основных центров поверхности природных слоистых алюмосиликатов по данным метода iTPD-CO ₂	
М.Г. Храмченков, Р.М. Усманов	218
Фильтрация в глинистых горных породах	
Секция С4: Глинистые минералы в корах выветривания, почвах и палеопочвах, органо-глинистые взаимодействия.....	221
Устные доклады	
И.И. Толпешта, Т.А. Соколова, А.А. Воробьева, Ю.Г. Изосимова	222
Изменение триоктаэдрической слюды в органо-минеральном горизонте подзолистой почвы по результатам четырехлетнего полевого эксперимента	
Е.Ю. Сидорова, Л.М. Ситдикова, В.Г. Изотов, Н.М. Хасанова.....	225
Кристаллохимические особенности каолинита коры выветривания ведущих комплексов пород фундамента Южно- Татарского свода	
Т.А. Соколова, И.И. Толпешта, И.В. Данилин, Ю.Г. Изосимова	228
Специфика состава глинистых минералов в ризосфере ели и клена в подзолистой почве	
Е.Б. Варламов, М.П. Лебедева, Н.А. Чурилин, А.Е. Чурилина	230
Профильное распределение глинистых минералов в сопряженных почвах солонцового комплекса северного прикаспия	
Стендовые доклады	
И.С. Солдатова, А.А. Пузикова	235
Изменения глинистых минералов в слабо развитой почве под лесом щелиховского лесхоза после коренной ремедиации лопатинского месторождения апатитов	
А.А. Воробьева, О.В. Доржиева, И.И. Толпешта.....	239
Применение ИК-спектроскопии для изучения трансформации биотита в почве	
М.И. Пятова, И.И. Толпешта, Н.Ю. Барсова, Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин	242
Сорбция ионов Cu(II) глинистыми минералами дерново-глеевой почвы	
М.О. Хрущева, Т.С. Небера	245
Глинистые минералы донных осадков озера Усколь (Республика Хакасия)	
А.Е. Чурилина, И.В. Ковда.....	247
Минералогический состав плейстоценовых палеовертисолов центра Русской равнины	

И.Н. Семенков, В.В. Крупская, С.В. Закусин, С.А. Гаранина, А.И. Якушев, П.Р. Енчилик.....	250
Минералогический состав иллювиально-железистых подзолов Обь- Пуровского междуречья (Западная Сибирь)	

Секция С5: Глины и глинистые материалы в качестве сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при утилизации токсичных отходов.....253

Устные доклады

В.В. Жигарев, В.В. Коренев	254
Геология и зональность качественных характеристик некоторых месторождений бентонитовых глин России	
Е.В. Захарова, К.В. Мартынов	257
Требования к барьерным глинистым материалам для захоронения и консервации радиационно-опасных объектов	
О.А. Ильина, Д.С. Лундин, Д.В. Проскурин, А.С. Семенова, В.А. Лехов, А.Ю. Романчук.....	260
Исследование противодиффузионных и противомиграционных свойств материалов на основе бентонита для повышения безопасности объектов ядерного наследия	
А.В. Сафонов, Н.М. Попова, Е.А. Спирина, Н.В. Филипова, В.О. Жаркова, К.А. Болдырев.....	263
Микробное сообщество бентонитовых глин и его геохимическая роль в инженерных барьерах	
К.В. Мартынов, В.О. Жаркова, Е.В. Захарова	265
Компрессионные и диффузионные свойства барьерных материалов	
В.А. Лехов, С.М. Кузьмич, В.В. Крупская	269
Экспериментальное определение давления набухания и коэффициента диффузии компактированных бентонитов для захоронения радиоактивных отходов	
В.В. Крупская, С.В. Закусин, О.В. Доржиева, М.С. Чернов, Е.А. Тюпина	272
Структурные критерии стабильности монтмориллонитов в условиях техногенного воздействия	
К.А. Болдырев, П.Д. Блинов, С.А. Куликова	275
Численное моделирование выщелачивания матриц разного состава	
А.С. Семенова, В.В. Крупская, А.Ю. Романчук	2758
Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного минерального состава	

Стендовые доклады

И.А. Морозов, В.В. Жигарев, Н.М. Чупаленков, С.В. Закусин, Б.В. Покидько, В.В. Крупская	281
--	-----

Особенности состава и сорбционной способности бентонитов месторождения 10й Хутор (р-ка Хакасия)	
Ю.В. Коневник, Е.В. Захарова	283
Влияние времени и температуры контакта на сорбционное поведение глин по отношению к радионуклидам	
Ю.Г. Изосимова, И.А. Гурова, М.М. Карпухин, И.И. Толпешта, С.В. Закусин, В.В. Крупская	284
Закономерности сорбции Cs и Sr на бентонитовых глинах разного состава при pH=3	
И.А. Гурова, Ю.Г. Изосимова, М.М. Карпухин, И.И. Толпешта, С.В. Закусин, В.В. Крупская	287
Максимальная сорбция Cs и Sr на бентонитовых глинах разного состава	
И.Р. Тонян, А.С. Семенкова, С.В. Закусин, О.В.Доржиева ² , Б.В. Покидько, В.В. Крупская, А.Ю. Романчук.....	290
Сорбция и десорбция цезия на бентонитовых глинах различных месторождений	
А.В. Прядко, Е.А. Тюпина, В.В. Крупская	293
Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов	
Н.М. Попова, А.В. Сафонов, К.А. Болдырев, А.Е. Богуславский, В.В. Крупская	296
Микробные сообщества техногенных суглинков верхних водоносных горизонтов в районе шламохранилища АЭХК	
Д.Д. Кошелева, А.А.Поздняков, И.И. Толпешта, А.А. Степанов, В.В. Крупская	298
Биологическая активность в образцах бентонитов месторождений 10-й Хутор и Таганское	
А.В. Макаров, А.В. Сафонов, И.М. Прошин, Е.В. Захарова	301
Модификация бентонитовых глин для иммобилизации пертехнетат- ионов	
В.О. Жаркова, А.Ю. Бомчук, Я.Ю. Карасева, Е.В. Захарова	303
Оценка возможности использования различных типов глин при сооружении внутреннего самоотверждающегося барьера	
Н.А. Маковская, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева	305
Физико-химические и сорбционные свойства по отношению к ¹³⁷ Cs глинистых материалов Республики Беларусь	
Список зарегистрированных участников	308
Список лекторов и членов организационного комитета	308
Список участников Школы и Совещания	309

МАТЕРИАЛЫ
VI Российской Школы по глинистым минералам
«ARGILLA STUDIUM-2019»

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ СЕМИНАР:
ВВЕДЕНИЕ В АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ПРОЦЕССОВ, СВЯЗАННЫХ С
ПРОБЛЕМАМИ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А.Г. Калинин^{1,2}

Детальное понимание на фундаментальном молекулярном уровне и способность предсказывать термодинамические, структурные и транспортные свойства радионуклидов при их взаимодействии с материалами природных и инженерных геохимических барьеров чрезвычайно важны для обеспечения надежности и безопасности геологического захоронения радиоактивных отходов. Аналогичные проблемы возникают и во многих других геохимических и технологических приложениях, где природные и синтетические нанопористые материалы, такие как глины, цемент, цеолиты, органическое вещество почв, и т.п., играют важную роль в процессах адсорбции, разделения и транспорта. Экспериментальные исследования таких систем на нано-масштабе не всегда возможны, а их результаты чаще всего не поддаются однозначной интерпретации и требуют построения каких-либо молекулярных моделей (часто - вполне умозрительных) для извлечения и количественной оценки вкладов поверхностей и нанопорового пространства в суммарные свойства материала на основе таких данных. Методы атомистического компьютерного моделирования служат здесь хорошим подспорьем и существенно дополняют данные измерений, даже если таковые имеются. В последние 10-20 лет эти методы все более широко применяются для решения самых разных задач геохимии, химической технологии, инженерии материалов, и т.п., и понимание возможностей и ограничений таких методов важно для любого специалиста, работающего в данных областях.

Теоретический материал данного семинара, состоящий из 7 лекций, представляет собой популярное изложение основ нескольких наиболее распространенных методов атомистического

¹ Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France (kalinich@subatech.in2p3.fr)

² Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва

(молекулярного) моделирования материалов, иллюстрированное примерами их применения для понимания на фундаментальном молекулярном уровне основных физико-химических свойств материалов и процессов, имеющих отношение к проблемам геологического захоронения радиоактивных отходов. Уровень изложения специально адаптирован для слушателей, которые не имеют первоначальной подготовки в области теоретической химии, статистической термодинамики и компьютерного программирования, но которым, тем не менее, важно уметь разбираться в современной научной литературе по этой тематике.

Основу лекций составляет курс, который автор регулярно преподаёт в течение последних 10 лет в двух международных магистерских и аспирантских программах во Франции: в Высшей Школе Горных Наук Нанта и Политехническом Университете Лиля.

METHODS AND MODELS FOR AN ATOMIC SCALE COMPUTATIONAL TREATMENT OF CLAY MINERALS

A. Kremleva¹

Computational methods are popular nowadays for studying clay minerals structures in dependence of composition, various properties and their relations. They are complementary to the spectroscopic approach for a mechanistic understanding at the atomic level. The classical approach of interatomic force fields can model various equilibrium properties and also dynamic ones, like vibrations or diffusion properties. It can handle large systems of many thousands of atoms and allows dynamical simulations for hundreds of nanoseconds. However, this method can not describe bond formation and dissociation, or any other characteristics depending on the electronic structure. The latter is investigated by first principles quantum mechanical methods, which provide the band structure, charge distribution, magnetic properties and others more. Dynamical simulations, combining classical dynamics and quantum mechanical forces and energies, are also in use, but computationally rather demanding. System sizes of up to thousand atoms and simulation times of some tens of picoseconds are typically affordable. Electronic structures are most commonly determined by means of density functional theory. For clay minerals the usual approach for solids, the periodic plane-wave based band structure method, is applied. Depending on the questions of interest, one needs to find a suitable compromise between the sophistication of the method applied and the computational effort.

Besides a reasonable method to describe interatomic interactions, one needs an adequate model of the system of interest. To build an appropriate model, knowledge of the chemical composition and the atomic structure of a system are helpful, together with some guided imagination. Modeling of realistic environmental conditions, including solvation, is another challenge of the computational treatment. Various aspects of models of smectites and their surfaces will be discussed.

¹ *Theoretische Chemie, Department Chemie, Technische Universität München, Germany, kremleva@tum.de*

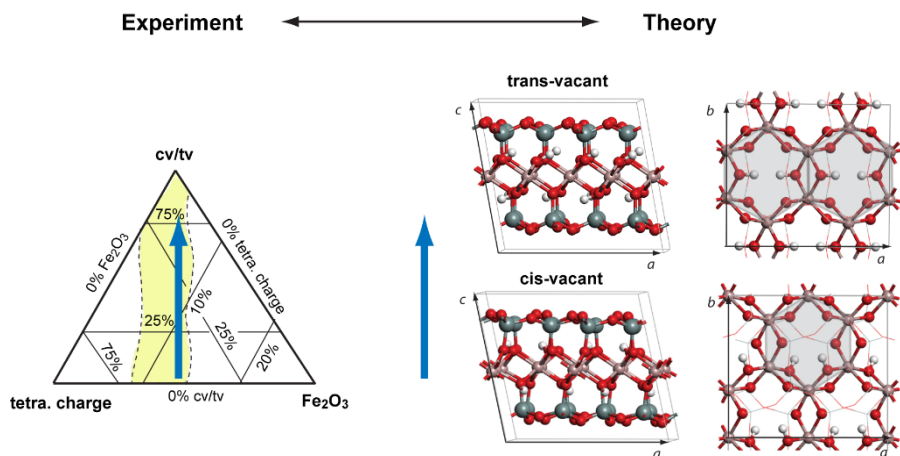


Figure 1. Schematic representation of the empirical relations between fraction of tetrahedral charge, Fe content and cis-vacancies present in the structure of dioctahedral smectites. Adapted from Ref. (Kaufhold et al., 2019).

Some practical examples, illustrating methods and models, will be presented. Structures and energies of some clay minerals in dependence of the method applied will be discussed. The analysis of numerous experimental observations yields empirical correlations between structural features of smectites and their composition. Calculated energies of Fe(III) containing smectite models provide an explanation for these correlations (Kaufhold et al., 2019). Structures and energies of surfaces shed some light on shapes of clay crystallites and their interaction with the environment.

Kaufhold S., Kremleva A., Krüger S., Rösch N., Emmerich K., Dohrmann R., ACS Earth Space Chem. 2017, 1, 10, 629-636.

MOLECULAR SIMULATIONS OF INTERACTIONS BETWEEN CLAYS AND ORGANIC MOLECULES

M. Szczerba¹

Discussion about interactions between organic molecules and clay minerals cannot be complete without considering, at first, hydrogen bonding of water and mineral surface. Orientation of water molecules and its hydrogen bonding with surface has its influence on infra-red spectra of H₂O adsorbed on smectite (Szczerba et al., 2016). This surficial H₂O is weakly bonded and has H...O_{clay} distance c.a. 0.1-0.2 Å longer than in pure liquid water. This points that pure 2:1 clay surface of smectite or illite that is devoid of ions should be hydrophobic. In order to address this issue a theoretical test was performed by means of molecular simulations. A series of simulations of contact angle of water droplet, with and without removal of surface ions were performed. The results shows that the hydrophobicity of the smectite surface depends on the decision how the surface is defined. If this is bare 2:1 surface it is hydrophobic or moderately hydrophilic, while assuming that in nature smectites always have charge balancing ions the surface is highly hydrophilic (Szczerba & Kalinichev, in preparation).

Several examples of different organic molecules representative to oil were then considered addressing their differences in interactions with clay surfaces depending on their polarity, charge and surrounding medium (either water or oil phase). The following molecules were selected: decane, quinolone, nonanoic acid, benzamide, and heptylamine. Three water/oil coverage models of the surface were considered along with two different pore sizes. Sets of simulations showed remarkably different interactions of the selected organic molecules with the smectite surface. Significant differences were readably visible between polar and non-polar organic molecules. Also, the degree of protonation was found to be a crucial factor affecting the molecules' affinity to the mineral surface. The molecules that are well soluble in cyclohexane (here representing crude hydrocarbons phase) formed droplets in the water phase, whereas organic compounds miscible in water were concentrated at the water-monolayer film on the smectite surface. Neutral organic molecules in the interlayer influences hydration spheres of the cations and their distance from the surface, while organic cations tend to substitute for inorganic ones.

¹ Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, m.szczerba@ingpan.krakow.pl

A test of mobility of organic model compounds within a wide-open smectite interlayer space (acting as a narrow pore model), under one-dimensional pressure was additionally performed. The results show significant differences in the pressure that allows expulsion of organic molecules in different systems and different ions from a narrow slit. The mobility of oil compounds depends mainly on differences in the type of molecules and the size of effective hydration sphere of the cations adsorbed on a mineral surface, which is clearly visible in the simulations.

Szczerba, M., Kuligiewicz, A., Derkowski, A., Gionis, V., Chryssikos, G. D., & Kalinichev, A. G. (2016). Structure and dynamics of water-smectite interfaces: hydrogen bonding and the origin of the sharp OD w/OH w infrared band from molecular simulations. *Clays and Clay Minerals*, 64(4), 452-471

ТРАНСФОРМАЦИЯ БИОТИТА И СМЕКТИТА В ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ СОВРЕМЕННОГО ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ: НАПРАВЛЕНИЕ, СКОРОСТЬ, ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ

И.И.Толпешта¹

Подзолистые почвы формируются на суглинистых породах разного генезиса в условиях промывного водного режима и хорошего дренажа. В результате растворения, трансформации и лессиважа в пределах затронутой процессом почвообразования толще, качественный состав и количественные соотношения глинистых минералов изменяются. В наибольшей степени эти изменения выражены в верхних органо-минеральных горизонтах вследствие интенсивного функционирования почвенной биоты. Трансформационные изменения слюд в этих горизонтах приводят к образованию вермикулита, смектита и бейделита. В соответствующих условиях в межслои минералов с лабильной решеткой частично заполняются полигидроксокатионами алюминия. Алюминизация вермикулита и смектита приводит к образованию HIV (*hydroxy-interlayered vermiculite*) и HIS (*hydroxy-interlayered smectite*) соответственно.

При наличии в верхних органо-минеральных горизонтах подзолистых почв достаточного запаса калий-содержащих соединений, способных обеспечить необходимую активность ионов K^+ в почвенном растворе ионы калия могут фиксироваться в межслоях высокозарядных лабильных минералов с образованием иллитоподобных структур.

Все вышеперечисленные процессы трансформаций глинистых минералов в условиях педогенеза могут быть обратимы, а их направление и глубина зависят от свойств почвы: pH, качественного состава и концентрации водорастворимых органических соединений, концентрации мономерных аквагидроксокомплексов алюминия и активности ионов K^+ в почвенном растворе.

Трансформация глинистых минералов приводит к изменению сорбционной способности почв, изменению буферности почв по отношению к кислотным и щелочным реагентам, изменению подвижности химических элементов в почвах и в ландшафте.

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения, Москва, sokolt651@mail.ru

Одним из приемов изучения трансформаций глин в условиях современного педогенеза является использование тест-минералов, которые помещаются в почву на определенный срок. Такой прием позволяет оценить направление, глубину и скорость трансформаций.

Работы по изучению трансформации биотита и смектита проводили в Центральном лесном государственном природном биосферном заповеднике. Биотит фракция < 1 мкм и фракция 5 - 10 мкм) и смектит (фракция < 1 мкм) закладывали в АЕЛ подзолистой почвы на разные сроки. Смектит использовали в Na- и в Na-Al-формах.

Опыты с биотитом. Установлено, что в условиях современного почвообразования за один год проведения эксперимента в горизонте АЕЛ подзолистой почвы биотит (В) в составе фракции средней пыли и в илистой фракции **частично** трансформируется в неупорядоченный биотит-вермикулит (В/В). В течение трехлетнего пребывания в почве **значительная** доля биотита трансформируется в неупорядоченный биотит-вермикулит, биотит-вермикулит-почвенный хлорит В/В/НIV, образуются небольшие количества вермикулита и почвенного хлорита (НIV) (рис. 1).

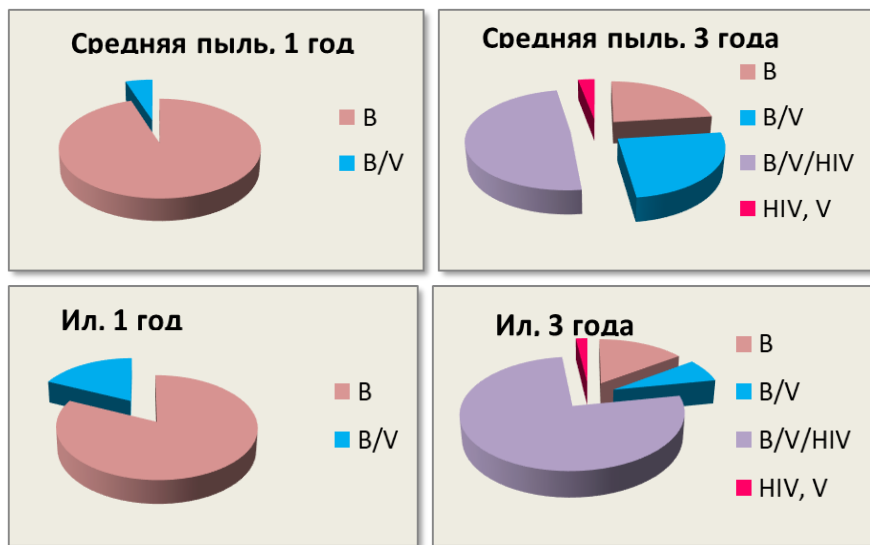


Рис. 1. Минеральный состав тест-минералов после пребывания в почве.

Наиболее глубокая трансформация слюды происходит во фракции средней пыли, в которой, в целом, доля жестких биотитовых слоев после трехлетнего пребывания в почве уменьшается в большей степени, чем в илистой фракции.

Образование лабильных структур из биотита сопровождается понижением заряда слоя, выносом межслоевого К и потерей Mg и Fe из октаэдрической сетки.

Изменение биотита приводит к уменьшению толщины кристаллитов, которое в наибольшей степени выражено при выветривании фракции средней пыли, по сравнению с илистой фракцией.

Опыты со смектитом. После пребывания в почве для Na-Al-смектита наблюдается тенденция к незначительному уменьшению способности к набуханию при насыщении этиленгликолем. Прокаливание образцов как Na-формы, так и Na-Al-формы при 350 °C не приводит к полному сжатию и уменьшению $d(001)$ до 1 нм. Асимметрия отражения 1-го порядка и смещение положения максимума в сторону малых углов в большей степени свойственны Na-Al-смектиту (рис. 2). Такие изменения дифракционных картин могут быть результатом частичной алюминизации межслоев смекта, которая в большей степени выражена для Na-Al-формы минерала.

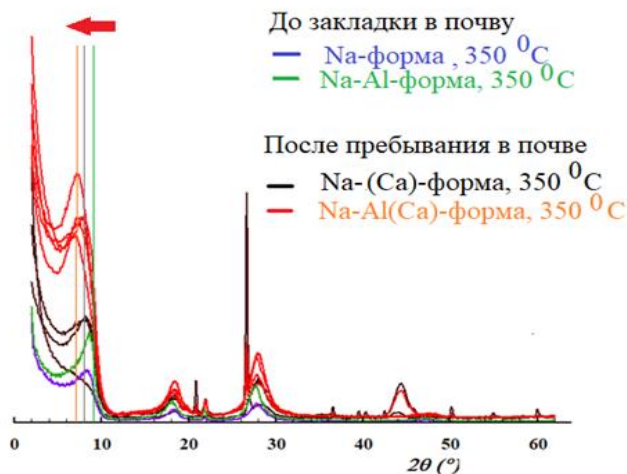
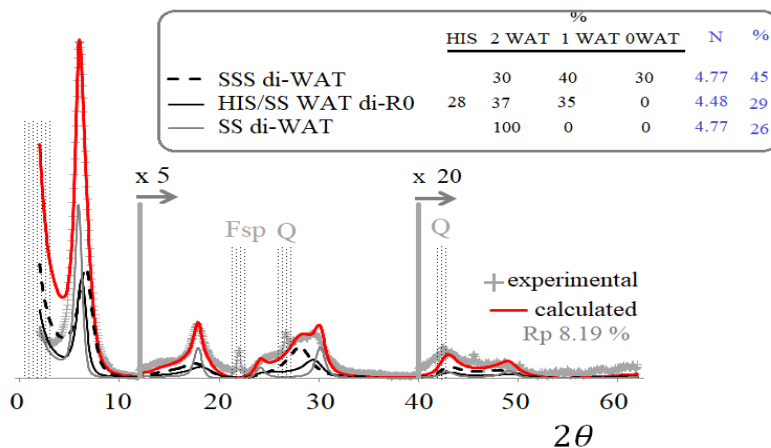


Рис. 2. Ренггендифрактограммы смектита, прокаленного при 350 °C до и после пребывания в почве.

Хлоритизации смектита приводит к образованию неупорядоченного смешанослойного минерала, состоящего из слоев монтмориллонита, межслоевые промежутки которых заполнены катионами Ca^{2+} , и слоев с межслоевыми промежутками, частично заполненными полигидроксокатионами алюминия (HIS) (рис. 3).

А



Б

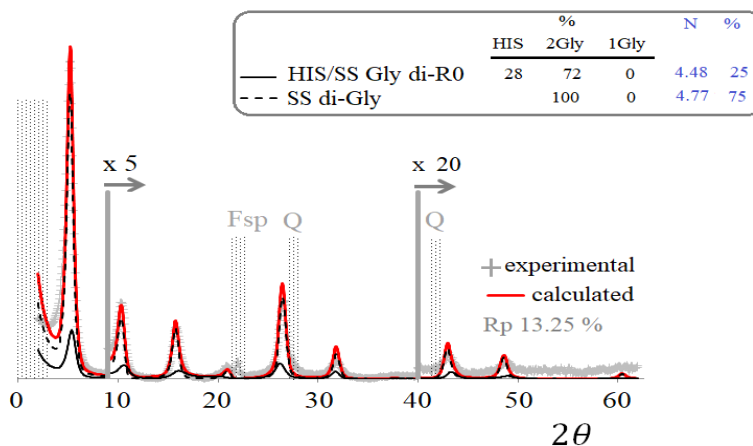


Рис. 3. Состав Na-Al-смектита после пребывания в почве.

Наблюдаемая в условиях проведенного эксперимента алюминизация монтмориillonита и увеличение степени алюминизации искусственного почвенного хлорита являются результатом того, что в течение одного года проведения эксперимента процесс полимеризации аквагидроксокомплексов алюминия в межслоях в целом доминировал над процессом их деполимеризации.

Закключение. В верхнем органоминеральном горизонте подзолистых почв происходит вермикулитизация биотита и частичная алюминизация образованных из биотита вермикулитизированных слоев. Такие изменения отчетливо диагностируются после трехлетнего пребывания тест-биотита в почве.

Смектит трансформируется в смешанослойный минерал, в составе которого смектитовые слои в полном беспорядке переслаиваются с частично алюминизированными слоями. В течение 1 года проведения эксперимента процесс алюминизации доминировал над процессом растворения полигидроксокатионов алюминия в межслоях смектита.

СПЕЦИФИКА ВЫВЕТРИВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В РИЗОСФЕРЕ

Т.А. Соколова¹

В настоящее время ризосфера рассматривается как центральный компонент экосистем и биогеохимических циклов химических элементов, как многосторонний интерфейс и место взаимодействия между почвой, корнями, микроорганизмами и почвенной фауной (Dessaux et al., 2009). Именно в ризосфере в наибольшей степени осуществляется суть процесса формирования почвы как биокосного тела в понимании В.И.Вернадского (1990) в результате взаимодействия биоты с минеральными компонентами породы.

Основная часть имеющейся информации относится к почвам ризосферы лесных экосистем, в которых корневые системы могут сохраняться и функционировать на одном и том же месте на протяжении десятков лет и более, в отличие от почв травянистых ценозов. Методологические подходы, используемые при изучении почв ризосферы, разнообразны и включают отбор соответствующих образцов в полевых условиях, проведение вегетационных опытов и наблюдения в специальных установках – ризобоксах и ризотронах.

Свойства почвы в ризосфере всегда отличаются от соответствующих характеристик вмещающей почвы, поскольку в ризосферу постоянно поступают корневые экссудаты, пограничные и отмирающие клетки и продукты метаболизма микроорганизмов. Поэтому в почвах разных природных зон в ризосфере различных видов растений наблюдается повышенное содержание органического вещества и повышенная концентрация в растворах водорастворимых органических соединений, включая низкомолекулярные органические кислоты (НМОК) (Jones, 1998, Arocena et al., 1999, Angst et al., 2016 и др). Почвы ризосферы в большинстве случаев имеют более низкие значения pH по сравнению с вмещающей почвой. Указанные отличия создают предпосылки для интенсификации процесса выветривания минералов, поскольку повышенная концентрация протонов и органических лигандов обеспечивают формирование на поверхности минеральных частиц протонированных комплексов и комплексов с участием лигандов – основного звена в процессе растворения минералов (Stumm, 1992). Экспериментально выявлена большая роль в

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет почвоведения, Sokolt65@mail.ru

растворении и трансформации глинистых минералов образующих симбиоз с корнями эктомикоризных грибов, за счет выделения ими щавелевой кислоты и других НМОК (Arocena, Glowa, 2000, Bonneville et al., 2011 и др.).

В почвах разных природных зон в ризосфере наблюдается более высокое содержание иллитов в составе илистой фракции, что можно объяснить усилением физического дробления слюд и иллитов, заключенных в составе более крупных фракций (April, Keller, 1990) и повышенной концентрацией калия в почвенном растворе, способствующей развитию иллитизации (Bourbia et al., 2013).

В почвах ризосферы содержание лабильных минералов в илистой фракции может быть как ниже (Courchesne, Gobran, 1997), так и выше (Leyval, Berthelin, 1991, Hinsinger et al., 1992, Vetterlein et al., 2013 и др.), чем во вмещающей почве. Такие противоречивые результаты обычно связаны с различиями в минералогическом составе почвообразующей породы. Если почва достаточно богата легко выветривающимися слоистыми силикатами, прежде всего, триоктаэдрическими слюдами и хлоритами, скорость накопления лабильных минералов как продуктов их трансформации в ризосфере превышает скорость потери лабильных минералов за счет растворения. В почвах, обедненных легко выветривающимися минералами, образование лабильных структур – продуктов трансформации происходит с меньшей скоростью, чем процесс их растворения.

Процессы трансформационных изменений глинистых минералов в ризосфере (вермикулитизация, смектитизация и алюминизация) частично обратимы, и их скорость и направление могут изменяться в течение года в зависимости от динамики влажности и температуры почвы, сохраняя общий тренд, присущий данной почве. Это значит, что в почвах ризосферы в системе твердая фаза ↔ раствор с наибольшей интенсивностью функционируют буферные системы в отношении соединений К (Barre et al., 2007) и Al (Turpault et al, 2007). Первая из этих систем свойственна почвам всех природных зон, вторая – почвам гумидных регионов, в которых условия кислой реакции среды обеспечивают возможность мобилизации и миграции соединений Al.

Вернадский В.И. Биосфера. Избр. соч. М.: Наука, 1990. Т. 5. С. 7–105.

Angst Gerrit, Kögel-Knabner Ingrid, Kirfel Kristina, Hertel Dietrich, Mueller Carsten W. Spatial distribution and chemical composition of soil organic matter fractions in rhizosphere and non-rhizosphere soil under European beech (*Fagus sylvatica* L.) // *Geoderma*. 2016. V.264. P. 179–187.

April R., Keller D. Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States // *Biogeochemistry*. 1990. V. 9. P. 1–18.

Arocena J.M., Glowa K.R., Massicote H.B. and Lavkulich L. Chemical and mineralogical composition of ectomycorrhizosphere soils of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook) Nutt.) in the Ae horizon of a luvisol. *Canadian Journal of Soil Science*. 1999. V. 79. P. 25–35.

Arocena J.M., Glowa K.R. Mineral weathering in ectomycorrhizosphere of subalpine fir (*Abies lasiocarpa* (Hook) Nutt.) as revealed by soil solution composition // *Forest Ecology and Management*. 2000. V. 133. P. 61–70.

Barre' P., Velde B., Abbadie L. Dynamic role of "illite-like" clay minerals in temperate soils: facts and hypotheses // *Biogeochemistry*. 2007. V. 82. P. 77–88.

Bonneville S., Morgan D.J., Schmalenberger A., Bray A., Brown A., Banwart S.A., Benning L.G. Tree-mycorrhiza symbiosis accelerates mineral weathering: Evidences from nanometer-scale elemental fluxes at the hypha-mineral interface // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 6988–7005.

Bourbia S.M., Barre P., Kaci M.B.N., Derridj A., Velde B. Potassium status in bulk and rhizospheric soils of olive groves in North Algeria // *Geoderma*. 2013. V. 197–198. P. 161–168.

Courchesne F., Gobran G.R. Mineralogical Variations of Bulk and Rhizosphere Soils from a North Spruce // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1997. V. 61. P. 1245–1249.

Dessaux Yves, Hinsinger Philippe, Lemanceau Philippe. Rhizosphere: so many achievements and even more challenges // *Plant and Soil*. 2009. V. 321. P.1–3.

Hinsinger P., Jaillard B., Dufey J.E. Rapid Weathering of Trioctahedral Mica by the Roots of Ryegrass // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992. V. 56. P. 977–982.

Jones David L. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. // *Plant and Soil*. 1998. V. 205. P. 25–44.

Leyval C., Berthelin J. Weathering of mica by roots and rhizospheric microorganisms of pine // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1991. V. 55. P. 1009–1101.

Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface. John Wiley & Sons, Inc. New York/Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore. 1992. 428 p.

Turpault M.-P., Gobran G.R., Bonnaud P. Temporal variations of rhizosphere and bulk soil chemistry in a Douglas fir stand // *Geoderma*. 2007. V. 7. P. 490–496.

Vetterlein Doris, Kuhn Thomas, Kaiser Klaus, Jahn Reinhold. Illite transformation and potassium release upon changes in composition of the rhizosphere soil solution // *Plant and Soil*. 2013. V. 371. P. 267–279.

АНАТОМИЯ НАУЧНОЙ ЖУРНАЛЬНОЙ СТАТЬИ И ПРЕЗЕНТАЦИИ НА МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ

А.Г. Калинин¹

В этой небольшой лекции будут проанализированы основные требования к научным статьям, публикуемым в международных научных журналах и даны некоторые общие рекомендации о том, как лучше организовывать и представлять материалы научных исследований для публикации в таких журналах, а также для выступления на международных научных конференциях.

На основе более чем 20-летнего собственного опыта в качестве автора, рецензента, и журнального редактора я постараюсь осветить как научные, так и чисто стилистические аспекты научной коммуникации в современном международном научном сообществе.

¹ Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France (kalinich@subatech.in2p3.fr)
Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва

МИКРОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИН С ПОМОЩЬЮ РАСТРОВОГО ЭЛЕКТРОННОГО МИКРОСКОПА

М.С. Чернов¹, В.Н. Соколов

Глинистые образования чрезвычайно широко распространены на земной поверхности. Особенностью глин является то, что структурные элементы в них, обычно имеют микронный и субмикронный размер, и сложены частицами глинистых минералов. Микроморфологические исследования глинистых образований имеет особое значение для понимания истории их развития и объяснения многих свойств, связанных с чрезвычайно малым размером и высокой физико-химической активностью глинистых минералов.

Изучение строения геологических объектов, включая и глинистые образования, ведется на различных масштабных уровнях: макро- и микроуровне. Границей между ними является разрешающая способность человеческого глаза, которая составляет 0,1 мм. На макроуровне пользуются понятием макростроение. При этом все особенности строения объекта исследования выявляют визуально. На микроуровне используется понятие микростроение.

В связи с высокой дисперсностью глинистых образований, для изучения их микростроения требуется применение специальных методов. Наиболее полную оценку морфометрических и геометрических признаков структурных элементов глинистых образований дают такие прямые методы исследования, как оптическая и электронная микроскопия. При этом, наиболее информативным методом исследования микростроения является растровая (или сканирующая) электронная микроскопия (РЭМ).

С помощью РЭМ возможно изучать микроскопические детали строения глинистых образований – особенности микрорельефа поверхности образца; характер поверхности неглинистых структурных элементов – песчаных и пылеватых зерен; размер и форму глинистых частиц, их ультрамикроагрегатов и микроагрегатов, характер структурных связей между ними; размер и форму пор; степень ориентации структурных элементов. Стоит отметить, что разрешение современных РЭМ, а также применение специальных методов подготовки образцов, позволяет изучать строение образцов на

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

наноуровне, т.е. изучать отдельные структурные элементы размером менее 0,1 мкм – широко развитые в природных и искусственных глинистых образованиях.

Данная лекция посвящена подробному рассмотрению вопросов пробоподготовки различных глинистых образований к исследованию микро- и наностроения с помощью РЭМ.

Растровый электронный микроскоп позволяет проводить микроморфологические исследования образцов в широком диапазоне увеличений от оптических (x5) до электронно-оптических (x2000000). Предельное разрешение современных РЭМ может достигать 0,5 нм. В лекции используются результаты микроморфологических исследований, полученных с помощью РЭМ LEO 1450VP, установленного на геологическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова.

Методика подготовки образцов глинистых образований к исследованиям в РЭМ во многом определяет успех проведения исследования и включает: 1) отбор образцов; 2) вырезание образцов; 3) сушку образцов; 4) подготовку исследуемой поверхности; 5) монтаж образца на поддерживающем столике; 6) создание электропроводного покрытия (Лабораторные работы..., 2017).

Образцы природных глинистых образований для микроморфологических исследований обычно отбирают в полевых условиях из обнажений, шурфов или керна скважин в виде монолитов, при этом необходимо фиксировать ориентацию образца в пространстве. Также необходимо консервировать естественное состояние образцов (влажность, плотность и т. д.), для этого монолит помещают в герметический контейнер или тщательно парафинируют. Суспензионные и текучие образцы отбирают в жесткие герметичные емкости.

Отбор и хранение образцов природных глинистых образований с жесткими структурными связями (высоколитифицированные глины, аргиллиты и др.) для исследования в РЭМ обычно вызывает меньше затруднений. От монолита любым способом откалывают кусочки (с указанием ориентации образца). Хранить такие образцы можно в закрытых коробках или эксикаторе.

Глинистые образцы пластичной консистенции для исследований в РЭМ могут вырезаться из монолита с помощью скальпеля или стальной натянутой струны. Учитывая, что в зоне резания происходит

нарушение микростроения на глубину до 0,5 мм, минимальная толщина образца не должна быть менее 2 мм. Текущие образцы обычно помещают (наливают) в специальные разъемные контейнеры диаметром 5 и высотой 10 мм.

В связи с тем, что камера образцов многих РЭМ находится в глубоком вакууме, образцы перед изучением их микростроения должны быть полностью обезвожены. Если изучаемые образцы обладают жесткими структурными связями (высоколитифицированные глины, аргиллиты) и не деформируются при сушке, то их можно высушивать любым доступным способом (на воздухе, в термостате и т. д.). При работе с молодыми глинистыми осадками и пластичными глинами, дающими сильную усадку при высушивании, необходимо применять специальные методы сушки, среди которых наиболее эффективен метод вакуумной морозной (сублимационной) сушки. Сам метод вакуумной морозной сушки и его физические основы подробно изложены в ряде работ (Осипов и др., 1989; Осипов, Соколов, 2013; Лабораторные работы..., 2017).

В зависимости от типа образца и цели исследования существует несколько способов подготовки поверхности образца для исследования в РЭМ: раскалыванием, зачисткой на абразивном материале с последующей очисткой клейкой лентой, приготовление непропитанных или пропитанных аншлифов.

Раскалывание - наиболее простой способ подготовки поверхности. Обычно его применяют для образцов с жесткими структурными связями. Перед раскалыванием посередине образца надфилем протачивают «шейку». Исследуемая поверхность (скол) получается за счет раскалывания образца вдоль «шейки» с помощью специальных кусачек, имеющих плоскопараллельные зубья. После этого полученную поверхность рекомендуется обдуть сжатым воздухом.

Для слабо- и среднелитифицированных глин, а также других не очень прочных дисперсных образований наилучшие результаты дает зачистка изучаемой поверхности наждачной бумагой с последующей очисткой ее с помощью клейкой ленты. На всех стадиях обработки подготавливаемую поверхность необходимо контролировать с помощью бинокулярного микроскопа.

При подготовке образцов следует учитывать, что полное представление о микростроении может быть получено при изучении

двух сечений (поверхностей) - параллельного и перпендикулярного напластованию.

Монтаж образца на поддерживающий столик обычно проводится с помощью электропроводного клея или скотча. Большинство геологических образцов в сухом состоянии являются хорошими диэлектриками. При облучении поверхности такого образца исследовательским зондом в РЭМ на ней будет накапливаться наводимый электрический заряд. Если РЭМ не оснащен специальным детектором, позволяющим изучать неэлектропроводные образцы, то присутствие на исследуемой поверхности образца наведенного электрического заряда приведет к появлению на изображении артефактов - светящихся участков. Данный эффект существенно снижает качество получаемых РЭМ-изображений. Для предотвращения эффекта зарядки поверхности образца на нее наносят тонкое электропроводное покрытие. Напыление образцов осуществляется в специальных приборах - вакуумных напылителях.

После напыления образцы готовы для микроморфологических исследований в РЭМ. До начала работы подготовленные образцы рекомендуется хранить в вакуумной камере.

При подготовке использованы материалы полученные при поддержке РФФИ (грант 17-05-01045а, 14-05-00708а). Описанные в работе методы и результаты исследования микростроения глинистых образований, выполнены с применением оборудования, приобретенного в рамках реализации Программы развития Московского университета.

Лабораторные работы по грунтоведению / Под ред. В.Т.Трофимова, В.А.Королёва. КДУ. Москва, 2017. 654 с.

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

Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород. – Недра. Москва, 1989. 211 с.

СТАНДАРТНЫЙ ИНДЕКС «КРИСТАЛЛИЧНОСТИ» ГЛИНИСТОГО МИНЕРАЛА (CIS), ИНДЕКС КЮБЛЕРА (KI), ИНДЕКС АРКАЙ (AI) – ИНДИКАТОРЫ ЗОН НАЧАЛЬНОГО МЕТАМОРФИЗМА.

Б.А. Сахаров¹

В последние 50 лет для изучения начальных стадий метаморфизма низкого уровня и степени зрелости бассейна было предложено несколько показателей. В 1960 году Уивер был первым, кто понял, что регулярные изменения формы первого, 10 Å, базального отражения иллита являются функцией погружения породы на глубину, т.е. повышения температуры и давления. Кюблер (1964, 1967) предложил измерять ширину 10 Å пика на половине его высоты (FWHM) в результате этот параметр стали называть индексом Кюблера (KI) или индексом «кристалличности» иллита, а в 1991 году похожий термин «кристалличность» хлорита был предложен Аркай для обозначения полуширины 7 Å рефлекса. Следует заметить, что дифракционные картины, на которых измеряли полуширины рефлексов, получали от ориентированных воздушно-сухих препаратов, приготовленных из фракции <2 µк с использованием CuKα-излучения.

Из-за своей простоты индекс Кюблера KI быстро стал популярным. Границы анхизоны, т.е. зоны начального или очень слабого метаморфизма, определяются по шкале Кюблера при 0,42° Δ2θ CuKα для границы катагенез/анхизона и при 0,25° Δ2θ CuKα для границы анхизона/эпизона. Кюблер (1967) выбрал эти пределы на основе определенных минералогических изменений: нижний предел анхизоны совпадает с верхним пределом наличия жидких углеводородов и превращения дикита в пиррофиллит, а верхний предел анхизоны связан с появлением минералов фации зеленых сланцев, таких как хлоритоид. Индекс Аркай, обычно используется в сочетании с индексом Кюблера, поскольку он не имеет общепризнанных граничных пределов для анхизоны.

Однако с самого начала были выявлены существенные различия между значениями индекса Кюблера KI, полученными в различных работах. Эти различия, как оказалось, были обусловлены отсутствием единообразия в трех категориях лабораторных и измерительных

¹ ГИН РАН, sakharovba@gmail.com

процедур, а именно: (1) в конструкции и настройках рентгеновского дифрактометра, принятого для измерения значений FWHM (скорость сканирования, постоянная времени, ширина щелей, использование фильтров, пошаговое сканирование по сравнению с непрерывной записью на дифрактометре и т.п.); (2) подготовке образцов (методы измельчения, использование кислотной обработки, насыщения катионами, методы разделения по размеру зерен, толщина рентгеновских препаратов, осажденных на подложку, или размазанных на предметных стеклах и т. п.) и наконец (3) методы, используемые для измерения или определения значений полуширины пиков (FWHM).

Уорр и Райс (1994) представили решение этой проблемы. Они предложили калибровку с использованием стандартов, которые требуют полной пробоподготовки образцов самим пользователем, и, следовательно, численные поправки к значениям ширины пика должны включать все те изменения, которые возникают во время такой пробоподготовки и последующего анализа. Эти стандарты были доступны в течение последних 25 лет и широко используются для калибровки по стандартизированной шкале измерения, известной как стандарт индекса «Кристалличности» (CIS). Метод стандартизации данных CIS и модифицированные эквивалентные граничные пределы анхизоны Кюблера-Фрея (Warr & Ferreiro Mählmann, 2015) позволили достаточно надежно воспроизводить соответствующие определения зон начального метаморфизма.

В настоящее время доступна новая коллекция образцов с известными значениями CIS, которая заменяет теперь уже в значительной степени истощенный набор стандартов, представленный Warr & Rice в 1994 году. Девять глинистых аргиллитов, начиная от слабо кливажированных аргиллитов до сильно слоистых сланцев, были собраны в тех же местах, что и предыдущие 4 стандарта, а также были выбраны новые дополнительные участки для увеличения числа диагенетических, анхизональных и эпизональных образцов, пригодных для калибровки. В работе Warr (2018) подробно описывается, как были определены новые значения CIS для этих образцов, и приводятся обновленные рекомендации по калибровке. Набор стандартов CIS можно получить у автора, а информацию об использовании стандартов CIS можно найти на www.claylab.de.

В отечественных работах практически не проводят калибровку дифрактометров, а просто измеряют полуширины иллитовых 10 Å пиков и используют границы $0,42^\circ$ и $0,25^\circ \Delta 2\theta$ для метаморфических зон катагенез/анхизона и анхизона/эпизона.

Вместе с тем такой подход не имеет никакой научной значимости и пригоден разве что для каких-нибудь технологических целей, поскольку все индексы «кристалличности» являются эмпирическими параметрами, не имеющими никакого физического смысла. Эти величины только косвенно отражают процессы, происходящие при погружении пород. С физической точки зрения ширина базальных рефлексов включает целый ряд факторов, значения которых могут по-разному меняться при переходе от одной метаморфической зоны к другой. Среди них:

- размеры кристаллов или так называемых областей когерентного рассеяния и их распределение в образце
- смешанослойность или наличие разбухающих слоев, как частный случай
- присутствие в образце нескольких слюдистых фаз разной политипной модификации или разного катионного состава межслоев и 2:1 слоев
- структурные дефекты, вызывающие искажения иллитовых слоев, такие как микронапряжения, изгибы кристаллов и т.п.

Без изучения того, как конкретные физические параметры глинистых минералов меняются в процессе преобразования пород, невозможно глубокое понимание низкотемпературных метаморфических классов.

Árkai, P. (1991) *Journal of Metamorphic Geology*, 9 (6), 723-734.

Blenkinsop T.G. (1988) *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 623-636.

Eberl; D.D., Velde, B. (1989). *Beyond the Kübler Index. Clay Minerals*, 24, 571-577.

Frey, M. (1987) *Low Temperature Metamorphism*. Blackie and Son Ltd, Glasgow, pp. 9-58.

Guggenheim, S., Bain, D.C., Bergaya, F., Brigatti, M.F., Drits, D.D., Eberl, D.D., Formoso, M.L.L., Galán, E., Merriman, R.J., Peacor, D.R., Stanjek, H., Watanabe, T., 2002. *Clay Minerals*, 37, 389-393.

Kübler B. (1967). In: *Étages tectoniques, Colloque de Neuchâtel 1966*, A La Baconnière, Neuchâtel, 105-121.

Kübler B. (1968) *Bulletin du Centre de recherches, Pau -- S.N.P.A.* 2, 385-397.

Kübler B. (1984) *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, Paris, 489-596.

Kisch, H.J. (1990) *Journal of Metamorphic Geology*, 8, 31-46.

- Kisch, H.J. (1991) *Journal of Metamorphic Geology*, 9, (6), 665–670.
- Kisch, H.J., Árkai, P., Brime, C. (2004) *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 84, 323-33. 13.
- Krumm, S., Buggisch, W., 1991. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, 671–677.
- Merriman, R.J., Frey, M., 1999. Blackwell Science, Oxford, pp. 61–107.
- Ferreiro Máhlmann, R. & Frey, M. (2012). *Swiss Journal of Geoscience*, 105 (2), 153-170.
- Warr, L.N. (1996). *European Journal of Mineralogy*, 8, 115-127.
- Warr, L.N. & Cox, S.C. (2016). *Applied Clay Science*, 134, 164-174.
- Warr, L.N. & Ferreiro Máhlmann, R. (2015). *Clay Minerals*, 50, 283–286.
- Warr, L.N. & Nieto, F. (1998) *The Canadian Mineralogist*, 36, 1453-1474.
- Warr, L.N. & Rice, A.H.N. (1994) *Journal of Metamorphic Geology*, 12, (2) 141-152.
- Warr, L.N. (2018). *Clay Minerals*, 53 (3), 339-350.

LAYER CHARGE MEASUREMENT OF SWELLABLE CLAYS WITH INFRARED SPECTROSCOPY

A. Kuligiewicz¹

Layer charge (LC) of swellable clay minerals such as smectites, vermiculites, and mixed layer minerals including illite-smectite is one of their most important properties. Determination of LC with traditional methods, based on chemical measurements (structural formula method) or X-Ray Diffraction (alkylammonium method) is challenging and often susceptible to method-specific drawbacks. Recent findings in vibrational spectroscopy of clay minerals allowed to develop a new method of LC measurement, the OD method, that is capable of measuring LC present on wettable (i.e. smectitic) surfaces in clay (Kuligiewicz et al., 2015, Kuligiewicz et al., 2018).

The OD method is based on the correlation between the position of a high-energy O-D stretching band (ν O-D) of D₂O saturated smectite and its LC. The correlation is valid for LC determined by both structural formula method and alkylammonium method. The O-D method is capable of measuring LC in whole smectitic range that is between 0.2 and 0.6 e^- per formula unit. The ν O-D is unaffected by exchangeable cation type when comparing Mg, Ca, Na and Li-exchanged samples, i.e. when interlayer cation has high hydration enthalpy (Kuligiewicz et al., 2015). K and Cs-exchanged samples cannot be used for LC determination, which possibly results from the stronger interactions between cations with low hydration enthalpy and siloxane surface.

The charge present on the external surfaces of mixed layer minerals, such as illite-smectite (I-S), can also be measured with the OD method. In I-S, layer charge is distributed between smectitic and illitic interlayers, however, only external, smectitic surfaces can interact with the environment. Due to the specific structure of I-S, conventional methods of LC measurement are not directly applicable to measurement of the smectitic LC of I-S. Knowledge of its value is, however, important in order to verify structural models proposed for I-S and to evaluate mechanisms of I-S formation proposed over the years. The average LC of wettable (i.e. smectitic) surfaces of 47 well-characterized I-S samples as measured with OD method was 0.47 $\pm$ 0.04 e^- p.f.u. (Kuligiewicz et al., 2018) in a good

¹ Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, a.kuligiewicz@gmail.com

agreement with previously proposed constant value of 0.41 e^- p.f.u. for end-member smectite (Środoń et al., 2009).

The OD method is relatively fast, requires small amount of material (approximately 5 mg), and can be easily implemented in laboratories equipped with Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy setup. The OD method requires, however, calibration to a set of samples with precisely measured LC, which may be a source of an error.

Kuligiewicz A., Derkowski A., Emmerich K., Christidis G.E., Tsiantos C., Gionis V., Chrysikos G.D. (2015). Measuring the layer charge of dioctahedral smectite with O-D spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 63, 443-456.

Kuligiewicz A., Derkowski A., Środoń J., Gionis V., Chrysikos G.D. (2018). The charge of wettable illite-smectite surfaces measured with the O-D method. *Applied Clay Science*, 161, 354-363.

Środoń J., Zeelmaekers E., Derkowski A. (2009). The charge of component layers of illite-smectite in bentonites the nature of end-member illite. *Clays and Clay Minerals*, 57, 649-671.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Т.С.Зайцева¹

Метод мессбауэровской спектроскопии (ядерного гамма-резонанса) широко применяется во многих сферах науки и технологий: физике и химии твердого тела, ядерной физике, аналитической химии, химической технологии, геологии, почвоведении, археологии и др. Высокая разрешающая способность этого метода позволяет анализировать изменения энергии ядерных переходов, возникающих вследствие перераспределения электронной плотности вблизи резонансного ядра и, следовательно, получать характеристики локального окружения атома в решетке кристалла. Мессбауэровский метод эффективен для решения широкого круга задач: определения фазового состава железосодержащих образцов, изучения фазовых превращений, процессов упорядочения, характера распределения катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям, определения валентного состояния элементов с переменной валентностью и т.д. Приведем несколько примеров.

Мессбауэровские исследования почв главным образом сосредоточены на изучение процессов, происходящих в них и влияющих на их свойства. Мессбауэровская спектроскопия позволяет исследовать процессы выветривание первичных компонентов и образование в процессе формирования почвы вторичных минералов, отличающихся от первичных своими электронными или магнитными свойствами (Murad, Cashion, 2004; Бабанин и др., Десяткин и др., 2011).

Глинистые породы представляют собой ассоциацию минералов. Однако ценность промышленных глин нередко зависит от наличия или отсутствия определенных компонентов, которые влияют на многочисленные свойства глин. Железосодержащие минералы играют важную роль, и даже незначительные их примеси в глинах могут ограничить промышленное использование этих глинистых пород (Крупская и др., 2019). Метод мессбауэровской спектроскопии позволяет охарактеризовать, а также количественно оценить железосодержащие компоненты, что необходимо для решения

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

технологических задач удаления ненужных компонент из глинистой породы.

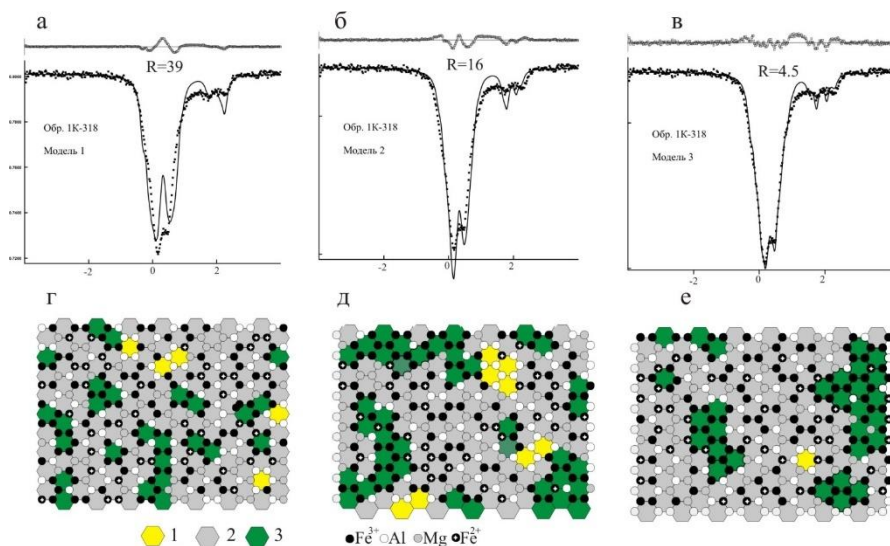


Рис. 1. Сопоставление модельного и экспериментального мессбауэровского спектров для изучаемых глауконитов (а-в) и фрагменты октаэдрической сетки (г-е). Неупорядоченные (а, г), «доменно-упорядоченные» (б, д) и «переупорядоченные» (в, е) распределения октаэдрических катионов. 1 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Al; 2 – домены, в которых нет преобладания какого-либо катиона; 3 – домены, образующиеся в результате сегрегации преимущественно Fe^{3+} .

Метод мессбауэровской спектроскопии применяется при изучении характера распределения катионов по неэквивалентным кристаллографическим позициям в структуре глинистых минералов, определения валентного состояния элементов с переменной валентностью и т.д. (Cuadros et al., 1999, Dainiak et al., 2004; Зайцева и др., 2018). Например, изучение характера распределения катионов в структуре глобулярных слоистых силикатов (глауконитов) позволяет предполагать, на какой стадии формирования своей структуры находится минерал: начальной стадии глауконитизации глинистой матрицы с неупорядоченным распределением катионов (Рис. 1а, г), завершающей стадии глауконитизации на стадии раннего диагенеза осадков, характеризующейся доменно-упорядоченным распределением катионов в структуре «зрелого» глауконита (Рис. 2б, д)

или стадии возможных вторичных преобразований минерала (Рис. 1в, е). Такая информация помогает разграничить стратиграфические значимые датировки и «омоложенные».

В заключение нужно отметить, что важным достоинством метода мессбауэровской спектроскопии является его высокая информативность для решения большого круга задач для глинистых минералов при достаточно простой процедуре измерения мессбауэровского спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке по тем НИР (№ 0132-2019-0014), а также РФФИ (проект № 19-05-00886).

Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О. и др. Магнетизм почв. М., Ярославль: ЯГТУ, 1995 г. 222с.

Десяткин Р.В., Лесовая С.Н., Оконешникова М.В., Зайцева Т.С. Палевые почвы Центральной Якутии: генетические особенности, минералогический состав, свойства, классификация. Почвоведение. 2011. № 12. С. 1425-1435.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы. Радиоактивные отходы 2019, в печати

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А., Ивановская Т.А., Кузнецов А.Б., Доржиева О.В. «Омоложденные» глобулярные слоистые силикаты в рифейских отложениях Оленекского поднятия Северной Сибири: кристаллохимическая идентификация и геологическое значение Rb-Sr и K-Ar датировок. Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 5S. С. S3-S26.

Cuadros J, Sainz-Diaz C, Ramirez R, Hernandez-Laguna A. Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FT-IR, ²⁷Al MAS NMR and reverse Monte Carlo simulation. Amer. J. Sci. 1999. V. 299. № 4. P. 289-308.

Dainyak L.G., Drits V.A., Lindgreen H. Computer simulation of octahedral cation distribution and interpretation of the Mössbauer Fe²⁺ components in dioctahedral trans-vacant micas. Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. № 3. P. 451-468.

Murad, E., Cashion, J. Mössbauer Spectroscopy of Environmental Materials and Their Industrial Utilization. Springer New York, 2004. Pag. 174.

ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН

Б.В. Покидько¹

Емкость катионного обмена (КОЕ) – ключевой показатель, характеризующий свойства бентонитов. Величина их КОЕ коррелирует с подавляющим большинством технологических свойств продуктов на основе бентонитовых глин, включая способность к набуханию, реологические показатели и пр, а также является прямым индикатором ионообменной способности глинистых частиц. Однако, несмотря на очевидность данного показателя, его четкий физический смысл, а также наличие значительного количества методов определения величины КОЕ, определяемое значение КОЕ может не совпадать, иногда кардинально, с физическим параметром, который требуется определить – точным числом перманентных отрицательных зарядов, возникающих благодаря изоморфным замещениям в структуре минерала, и отнесенным к единице массы образца (мг-экв/100 г). Каждый из методов предоставляет значение КОЕ в виде суммы вытесненных из образца катионов, для определения которых во всех случаях проводится насыщение образца катионами определенного типа, имеющими более высокое сродство к отрицательно заряженным активным центрам на поверхности минерала по сравнению с имеющимися там катионами – ионами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также ионами K^+ и кроме того ионами H^+ . Количество вытесненных катионов во всех методах определяется достаточно одинаковым образом:

-по снижению концентрации используемого катиона в объеме после адсорбции (прямое титрование);

- путем прямого определения вытесненных катионов методами атомно- абсорбционной спектроскопии (AAS) или атомно-эмисионного анализа с индуктивно связанной плазмой (ICP);

- по количеству вытесняемых из образца используемых катионов после насыщения ими образца (повторное вытеснение, в каком-то смысле – обратное титрование).

Для получения точных результатов при оценке КОЕ предполагается, что

¹ РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, кафедра коллоидной химии Москва, pokidko2000@mail.ru

- в условиях эксперимента осуществляется 100% вытеснение всех катионов из обменных позиций;

- в ионном обмене не участвуют протоны гидроксильных групп на внешних и боковых поверхностях частиц и агрегатов;

- примеси, находящиеся вместе с монтмориллонитом в образце, не оказывают влияние на результат определения КОЕ за счет растворения, ионного обмена, смещения равновесия и пр.

В значительном числе случаев то или иное из указанных требований либо все они вместе не выполняются, что может давать значительную ошибку в определении КОЕ.

В настоящее время к наиболее употребляемым методам для оценки величины КОЕ и состава обменного комплекса относятся методы, в которых используются:

1) - адсорбция хлорида бария, BaCl_2 (часто вместе с буфером, в качестве которого берется триэтаноламин (TEA));

2) - адсорбция ацетата аммония или хлорида аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4Cl). Метод с использованием ацетата аммония считается общепризнанным и используется, например, в американском стандарте ASTM D7503-10 одновременно как метод определения величины КОЕ и состава катионов в обменном комплексе;

3) - адсорбция хлорид гексаминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, метод используется в международном стандарте ISO 23470;

4) - поглощение катионного красителя метиленового голубого (МГ). Метод дает возможность определить т.н. индекс поглощения МГ и используется в различных стандартах, в т.ч. в американском стандарте ASTM C837-09 и в российских ГОСТ (ГОСТ 70-3275 «Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики»);

5) - адсорбция триэтилететраминного комплекса меди (II) (Cu-trien);

6) - метод адсорбции катионов алкиламмония с различной длиной углеводородных радикалов. Метод позволяет в том числе рассчитать среднюю величину КОЕ образцов и получить массовое распределение частиц по зарядам в образце. Методика является весьма трудоемкой и предполагает использование рентгеновской дифракции для оценки положения и площади максимумов дифракции в малоугловой области.

Следует отметить, что в российских стандартах (см., например Межгосударственный стандарт ГОСТ 28-17789 «Глины формовочные бентонитовые») не приводятся методы оценки КОЕ, и дается либо отдельная методика определения содержания монтмориллонита по адсорбции катионных красителей (к которой возникает масса вопросов), либо методики отдельного определения катионы кальция и магния (трилонометрически, после вытеснения этих катионов избытком NaCl), и катионов натрия и калия (путем их вытеснения избытком NH_4Cl и определения методом AAS).

Несмотря на многолетний опыт применения, все указанные способы определения как КОЕ, так и концентрации каждого из обменных катионов имеют недостатки и могут давать систематические ошибки в определении, характер и причины которых подробно рассмотрены в настоящем докладе. Один из последних по времени разработки методов определения КОЕ - метод оценки КОЕ по адсорбции комплекса меди с триэтиленetetрамином. К настоящему времени разработан ряд модификаций данного метода, позволяющих устранить большинство ошибок определения КОЕ, что важно прежде всего для образцов, содержащих в качестве примесей гипс и кальцит. Данный метод определения рассматривается в настоящем докладе наиболее подробно в виду высокой точности, простоты исполнения, большой распространенности в ведущих научных лабораториях, занимающихся изучением свойств глинистых минералов, что делает его наиболее полезным на практике.

МАТЕРИАЛЫ
VI РОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ ПО ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ
«ARGILLA STUDIUM-2019»

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА В БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЕ

П.Е. Белоусов¹, Б.В. Покидько², В.В. Крупская¹, С.В. Закусин¹

Бентонитовые глины являются ценным минеральным сырьем. Благодаря своим связующим и сорбционным свойствам, высокому набуханию и термоустойчивости, бентонит стал незаменимым компонентом в различных отраслях промышленности. Наиболее важными направлениями применения бентонитовой глины в России являются (по объему потребления): металлургия, где бентонит применяется в роли связующего при окомковании железорудного концентрата; в бурении, для производства буровых растворов; в литейном производстве, при изготовлении песчано-глинистых форм для литья чугуна; в сельском хозяйстве и медицине. Всего насчитывается более 200 направлений использования бентонита (Белоусов, Крупская, 2019). Для большинства промышленных предприятий одним из параметров при выборе бентонитового сырья является содержание монтмориллонита.

Однако, количественный анализ глинистых минералов является не тривиальной задачей и требует специализированного оборудования и работы опытных специалистов. С развитием приборной и аналитической базы совершенствовались и методы анализа содержания монтмориллонита в бентонитовой глине. Стоит понимать, что большинство ГОКов и литейных предприятий берут свое начало с середины двадцатого века, и зачастую используют старые методики, не требующего дорогостоящего оборудования и отдельных специалистов по диагностике глинистых минералов. Основные методы, связанные с определением содержания монтмориллонита рассчитаны по адсорбции органических красителей (ГОСТ 28177-89). Несмотря на то, что эти методы устарели, имеют большую погрешность, и, по сути, определяют сорбционную способность монтмориллонита, а не его содержание, они до сих пор применяются на большинстве российских предприятиях.

Данная работа посвящена сравнению различных методик по определению содержания монтмориллонита. Для количественного

¹ ИГЕМ РАН, Москва, pitbl@mail.ru

² МИРЭА-ПТУ, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, pokidko2000@mail.ru

определения содержания монтмориллонита применялись наиболее распространенные методики как в научно-исследовательском, так и промышленном секторе России, а именно адсорбция смеси красителей родамина бж и хризоидина (ГОСТ 28177-89), рентгенофазовый и термический анализ. В качестве образцов использовались природные бентонитовые глины основных промышленных месторождений России и СНГ: 10й Хутор (респ. Хакасия), Зырянское (Курганская обл.), Даш-Салахлинское (респ. Азербайджан), Динозавровое (респ. Казахстан).

Применяя методики, рассчитанные на адсорбцию органических соединений, большую роль играют свойства конкретного монтмориллонита, имеющие прямую связь с его геологическими условиями образования, структурными особенностями и особенностями минерального состава породы. Присутствие в породе таких минералов как цеолит, аморфный кремнезем, кальцит, а также других глинистых минералов (вермикулит, каолинит, галлуазит, палыгорскит и др.) значительно влияет на сорбцию органики, и как следствие на результаты измерений.

Полученные в результате проведенных экспериментов результаты свидетельствуют о том, что методы определения монтмориллонита, основанные на сорбции органических соединений, дают заниженные значения в случае работы с образцами содержащими в обменном комплексе щелочно-земельные катионы, и наоборот завышенные значения для щелочных разновидностей бентонита.

Подобная ситуация в промышленном секторе приводит к тому, что показатель содержания монтмориллонита является поводом для спекуляций, как со стороны потребителя, так и производителя бентонитовой продукции. Определение содержания монтмориллонита имеет большое значение при проведении научно-исследовательских работ, а так же в некоторых инновационных прикладных направлениях использования бентонитовой глины, где от содержания монтмориллонита зависит количество добавляемых химических реагентов.

При применении бентонита в классических областях промышленности, таких как металлургия, литейное производство, бурение и пр., в большинстве случаев определяющим фактором являются свойства глины, а не содержание монтмориллонита. Под свойствами понимаются конкретные физические показатели, от величины которых зависит качество конечного продукта, в

определенном технологическом процессе и прописанные в стандартах данной отрасли. К примеру, при окомковании железорудных окатышей, основными свойствами глины, влияющими на качество окатышей, являются индекс набухания, влажность, а также термоустойчивость. При производстве песчано-глинистых форм в литейном производстве – прочностные свойства и термоустойчивость бентонита. В бурении – реологические свойства.

Материал подготовлен при финансовой поддержке РФФИ, грант №18-29-12115.

Белоусов П.Е., Крупская В.В. Бентонитовые глины России и стран СНГ. Георесурсы. 2019, 3, 1-15.

ГОСТ 28177-89

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ВО ФРАКЦИИ 0.01 ММ НА МОДЕЛЬНЫХ СМЕСЯХ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

М.С. Низамеев¹, Э.А. Вторушина¹, П.С. Чижов²

Определение количества и соотношений глинистых минералов необходимо при оценке условий формирования пород, выявлении особенностей структуры пустотного пространства (Крупская и др., 2011), определении фильтрационно-емкостных и флюидоизолирующих свойств (Михалкина, 2016). Характерными особенностями глинистых минералов являются высокая емкость катионного и анионного обмена и высокая удельная поверхность, что определяет их водоудерживающие и сорбционные свойства. Глинистые минералы путем адсорбции обеспечивают накопление органического вещества и выступают в качестве катализатора для образования нефти (Тарасевич, 1975).

На сегодняшний день рентгеновская дифракция является одним из основных методов определения минерального состава кернового материала, в том числе глинистой фракции. Данный метод является неразрушающим, не требует больших количеств образца, позволяет проводить качественный и прецизионный количественный анализ.

Цель настоящего исследования – определение коэффициентов чувствительности для расчета соотношения глинистых минералов во фракции 0.01 мм методом рентгеновской дифракции.

При определении соотношения глинистых минералов по ориентированным образцам необходим предварительный расчет коэффициентов, связывающих между собой соотношение интегральных интенсивностей рефлексов различных фаз и соотношение их массовых долей:

$$\frac{I^j}{I^i} = \frac{(V_{cell}^i)^2}{(V_{cell}^j)^2} \times \frac{|F_{hkl}^j|^2}{|F_{hkl}^i|^2} \times \frac{T_{hkl}^j}{T_{hkl}^i} \times \frac{P(2\theta_j)}{P(2\theta_i)} \times \frac{\rho_i}{\rho_j} \times \frac{w_j}{w_i} = K_j^i \times \frac{w_j}{w_i} \quad ($$

¹ АУ «НАЦ РН им. В.И. Шпилемана», г. Ханты-Мансийск, nizameevm@bk.ru

² МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г.Москва

Точное значение коэффициентов чувствительности K связано как со структурными особенностями каждого минерала (V_{cell} , ρ , $|F_{hkl}|$), так и с особенностями пробоподготовки (T_{hkl}) (Чижов и др., 2011).

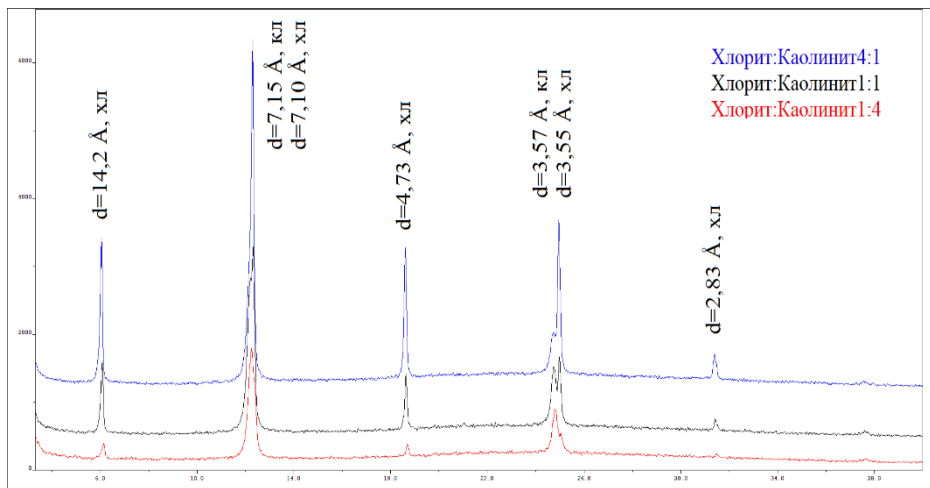


Рис. 1. Дифрактограммы модельных смесей хлорит-каолинит

В настоящей работе были исследованы модельные смеси глинистых минералов в различных массовых соотношениях. Для приготовления модельных смесей были взяты стандартные образцы каолинита (Kga-2) и монтмориллонита (SWy-3), а также образцы хлорита и мусковита из коллекции кернохранилища. Выделение фракции 0.01 мм проводили гравитационным способом по формуле Стокса.

Анализ ориентированных препаратов проводили методом рентгеновской дифракции. По полученным дифрактограммам (рис 1, 2) после профильного анализа были вычислены средние коэффициенты чувствительности, которые составили (см. (1)) в смеси каолинит-хлорит 2,0(3) для рефлексов (002) каолинита и (004) хлорита, а в смеси мусковит-монтмориллонит – 0,96(7) (рефлексы (001) для обеих фаз).

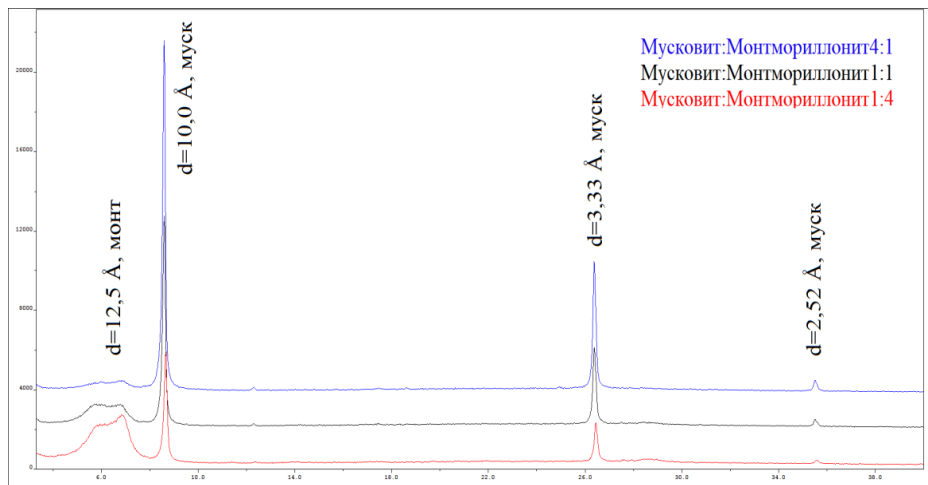


Рис. 2. Дифрактограммы модельных смесей мусковит-монтмориллонит

Крупская В. В., Крылов А. А., Соколов В. Н. Глинистые минералы как индикаторы условий осадконакопления на рубежах мел-палеоцен-эоцен на хребте Ломоносова (северный ледовитый океан) // Проблемы Арктики и Антарктики. 2011. № 2 (88). с. 23–35.

Михалкина О. Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования керна и техногенных продуктов // Вести газовой науки. 2016. № 4 (28). с. 96–107.

Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах. / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев: Наук. думк. 1975. 351 с.

Чижов П., Левин Э., Митяев А., Тимофеев А. / Учебное пособие. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции. Москва: МФТИ. 2011. 152 с.

ИЗУЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕСЕЙ МУСКОВИТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА

В.М. Куклина¹, С.В. Нехорошев²

Глинистые минералы широко распространены на земной поверхности. Они принимают активное участие в процессах, приводящих к образованию нефти и формированию ее залежей. (Клубова, 1973).

Основными задачами химического анализа глинистых минералов являются установление их качественного и количественного химического и фазового состава. В настоящее время для этих целей широко применяются РСА и РФА, а ИК-спектроскопия – значительно реже (Madejova, 2001). Цель данной работы заключается в выборе условий подготовки образцов и разработке ИК-спектрометрической методики определения концентраций компонентов смеси смектитовой и слюдной групп.

В качестве объекта исследования была создана серия модельных смесей глинистых минералов (мусковит $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$: монтмориллонит $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), смешанных в различных массовых соотношениях.

Экспериментальные исследования выполнены с помощью ИК-Фурье спектрометра «ФТ-801» (ООО НПО «СИМЕКС», Россия) в режиме НПВО на алмазном кристалле. Инфракрасные спектры пропускания регистрировали в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} , с разрешением 4 см^{-1} , количество сканов – 16. Для управления спектрометром и обработки полученных результатов использовалось программное обеспечение ZaIR 3.5.

Инфракрасные спектры поглощения чистых минеральных фаз мусковита и монтмориллонита имеют интенсивные полосы поглощения в области 900-1000 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям немостиковых связей Si-O в различных силикатных и алюмосиликатных группировках (Плюснина, 1977). У мусковита максимум наблюдается при 962 см^{-1} , у монтмориллонита – при 1002 см^{-1} (рис.1).

¹ АУХМАО-Югры «НАЦ РН им. В.И. Шнильмана», г. Ханты-Мансийск, kuklinavm@gmail.com
² ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск, serg-nehor@rambler.ru

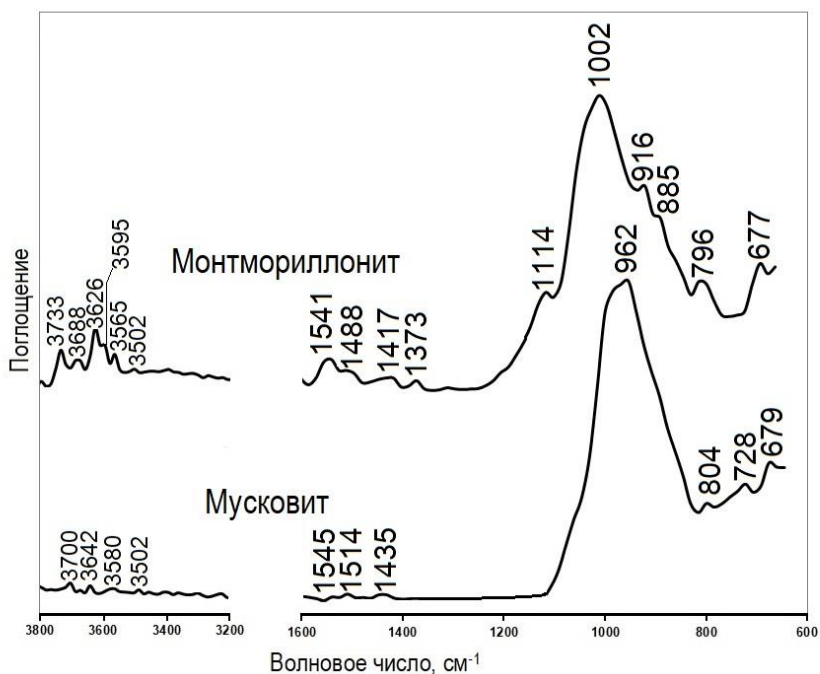


Рис. 1. Обзорные спектры образцов минеральных фаз в области 4000-500 см^{-1} : 1 – мусковит, 2 – монтмориллонит.

На инфракрасных спектрах поглощения модельных смесей минеральных фаз мусковита и монтмориллонита, взятых в различных массовых соотношениях, также имеется один уширенный пик, максимум поглощения которого расположен в области 960-1005 см^{-1} . Чем больше содержится монтмориллонита в смеси, тем в более длинноволновую область спектра смещается положение максимума пика.

Для получения воспроизводимых результатов спектры каждой модельной смеси регистрировали 3 раза. Средние значения волновых чисел были использованы для построения графической зависимости положения максимума в смесях от их количественного соотношения (рис.2).

С помощью построенного графика определялось соотношение монтмориллонита к мусковиту в образце модельной смеси, которое составило (28 ± 3) % монтмориллонита, что подтверждается данными

рентгеноструктурного анализа, где соотношение монтмориллонита к мусковиту составило 1:3.

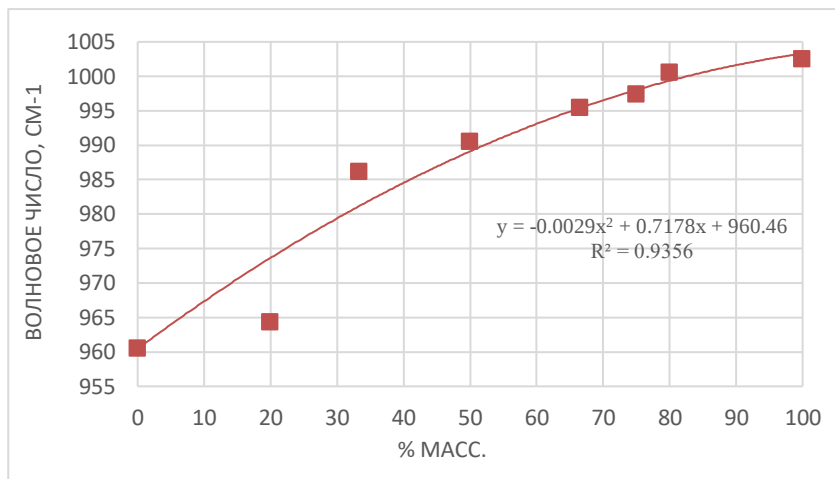


Рис. 2. График зависимости положения максимума пика минеральных фаз в смесях мусковит : монтмориллонит в области 960-1005 см⁻¹ от содержания монтмориллонита.

Таким образом, эксперимент показал, что метод ИК-спектроскопии позволяет определять соотношение минеральных фаз смесей мусковит : монтмориллонит по положению максимума полосы поглощения и может использоваться при количественном химическом анализе глинистых минералов.

Клубова Т.Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. Недра, 1973. 254 с.

Madejova, Jana, and Peter Komadel. "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods." Clays and clay minerals 49.5 (2001): C. 410-432.

Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. МГУ, 1977. 174 с.

ОПЕРАТИВНАЯ ДИАГНОСТИКА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН НА ОСНОВЕ СПЕКТРОМЕТРИИ В ДИАПАЗОНЕ UV-VIS-NIR

В.А. Рассулов¹, М.А. Богуславский²

Проведенные исследования представительной выборки образцов Шулеповского месторождения огнеупорных глин показали высокую степень надежной идентификации глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит) методом UV-Vis-NIR-спектрометрии, что может позволить оперативно выделять разные сорта огнеупорных глин при проведении геологоразведочных работ и технологическом картировании месторождений.

Диагностика минерального состава с использованием портативного спектрометра TerraSpec 4 Hi-Res (ASD Inc. Panalytical NIRCeneter, США) проводилась при предварительном отборе и просушивании материала в течение 3-х часов при 105°C. С помощью прибора было проведено измерение спектров диффузного отражения в Ultraviolet-Visible-Near-Infrared (UV-Vis-NIR) (ультрафиолет - видимый свет — ближне-инфракрасная область) и определен состав глинисто-слоистых, карбонатных фаз и хлоритов с использованием базы данных и программного обеспечения TSG Version 7 (CSIRO, Australia) (Рассулов, 2018).

Для всех проанализированных образцов создана база данных, в которую входят спектры UV-Vis-NIR и перечень диагностированных по спектрам минералов, а также химический состав породы, измеренный портативным рентгенофлюоресцентным анализатором VantaVMR.

Огнеупорные глины Шулеповского месторождения линзы №2 сложены каолинитом и монтмориллонитом в разной пропорции. В одной из скважин содержание монтмориллонита хорошо коррелирует с содержанием катионов. При проведении химического анализа данного образца было выявлено очень высокое содержание Na₂O и K₂O (0.59 2.21 мас. % , соответственно) (0.59 и 2, 21, соответственно).

Главным компонентом, определяющим качество глин на данном месторождении, является их минеральный состав. С помощью

¹ ФГБУ «ВИМС», Москва, rassulov@mail.ru

² ФГБУ «ВИМС», Москва, rassulov@mail.ru

предлагаемого метода можно быстро проводить картирование продуктивной толщи и выделять пласты, отличающиеся по качеству сырья. Ведение картирования и селективной отработки может значительно поднять рентабельность отработки данного объекта.

Рассулов В.А., Леденева Н.В., Иоспа А.В. Оперативная диагностика глино-гидро-слюдистой минерализации на основе спектрометрии в UV-VIS-NIR. Разведка и охрана недр. 2018. 10. 69-72

ВАРВОХРОНОЛОГИЯ СОВРЕМЕННЫХ ОСАДКОВ ПРИЛЕДНИКОВОГО ОЗЕРА КУЧЕРЛИНСКОЕ (АЛТАЙ)

Дарьин А.В.¹, Новиков В.С.¹, Chu Guoqiang²

Ежегодно ламинированные осадочные последовательности рассматриваются мировым палеоклиматическим сообществом как один из важнейших палеоархивов [1], поскольку в этом случае исследователи получают возможность точной временной привязки всех характеристик осадка. Примером таких осадков служат варвы озера Кучерлинское, расположенного у подножия северного склона Катунского хребта на высоте 1790 метров. Озеро находится в труднодоступной местности (Рис.1) и подвержено минимальному антропогенному воздействию, что делает его перспективным объектом для палеоклиматических исследований.

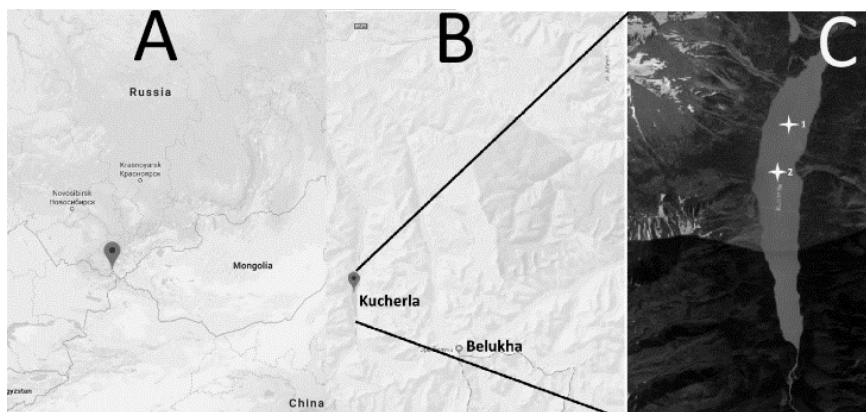


Рис. 1. А, В - Локализация озера, С - места отбора кернов.

Основное количество вещества поступает при таянии ледников, а слоистость в осадке обусловлена неравномерным осаждением терригенного материала. Более крупные – алевритовые – частицы осаждаются летом, мелкие – глинистые – частицы попадают в осадок зимой. Таким образом происходит формирование отдельных годовых слоев, состоящих из пары слоев алеврит-глина. Керна варвных отложений выглядят как набор ритмично повторяющихся слоев

¹ Институт геологии и минералогии им. В.Н. Соболева СО РАН, г. Новосибирск;
avd@ihm.nsc.ru

² Institute of Geology and Geophysics CAS, China

разного цвета. Детальный подсчет годовых слоев позволяет создать точную возрастную модель (глубина керна – возраст слоя осадка) и оценить динамику изменения толщины слоев (скорость осадконакопления).

Керны осадков озера Кучерлинское были получены в марте 2018г (Рис.1, С). В лабораторных условиях керн был вскрыт вдоль оси отбора, из которого были изготовлены твердые препараты (шлифы), подготовленные по методике, описанной в [2].

Фотографии оптических шлифов были сделаны в отраженном свете (оптический сканер) и в проходящем свете в оптическом микроскопе с 2,5-кратным увеличением. Подсчет проводился по визуально выделяемым парам – светлый-темный слой (Рис.2.).

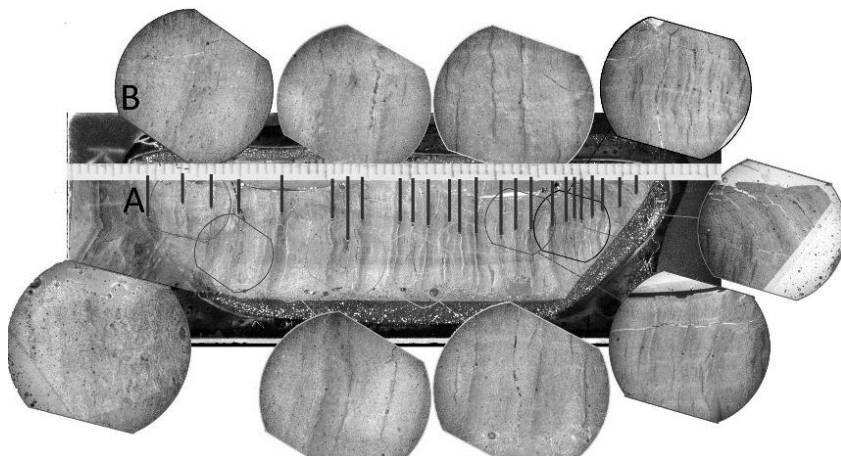


Рис.2. А – фото шлифа в отраженном свете, В – фото участков шлифа в проходящем свете с 2,5 кратным увеличением.

Распределение активности изотопов Cs-137 и Pb-210 для верхнего интервала 0-200 мм сделаны в Институте геологии и минералогии СО РАН (Новосибирск) с использованием гамма-спектрометрии по методике [3]. Результаты представлены на рис. 3.

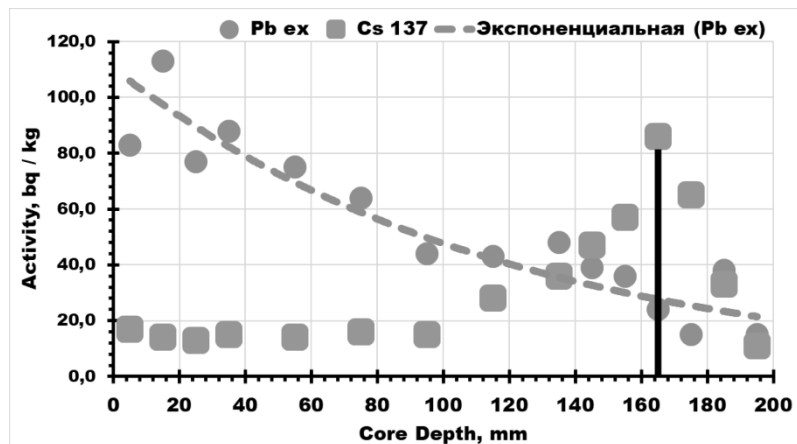


Рис.3. Графики изменения активности изотопов Cs-137 и Pb-210.

Полученные изотопные данные позволяют оценить положение максимальной активности Cs-137 в 160-170 мм от границы вода-осадок. Это соответствует времени глобальных выпадения после испытаний 1961-62 гг. [4]. На рис. 4 представлены варианты подсчета слоев, сделанные двумя способами, и положение временного интервала 1961-63 гг., по данным распределения активности Cs-137.

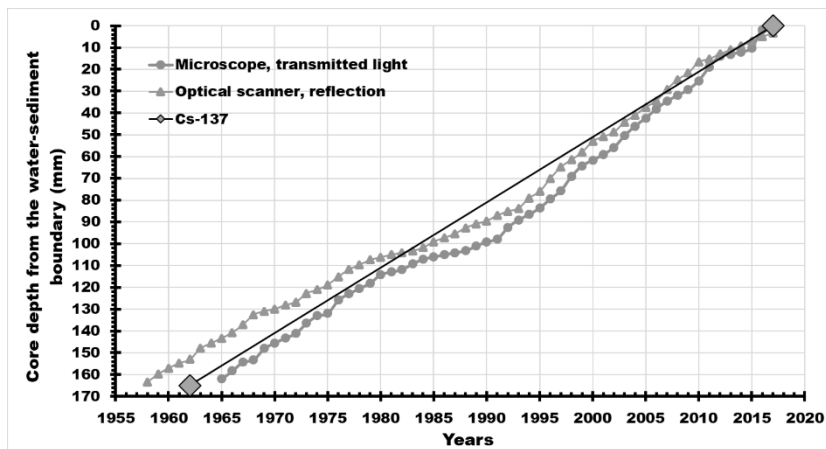


Рис.4. Возрастная модель для верхней части (0-170 мм) ядра Kuch-2, по данным варвохронологии и изотопным анализам.

Общее совпадение двух кривых и слоя Cs-137 подтверждает предположение о годовой природе выделяемых слоев. Максимальное расхождение в датировке слоя на глубине 165 мм составляет величину в 4 года, от 1957 г. до 1965 г. Оценка ошибки при подсчете слоев составляет величину $\sim 7\%$. При этом среднее значение датировки подсчетом слоев хорошо совпадает с изотопной датировкой.

A. E. K. Ojala, P. Francus, B. Zolitschka, M. Besonen, S. F. Lamoureux, Characteristics of sedimentary varve chronologies – A review, Quaternary Science Reviews, Volume 43, 2012, pp 45-60.

A. Dar'in, I. Kalugin, Ya. Rakshun, Scanning x-ray microanalysis of bottom sediments using synchrotron radiation from the BINP VEPP-3 storage ring, Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2013, Volume 77, № 2. pp 182-184.

V. Bobrov, I. Kalugin, J. Klerks, A. Stepin, Modern accumulation rate in the Lake Teletskoe based on gamma-spectrometry (^{137}Cs), Geol. Geofiz. 1999, Volume 40, pp 530–536.

P. G. Appleby, The use of ^{210}Pb and ^{137}Cs as tracers in modelling transport processes in lake catchment systems, Studies in Environmental Science, 68, 1997, pp 441-448.



XRD SOLUTIONS

Introducing the 6th generation MiniFlex™ benchtop diffractometer

- New, sixth generation instrument based on technology proven by more than 500 patents and 5000 scientific publications
- HyPix-400 2D HPAD detector to collect diffractogram, crystallite size and preferred orientation at once
- Exchangeable X-ray source depending on material types (Cu, Co, Fe and Cr)
- Available attachments include 8-position sample changer, transmission holder and variable temperature attachment



MiniFlex



SmartLab SE

Highly versatile multipurpose XRD

- HyPix detector: Next generation 2-D detector
- Variety of X-ray sources available, e.g. 9 kW RAG or μ -focus MicroMax-007, depending on application
- Self-aligned optics maximizes uptime
- 5-axis goniometer gives additional information on thin film samples



Филиал АК "И-Глобалэдж Корпорейшн" (Япония) в г.Москва
123610, Россия, Москва, Краснопресненская наб., 12, ЦМТ, М2, офис 1512
Тел.: +7 495 967 0959, Факс: +7 495 967 0960, E-mail: info@e-globaleedge.ru, URL: http://www.e-globaleedge.ru

МАТЕРИАЛЫ
IV РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

SURFACE COMPLEXATION OF METAL CATIONS AT THE BASAL AND EDGE SURFACES OF CLAY MINERALS: MOLECULAR DYNAMICS COMPUTER SIMULATIONS WITH UPDATED CLAYFF POTENTIAL

B.F. Ngouana-Wakou¹, I. Androniuk¹, A.G. Kalinichev^{1,2}

Nanoscale understanding and prediction of the structural, dynamic, and reactive properties of fluids confined in clay pores and the behavior of dissolved inorganic and organic aqueous species under these conditions is important for many geochemical, environmental, and technological applications, such as geological disposal of radioactive waste, shale oil and gas exploration, geological carbon sequestration, etc. It is extremely difficult to experimentally study such systems on the fundamental molecular scale, and the results of such studies are often subject to considerable interpretation usually based on certain atomistic models. At the same time, rapid development of atomistic computational modeling techniques in recent years (e.g., Kalinichev et al., 2016) has already proven to be very efficient in providing significant new quantitative details of the specific effects of the clay mineral structure and composition on the structure, dynamics and reactivity of interfacial and nanoconfined fluids. However, in most computer simulations to date, clay particles are represented by their basal (001) surfaces only. Here we are using the recently developed modification (Pouvreau et al., 2019) of the ClayFF force field (Cygan et al., 2004) to realistically model the hydrated edges of finite size clay nanoparticles in large-scale classical molecular dynamics (MD) simulations. The structure of aqueous solutions and ion adsorption at the (010) and (110) edge surfaces of kaolinite, montmorillonite, and muscovite are investigated in detail for a number of mono- and di-valent cations relevant for the problems of shale gas exploration, where they are suspected to have negative environmental impact as potentially mobile naturally occurring radioactive materials (NORMs). Specific surface adsorption sites are initially identified, and then probed by the calculations of potentials of mean force (Loganathan and Kalinichev, 2017), thus providing detailed site-specific quantitative information on the free energies of adsorption and the thermodynamics of interfacial cation exchange.

¹ Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France, kalinich@subatech.in2p3.fr

² International Laboratory for Supercomputer Atomistic Modeling and Multi-Scale Analysis, National Research University Higher School of Economics, 123458, Moscow, Russia

Kalinichev AG, Liu X, Cygan RT. Molecular simulations of clay-water interfaces: Recent progress, challenges, and opportunities. *Clays and Clay Minerals*. 2016. **64**, 335-336.

Pouvreau M, Greathouse JA, Cygan RT, Kalinichev AG. Structure of hydrated kaolinite edge surfaces: DFT results and further development of the ClayFF classical force field with Metal-O-H bending terms. *J. Phys. Chem. C*. 2019. **123**, 11628-11638.

Cygan RT, Liang JJ, Kalinichev AG. Molecular models of hydroxide, oxy-hydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *J. Phys. Chem. B*. 2004. **108**, 1255-1266.

Loganathan N, Kalinichev AG. Quantifying the mechanisms of site-specific ion exchange at an inhomogeneously charged surface: Case of Cs⁺/K⁺ on hydrated muscovite mica. *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**, 7829-7836.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЧАСТИЧНО
ДЕГИДРОКСИЛИРОВАННЫХ КАОЛИНИТОВ МЕТОДАМИ
ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ
РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН И ИК-СПЕКТРОВ**

**В.А. Дриц¹, Б.А. Сахаров¹, О.В. Доржиева², Б.Б. Звягина¹,
Х. Линдгрин³**

Для определения фазового состава образцов частично дегидроксилированных каолинитов использовался метод моделирование их экспериментальных рентгенограмм. Чтобы однозначно идентифицировать присутствие двух или трех фаз в нагретых образцах каолинита, необходимо проанализировать полный спектр их порошковых рентгенограмм, включающий дифракционную область $1.5 - 80^\circ 2\theta$ (для $\text{CuK}\alpha$ излучения). Были изучены два различных каолинита из Imerys (Великобритания) и из Georgia (США; KGa-2_1). Температуры нагревания были выбраны так, чтобы охватить весь диапазон дегидроксиляции для обоих каолинитов ($400-550^\circ \text{C}$ для образца Imerys и $400-495^\circ \text{C}$ для KGa-2_1). Были обнаружены два разных пути дегидроксиляции каолинита. На каждой стадии частичной дегидроксиляции каолинит Imerys состоял из исходного, недегидроксилированного каолинита и полностью дегидроксилированной фазы, метакаолинита. Во время частичной дегидроксиляции каолинита KGa-2_1 каждый продукт, образованный при данной температуре нагревания, состоял из трех фаз: исходного каолинита; дегидроксилированной фазы, метакаолинита; и фазы с дифракционными характеристиками, соответствующими дефектной каолинитоподобной структуре. Для определения содержания метакаолинита в частично дегидроксилированном образце его экспериментальная рентгенограмма была воспроизведена путем оптимального суммирования дифракционных картин исходного каолинита и метакаолинита. Предложена процедура, которая выявляет основные дифракционные особенности третьей промежуточной фазы. Рентгенограммы и, следовательно, структуры метакаолинитов, образовавшихся после дегидроксилирования образцов Imerys и KGa-2_1 , существенно различаются. Традиционное

¹ ГИН РАН, Москва, Россия

² ИГЕМ РАН, Москва, Россия

³ Геологическая служба Дании и Гренландии, Копенгаген, Дания

определение содержания исходного каолинита и метаксаолинита в частично дегидроксилированных каолинитах на основе анализа только базальных отражений и потери веса может привести к тому, что образование промежуточных фаз будет пропущено.

Drits V.A., Sakharov B.A., Dorzhieva O.V., Zviagina B.B. and Lindgreen H. Determination of the phase composition of partially dehydroxylated kaolinites by modelling their X-ray diffraction patterns. *Clay Minerals* 2019, 54, 3, pp.309-322.

Drits V. A., Derkowski A., Sakharov B. A. and Zviagina B. B. Experimental evidence of the formation of intermediate phases during transition of kaolinite into metakaolinite. *American Mineralogist*. 2016. T.101. №. 10. pp. 2331-2346.

LONG TERM FIELD EXPERIMENTS WITH BENTONITE AT ÄSPÖ HARD ROCK LABORATORY, SWEDEN

D. Svensson¹, P. Sellin

The Äspö Hard Rock Laboratory is a underground research laboratory for research and development for the future construction of a Swedish spent nuclear fuel geological repository. Bentonite clay is part of the Swedish KBS-3 design for final repositories of high level radioactive waste. In the KBS-3 design copper canisters will work as corrosion resistant containers of the waste when placed at approximately 500 m depth in crystalline rock. Between the canister and the rock, compacted bentonite blocks are emplaced as buffer material in order to minimize water flow and transport between the rock and the canister. The swelling pressure of the clay will keep the canister in place and the microbiological activity low, while the plasticity of the clay should be high enough not to transfer any force from the rock in case of rock displacements.

This presentation will focus on the findings from three excavated experiments (i) the Prototype experiment is a full scale experiment consisting of six copper canisters divided into two sections by a concrete plug. The tunnels above the deposition holes were backfilled with a mixture of bentonite and crushed rock, the outer section with two canisters are so far excavated (after 8 years of heating at about 90 °C), (ii) LOT is a smaller scale experiment (4 m high; 30 cm block diameter) using a copper heater and Wyoming bentonite, here the two most recent excavations (S2 and A3; 20 years of heating at 90 and 130 °C respectively) will be shown and (iii) ABM, that is the same scale as LOT but shorter (3 m). Focus here is on ABM2 and ABM5 parcels, running at 130 °C for 6½ years (ABM2) and 90-200 °C for around 5 years (ABM5).

The **Prototype outer section** samples were analysed using synchrotron XRD and XANES (Fe K-edge). The redox measurement with XANES were performed only 4 days after the underground sampling was done, making it optimal for preserving potentially oxygen sensitive phases. Visually it was observed that the clay innermost to the copper canister was discoloured and had a darker colour compared to the rest of the clay. Fine sampling was done in argon atmosphere working in glovebox approximately 15 minutes prior to measurement. The Fe K XANES

¹ Department of Research and Safety Assessment, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co (SKB), Äspö Hard Rock Laboratory, daniel.svensson@skb.se

measurements indicated elevated levels of Fe(II)/Fe-total in the innermost part closest to the canister (approximately 50% Fe(II)/Fe-total, which can be compared to approximately 20% Fe(II) in the reference clay. Montmorillonite contains structural Fe(III) and it is well known that this trivalent iron may be reduced to divalent. This is of great importance as it may impact the layer charge and several properties of the montmorillonite. The semiquantitative determinations were done by linear combination of Fe₂O₃ and FeCO₃ absorption data. In the innermost 0-2 mm sample absorption data could be captured also for the Cu K-edge. The position of the Cu-K edge was lower in energy than our Cu(II) reference compounds, indicating a lower oxidation number, however the signal to noise ratio was very low (due to the extremely low Cu-content), possibly affecting the normalisation of the Cu-K absorption curve. The surface of some of the inner buffer rings were somewhat crackelated and white precipitates had formed. These were identified with XRD to be gypsum, a water soluble mineral present in the original clay. Gaussian profiles were fitted to the 060 reflection with no significant change, indicating no change in the dioctahedral characteristics of the smectite. No other crystal chemical changes could be identified. A much more comprehensive research program was also conducted including hydromechanical measurements.

The **Alternative Buffer Material (ABM)** field experiment started at Äspö Hard Rock Laboratory, Sweden in 2006 at 450 m depth underground. Twelve different compacted clays (3 dm diameter discs) were placed in direct contact with each other, onto a heated iron cylinder with a target temperature of approximately 130 °C. The first package (ABM1) was excavated in 2009, 2½ years after installation, and was analyzed extensively regarding chemistry (including Fe-redox chemistry), mineralogy, hydromechanical properties and microbiology (*e.g.* Svensson *et al.*, 2011; Svensson and Hansen, 2013). In late 2012 three new modified experiments were installed (ABM45) in order to provide several long-term experiments for the future. In April 2013 the second package (ABM2) was excavated, 6½ years after the installation (Svensson 2015).

In **ABM2** visual observations indicated a strong interaction between the clay and the iron heater, seen as a dark discoloration of the iron-bentonite interface. The amount and/or type of corrosion on the iron heater were visually very different between the various types of bentonite. In several blocks centrosymmetrical precipitates such as anhydrite was found (Figure 1, left).



Fig. 1. Left: In several bentonite blocks centrosymmetrical white precipitates and significant corrosion at the iron heater interface could be seen. Right: At some locations on the heater a thin layer was found loosely bound to the heater associated with corrosion products and clay minerals.

Many samples have been analysed to different extent at Äspö Hard Rock Laboratory. We have focused on one clay and one sample more than the others (the one with the so far highest level of newly formed tri-smectite). A sample was collected by scraping directly from iron heater at Febex clay block number 9 (similar to Figure 1, right). This sample was a mixture of corrosion product (magnetite) and of what seems to be a newly formed trioctahedral smectite (saponite), together with the original dioctahedral

smectite and accessory minerals. After dispersion and magnetic separation (to remove the magnetite) the sample was Ca-exchanged to distinguish Mg^{2+} in octahedral layer from interlayer. In the XRD data a new reflection at 1.55 Å was observed, corresponding to a trioctahedral phase, in addition to the original reflection at 1.50 Å from the dioctahedral smectite. Upon ethylene glycol solvation a 17 Å basal spacing was observed, which is typical for a smectite. No other basal reflections were observed.

The intensity relation of the 060 reflections indicated an approximate relation of 35:65 between trioctahedral to dioctahedral smectite. A linear combination of FT IR data using the original smectite and a German ferrous saponite (supplied from BGR, Germany) supported a 40:60 distribution. μ -RAMAN spectra were collected on 20 random $\sim 10 \times 10 \mu m$ spots and all had a similar appearance, indicating that the sample was very homogenous. Small amounts of dark very small particles ($\sim 5 \times 5 \mu m$) were observed and RAMAN data indicated these as likely magnetite remainings not removed by the magnet, however too low in content to be observed by XRD. The identified phases from quantitative XRD analysis using the Siroquant software (minor amounts of albite and quartz) were subtracted from the chemical content of the purified sample (as determined by XRF), together with the approximative amount of dioctahedral smectite from the 060 intensity relation (empirical data was used from the original clay). The proportion of di:tri smectite was varied somewhat to optimize the calculated structural formula based on what is known of ideal trioctahedral smectites. The chemical composition obtained agreed with what was expected from a saponite. The molar content of Mg was somewhat larger than Fe suggesting a ferrous saponite and not a ferrosaponite where $Fe > Mg$. The thermal stability of the phase was investigated by consecutive heating of the sample in furnace (500-750 C, totally 74 h) and XRD data was measured at 4 different times in between the temperature increased.

The newly formed phase was found to have greater or similar thermal stability as the original dioctahedral smectite, which separated it from a stevensite (pure Mg-tri smectite) that has a lower thermal stability. The saponite may have formed by (1) solid state transformation of montmorillonite by substitution/rearrangement, or by (2) dissolution of montmorillonite and/or accessory minerals followed by reaction with corrosion products and saponite precipitation. There are a number of published studies where trioctahedral smectites such as saponite and stevensite are synthesized rapidly and easily in the laboratory in similar conditions (e.g. Vogels *et al.*, 2005). Hover *et al.* (1999) states that formation of

authigenic trioctahedral smectite is common in evaporative lake sediments, and their data indicates that dioctahedral smectite may transform to trioctahedral Mg-smectite in hypersaline porewaters with a high Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio. Mg-has been found to be enriched towards the heater in a number of bentonite field experiments, possibly causing somewhat similar conditions.

The combination of experimental data, observations from laboratory synthesis and field studies indicates that formation of saponite in heated bentonite is reasonable to occur, at least to some extent and at least in some types of bentonites during specific conditions such as high temperature and iron-heater. No impact on the bentonite performance is expected at the very low level of formation observed. Saponite has actually been proposed as a possible alternative buffer material candidate, as it has rather similar properties as bentonite. No trioctahedral smectites have been observed in experiments using copper heaters, which is the target canister material in the SKB KBS-3 concept.

The **LOT A3** and **S2** experiments were excavated in September 2019. The characterisation of the bentonite has just started, but many pictures from the excavation and sampling are available.

Hover, V. C., Walter, L., M., Peacor, D. R., Martini, A. M. (1999) Mg-smectite authigenesis in marine evaporative environment, Salina Ometepac, Baja California. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 252-268.

Svensson, D., Dueck, A., Nilsson, U., Olsson, S., Sandén, T., Eriksson, S., Jägervall, S., and Hansen, S. (2011) Alternative Buffer Material. Status of the ongoing laboratory investigation of reference materials and test package 1. SKB Technical Report, TR-11-06, SKB, Stockholm.

Svensson, P. D., Hansen, S. (2013) Redox chemistry in two iron-bentonite field experiments at Äspö hard rock laboratory, Sweden: An XRD and Fe K -edge XA NES study. *Clays and Clay Minerals*, **61**, 566-579.

Svensson, P. D., 2015. The bentonite barrier: swelling properties, redox chemistry and mineral evolution. PhD thesis. Lund University.

Vogels, R.J.M.J., Klopogge, J.T., Geus, J.W., Beers, A.W.F. (2005) Synthesis and characterization of saponite clays: Part 2. Thermal stability. *American Mineralogist*, **90**, 945-953.

CLAY MINERALS AND ZEOLITES IN RADIOACTIVE WASTE MANAGEMENT: A SHORT PRESENTATION OF APPLICATION OF GREEK MINERALS

F. G. Noli¹

Clay minerals and zeolites find many applications based on their adsorption and ion-exchange properties. Recent review articles in the literature indicate that the work in the field of these low cost materials remains interesting and innovative research is still possible. A big number of papers concern the sorptive properties of clay minerals and zeolites especially in the radioactive waste management. Among the different methods proposed for the removal of radionuclides from waters and wastewaters the sorption seems to offer the advantages of simplicity and effectiveness. In this lecture the application of Greek clay minerals and zeolites to remove radionuclides such as uranium, cesium, europium and barium from aqueous solutions is presented. Uranium concentration was determined with the Arsenazo-III spectrophotometric method whereas cesium, europium and barium concentration by γ -ray spectroscopy using radiotracers (^{137}Cs , ^{152}Eu and ^{133}Ba). Greek zeolites from Metaxades and Petrota as well as bentonite from Kimolos were investigated as potential sorbents in the radioactive waste management using batch experiments. A major tool to describe the retention of substances on clay minerals is the use of isotherms. The isotherms enable the modeling of the sorption (adsorption and ion exchange) phenomena. Sorption isotherms were obtained and analyzed using the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models. The effect of the metal concentration in the solution was explored in the presence of NaNO_2 , CaCl_2 and humic acid (HA) as well as the effect of other parameters as pH, sorbent mass, contact time and temperature. Furthermore HDTMA-modified tuff (after chemical modification with hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr) for organo-forms preparation) was used to remove carbonato uranyl-complexes from solutions of pH 8, 9 and 10. The results indicate that both natural and prepared HDTMA forms can be potentially used as promising low-cost adsorbents for radionuclides removal in waste water treatment.

¹ Faculty of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, Greece, noli@chem.auth.gr

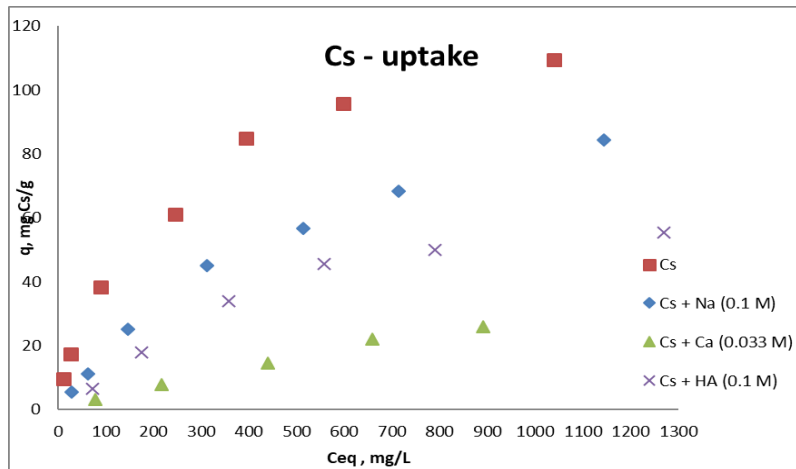


Fig.1 Cs-uptake on bentonite

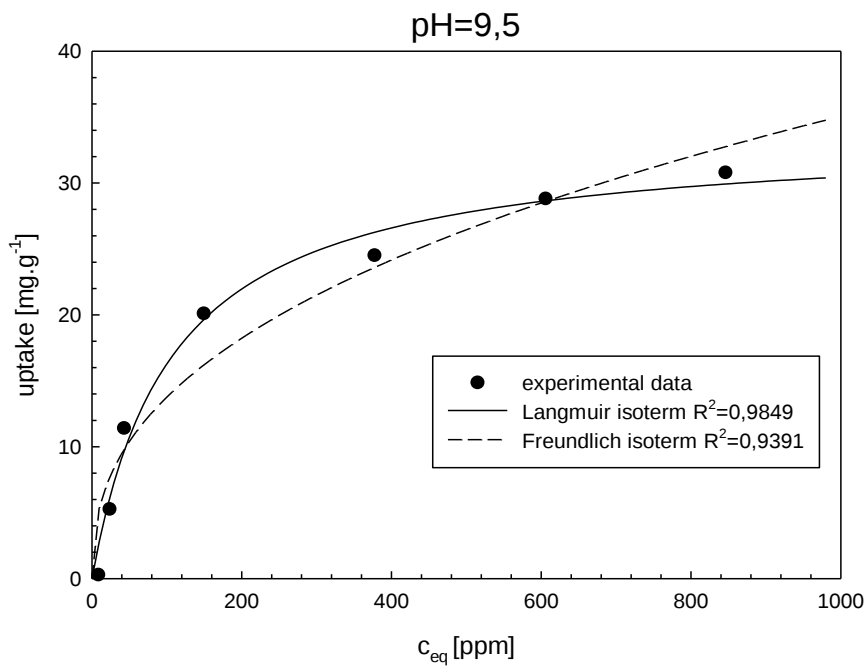


Fig.2 U-uptake on bentonite

МАТЕРИАЛЫ
IV РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И ГЛИНИСТЫМ
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019

УСТНЫЕ И СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

МАТЕРИАЛЫ

**IV Российского совещания по глинам и глинистым
минералам – ГЛИНЫ-2019**

**СЕКЦИЯ С1: Кристаллохимия глинистых минералов,
современные методы диагностики и исследования**

Устные доклады

**ДРИЦИТ, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - НОВЫЙ МИНЕРАЛ
НАДГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА («АНИОННЫЕ ГЛИНЫ»)**

**Е.С. Житова^{1,2}, И.В. Пеков³, И.И. Чайковский⁴, Е.П. Чиркова⁵,
О.В. Япаскурт⁶, Я.В. Бычкова³, Д.И. Белаковский⁵,
Н.В. Чуканов⁶, Н.В. Зубкова³, С.В. Кривовичев^{2,7}, В.Н. Бочаров²**

Дрицит, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, является новым минералом надгруппы гидроталькита (Zhitova et al., 2019), образованным в результате диагенеза в галит-карналлитовой породе Верхнекамского соляного месторождения, Пермский край, Россия. Дрицит образует одиночные пластинчатые или таблитчатые гексагональные кристаллы до 0,25 мм в поперечнике. Минерал прозрачный и бесцветный, с идеальной спайностью вдоль {001}. Химический состав дрицита (мас.%; по данным электронного микронзондового анализа и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; H_2O , рассчитанный по уточнению структуры): Li_2O 6,6, Al_2O_3 45,42, SiO_2 0,11, Cl 14,33, SO_3 0,21, $\text{H}_2\text{O}_{\text{calc}}$ 34,86, -O = Cl -3,24, всего 98,29. Эмпирическая формула, рассчитанная на основании $\text{Li} + \text{Al} + \text{Si} = 6$ ф.е., $\text{Li}_{1,99}\text{Al}_{4,00}\text{Si}_{0,01}[(\text{OH})_{12,19}\text{Cl}_{1,82}(\text{SO}_4)_{0,01}]_{\Sigma 14,02} 2,60(\text{H}_2\text{O})$. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния указывают на наличие связи О–Н в минерале, тогда как группы CO_3^{2-} отсутствуют. Кристаллическая структура была решена и уточнена в пространственной группе $P6_3/mc$, $a = 5,0960(3)$, $c = 15,3578(13)$ Å и $V = 345,4(5)$ Å³, до $R_1 = 0,088$ с использованием данных монокристалльной рентгеновской дифракции. Наиболее сильные линии на порошковой рентгенограмме [d , Å (I, %) (hkl)]: 7,68 (100) (002), 4,422 (61) (010), 3,832 (99) (004, 012), 2,561 (30) (006), 2,283 (25) (113) и 1,445 (26) (032). Дрицит обнаружен в политипной модификации 2H, которая изоструктурна синтетическому материалу, полученному ранее, и демонстрирует сильное структурное сходство с хлормагальюминитом-2H.

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

² СПбГУ, Санкт-Петербург, zhitova_es@mail.ru

³ СПбГУ, Санкт-Петербург, zhitova_es@mail.ru

⁴ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

⁵ ГИ УрО РАН, Пермь

⁶ Минералогический музей им. Ферсмана, Москва

⁷ ИПХФ РАН, Черноголовка

⁸ КНЦ РАН, Апатиты

Минерал назван в честь выдающегося российского кристаллографа и минералога проф. Виктора Анатольевича Дрица.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для ведущих научных школ, НШ-3079.2018.5. Исследование выполнено на оборудовании Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

Zhitova E.S., Pekov I.V., Chaikovskiy I.I., Chirkova E.P., Yapaskurt V.O., Bychkova Ya.V., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Krivovichev S.V., Bocharov V.N. Dritsite, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a new gibbsite-based hydrotalcite supergroup mineral. Minerals. 2019. 9. 492.

**СТРУКТУРНЫЕ ФАКТОРЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ
ВЫСОКОАЛЮМИНИЕВЫХ К-ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮД $2M_1$**

Б.Б. Звягина¹, В.А. Дриц¹, О.В. Доржиева²

С целью выявления факторов, определяющих различие диапазонов вариаций катионного состава в высоко- и низкотемпературных Al-богатых К-диооктаэдрических слюдах проанализированы взаимозависимости между структурными характеристиками и катионным составом для двух наборов данных: (1) структурные модели синтетических слюд $2M_1$ ряда мусковит-фенгит-алюминоселадонит и (2) Al-богатых К-диооктаэдрических слюд $2M_1$ с уточненными структурами. Зависимости параметров элементарных ячеек от катионного состава, а также вариации латеральных размеров и высот тетраэдрических и октаэдрических сеток, высот межслоевых промежутков и углов разворота тетраэдров сопоставлены с ранее найденными закономерностями в ряду 1M иллит - 1M алюиноселадонит (Zviagina et al., 2015).

Сходный характер вариаций параметров элементарных ячеек, наблюдаемых в природных и синтетических К-диооктаэдрических слюдах $2M_1$ и 1M, свидетельствует о том, что эти вариации контролируются сходными, хотя и не идентичными факторами. Эти факторы, связанные со способностью разноразмерных тетраэдрических и октаэдрических сеток формировать слои с единой двумерной периодичностью, по-разному реализуются в слюдах, образовавшихся при различных давлениях и температурах.

В лабораторных условиях экстремально высокие температуры и давления в закрытой системе делают возможным взаимное структурное приспособление тетраэдрических и октаэдрических сеток, различающихся по латеральным размерам, в широком диапазоне катионных составов (от мусковита через фенгит до алюиноселадонита). В природных условиях метаморфизма температуры и давления недостаточно высоки, чтобы реализовать такое приспособление при образовании слюд алюиноселадонитового состава, что потребовало бы, в частности, сокращения параметров a и b для обеспечения ненулевого

¹ ГИН РАН, Москва, zbella2001@yahoo.com

² ИГЕМ РАН, Москва

угла разворота тетраэдров. В отличие от мусковитов и фенгитов, слюды ряда иллит - алюмоселадонит образуются в неравновесных низкотемпературных и низкобарических условиях в системах, характеризующихся высокой неоднородностью катионного состава. Это предполагает, что и другие факторы, наряду со структурными, могут оказывать существенное влияние на формирование 1М алюмоселадонитов. В то же время взаимное приспособление тетраэдрических и октаэдрических сеток в структурах 1М К-диоктаэдрических слюд, возможно, облегчается более высокой неоднородностью состава среды, приводящей к широкому разнообразию катионного состава слюд. В качестве дополнительных факторов, благоприятствующих формированию структуры 1М алюмоселадонита по сравнению с политипом 2M₁, могут служить относительно более длинные расстояния О-О через межслой и относительно более высокие значения высот межслоевых промежутков.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (тема № 0135-2019-0068).

Zviagina B.B., Drits V.A., Środoń J., McCarty D.K. Dorzhieva O.V. The illite–aluminoceladonite series: distinguishing features and identification criteria from X-ray diffraction and infrared spectroscopy data. Clays and Clay Minerals. 63, p. 378–394.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ КРАЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ МОНТМОРИЛЛОНИТА НА СОРБЦИЮ ДНК МЕТОДОМ АТОМНО- СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

**С.В. Краевский^{1,2}, Н.А. Баринов¹, О.В. Морозова¹,
А.В. Кремлева³ и Д.В. Клинов¹**

Изучение комплексов на основе ДНК и глин представляет интерес как для создания систем по транспортировке генов (Yu W. H. et al., 2013), так и для понимания пребиотического синтеза (Pedreira-Segade et al., 2018). Кроме того, такое исследование может дать информацию о местонахождении наиболее реакционноспособных участков на поверхности частиц глины. В настоящей работе исследовались комплексы ДНК-монтмориллонит методом атомно-силового микроскопии (АСМ) при различных параметрах рН и различных концентрациях двухвалентных катионов. В отличие от интегральных методов исследования сорбции ДНК на глинах, метод АСМ позволяет проводить исследование на молекулярном уровне.

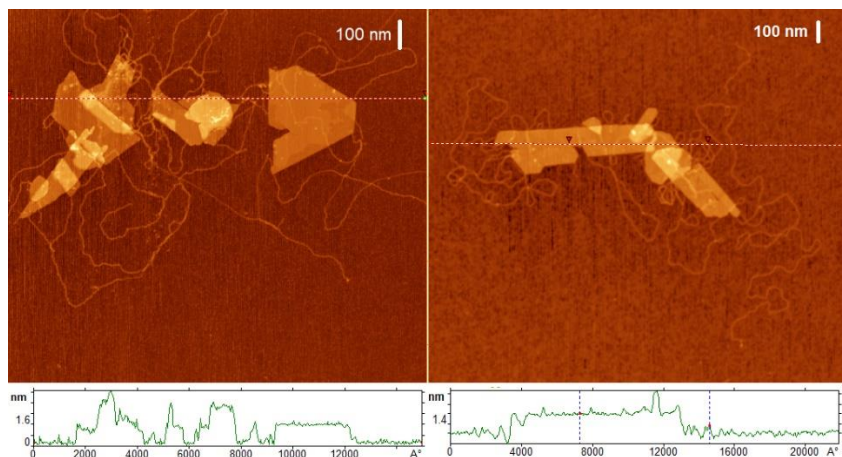


Рис. 1. АСМ изображение комплексов ДНК-монтмориллонит и профили высоты построенные вдоль пунктирных линий.

¹ ФНКЦ ФХМ ФМБА России, Москва, skraevsky@mail.ru

² НИЦ «Курчатовский институт» - ИТЭФ, Москва

³ Department Chemie, Technische Universität München, Garching, Germany

Показано, что решающую роль в формировании комплексов играют краевые поверхности частиц. При этом наиболее реакционноспособные участки находятся на угловых стыках.

Работа выполнена при поддержке Российским Научным Фондом, проект № 17-75-30064.

Yu, W. H. et al., Adsorption of Proteins and Nucleic Acids on Clay Minerals and Their Interactions: A Review. Applied Clay Science 2013, 80–81, 443–452.

Pedreira-Segade et al., How Do Nucleotides Adsorb Onto Clays? Life 2018, 8 (4), 59.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ОКОЛОРУДНЫХ ПОРОД УРАНОВОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АНТЕЙ- СТРЕЛЬЦОВСКОЕ (ЗАБАЙКАЛЬСКИЙ КРАЙ)

**О.В. Доржиева¹, В.А. Дриц², Б.А. Сахаров², С.В. Закусин^{1,3},
О.В. Андреева¹, В.В. Крупская^{1,3}**

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

Месторождение Антей-Стрельцовское находится в восточной части крупнейшего в России уранового Стрельцовского рудного поля (СРП), которое приурочено к сформированной в позднемезозойское время одноименной кальдере в Юго-Восточном Забайкалье. В постмагматическом гидротермальном этапе истории формирования месторождения выделяются следующие стадии: дорудная (140-135 млн. лет), рудная (135±2 млн. лет) и пострудная (135-117 млн. лет). Ввиду многостадийности и длительности гидротермальных процессов, происходивших на месторождениях СРП, сравнение парагенетических схем стадийности минералообразования СРП различных авторов (М.В. Вампилов 1970, И.В. Мельников 1981, Л.П. Ищукова 1998, А.П. Алёшин 2008 и др.) выявляет несоответствия в формировании глинистых минералов. Одним из основных процессов преобразования вмещающих пород, является их иллитизация. По мнению одних авторов (Андреева и др., 1991, 1996) повсеместная иллитизация происходила в дорудную стадию, а в пострудную - лишь локальная смектитизация и «омоложение» дорудных иллитов. В то же время, существует другая точка зрения (А.П. Алёшин, 2008), согласно которой на дорудной стадии метасоматическое изменение вмещающих пород, в том числе иллитизация, было гораздо менее интенсивным и продолжительным, чем на пострудной.

¹ ИГЕМ РАН, Москва, dorzhievaov@gmail.com

² ГИН РАН, Москва

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

Для исследования были отобраны 56 глинистых фракций (< 2 мкм) из образцов керна из скважин 4 и 7, проходящих на глубинах 800-2200 м через позднепалеозойские в различной степени аргиллизированные граниты фундамента Стрельцовской кальдеры (Ищукова, 2007). Для их изучения был использован комплекс методов: рентгеновская дифракция, инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический анализ, рентгеноспектральный микроанализ и сканирующая электронная микроскопия.

Детальное исследование комплексом методов тонких фракций образцов позволило охарактеризовать вертикальное распределение глинистых минералов в скважинах 4 и 7. На глубинах до 1000 м изучаемого разреза распространены смешанослойный иллит-сметит и каолинит. В данных образцах среди глинистых минералов преобладает смешанослойный трансвакантный иллит-сметит политипной модификации 1Md с содержанием смектитовых межслоев от 7 до 11%. Каолинит представлен в небольших количествах 2-5%. Ниже, на большей части изучаемого разреза на глубинах 1500-1900 м распространены калиевые диоктаэдрические слюды двух политипных модификаций: 1Md (Mg,Fe-бедные иллиты) и 2M1 (мусковиты). Также данная минеральная ассоциация отличается более высоким содержанием пострудных минералов: ССМ хлорит-серпентина (с преобладанием бертьериновых слоев), каолинита и смектита. На глубинах 2100-2550 м те же глинистые минералы: иллит, мусковит, каолинит, ССМ хлорит-серпентин, но с преобладанием хлоритовых межслоев

Выявленные минеральные ассоциации и их изменение по разрезу отражают следующую последовательность формирования глинистых минералов по гранитам м-я АнтейСтрельцовское: вслед за дорудным повсеместным формированием иллита и более высокотемпературного мусковита в раннюю пострудную стадию образуется бертьерин, который затем на больших глубинах преобразуется в хлорит, при этом каолинит и смектит являются отражением наиболее поздних гидротермальных процессов.

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

Ищукова Л.П. Урановые месторождения Стрельцовского рудного поля в Забайкалье. Иркутск, Россия: Глазковская пресса. 2007. 260 с.

МАТЕРИАЛЫ

**IV Российского СОВЕЩАНИЯ по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019**

**СЕКЦИЯ С1: КРИСТАЛЛОХИМИЯ глинистых минералов,
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭТТРИНГИТА С СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ - АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВЕРСИИ СИЛОВОГО ПОЛЯ CLAYFF

Е.В. Тарарушкин¹, В.В. Писарев¹, А.Г. Калинин^{1,2}

Компьютерное атомистическое моделирование все чаще применяется для исследования и предсказания свойств глин, цементных фаз, и других природных и синтетических слоистых и наноструктурированных материалов. На сегодняшний день для атомистического моделирования материалов исследователи применяют различные методы, такие как, метод *ab initio*, метод классической молекулярной динамики, метод Монте-Карло и др. (Cygan et al., 2009; Kalinichev et al., 2016).

Для моделирования глинистых и цементных материалов методом классической молекулярной динамики в последние 15-20 лет стало очень широко использоваться силовое поле ClayFF (Cygan et al, 2004), которое позволяет адекватно учитывать значительный вклад структурного и композиционного беспорядка во взаимодействие различных молекул и ионов с гидратированными поверхностями таких сложных неупорядоченных материалов, и моделировать различные свойства таких систем в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными (Kalinichev and Kirkpatrick, 2002; Cygan et al., 2009).

До недавнего времени такие методы позволяли моделировать только базальные кристаллографические поверхности глин, без возможности адекватного описания краев наночастиц конечного размера, которые могут вносить значительный вклад во взаимодействие. Такие возможности более точного моделирования краев частиц недавно появились в новой модификация силового поля ClayFF за счет параметризации в явном виде углов между атомом металла и гидроксилом (М-О-Н) в структуре и на поверхности таких частиц (Pouvreau et al., 2019).

¹ Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, г. Москва, etararushkin@hse.ru

² Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - Institut Mines-Télécom Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3) Nantes, France

В данной работе эта новая модификация протестирована на примере моделирования взаимодействия природного цементного минерала этtringита с водными растворами NaCl и Na₂SO₄ путем сравнения оригинальной версии силового поля (ClayFF-orig) и новой версии (ClayFF-MOH). Этtringит – гидросульфалоюминат кальция ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2[\text{SO}_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=24-27$), встречается в природе, а также является одной из важных минеральных фаз, образующихся при гидратации портландцемента. В кристаллической структуре этtringита присутствует две угловых связи типа М–О–Н, а именно, Al–О–Н и Са–О–Н. В результате моделирования слоя водного раствора на поверхности этtringита были получены профили плотностей частиц как функция расстояния до поверхности, послойные контурные карты атомной плотности на поверхности этtringита (рис. 1), радиальные функции распределения различных пар атомов в кристаллической фазе и в растворе, а также коэффициенты диффузии ионов и молекул H₂O в растворе на разных расстояниях до поверхности.

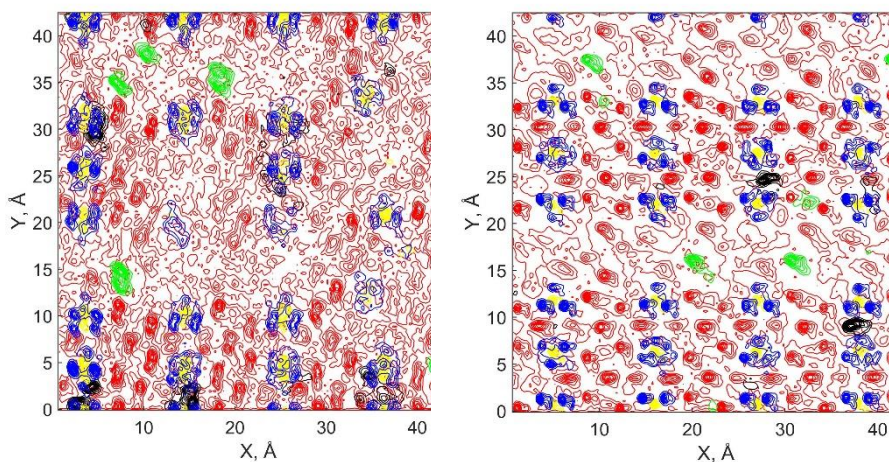


Рис. 1. Контурные карты плотности адсорбированных атомов на поверхности этtringита при взаимодействии с водным раствором NaCl. Слева - для силового поля ClayFF-orig, справа - для силового поля ClayFF-MOH. Красный цвет – кислород молекул воды, синий цвет – кислород сульфата этtringита, желтый цвет – сера сульфата этtringита, черный цвет – ион натрия, зеленый цвет – ион хлора.

Анализ результатов моделирования показал, что для силового поля ClayFF-МОН происходит более явная локализация атомов кристаллической фазы и атомов растворов в приповерхностной зоне. Кроме того, произошли изменения и в координации ионов Na^+ , Cl^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, а именно, изменились относительные доли внутресферной и внешнесферной адсорбции ионов. При этом поменялось количество адсорбированных ионов на поверхности этtringита по сравнению с силовым полем ClayFF-orig. Также изменения коснулись и диффузионной подвижности ионов Na^+ , $(\text{SO}_4)^{2-}$, в приповерхностном слое: подвижность ионов Na^+ увеличилась для двух типов растворов, а подвижность ионов $(\text{SO}_4)^{2-}$ снизилась для раствора Na_2SO_4 . В то же время, рассчитанные кристаллографические параметры решетки и плотность этtringита остались практически неизменными между старой и новой версиями силового поля ClayFF.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ и с использованием средств субсидии в рамках государственной поддержки ведущих университетов Российской Федерации "5-100".

Cygan R.T., Greathouse J.A., Heinz H., Kalinichev A.G. Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. v. 19. p. 2470-2481.

Kalinichev A.G., Liu X., Cygan R.T. Molecular simulations of clay-water interfaces: Recent progress, challenges, and opportunities. *Clays and Clay Minerals*. 2016. v. 64. p. 335-336.

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. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. v.108. p. 1255-1266.

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. v.14. p. 3539-3549.

Pouvreau M., Greathouse J.A., Cygan R.T., Kalinichev A.G. Structure of hydrated kaolinite edge surfaces: DFT results and further development of the ClayFF classical force field with metal-O-H angle bending terms. *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. v. 123. p. 11628-11638.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТА СО СТРУКТУРОЙ ГАЛЛУАЗИТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В МЕДИЦИНСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

Т.А. Калашникова^{1,2}, Ю.А. Аликина², О.Ю. Голубева²

Галлуазит - глинистый слоистый алюмосиликатный минерал из группы каолинита, отличающийся высоким содержанием воды. В природе большее распространение имеет трубчатая морфология. Несмотря на большой интерес и не малое количество исследований, природный нанотрубчатый галлуазит до сих пор не нашел своего практического применения и не был получен синтетическим путем. Хотя в литературных данных имеется упоминание и о других модификациях данного минерала (сферической и пластинчатой), информации о них крайне мало, исследования в данном направлении отсутствуют.

Целью данной работы является получение универсального сорбента сферической морфологии, его исследование и проведение сравнительной характеристики с известными промышленными поглотителями.

Синтез, разработанный в лаборатории исследования наноструктур ИХС РАН, проводился в гидротермальных условиях. Установлены оптимальные параметры: низкотемпературная ступенчатая обработка в диапазоне температур от 100 до 200°C, время синтеза составило 9 суток при давлении 700 ат.

Результаты получения сферического алюмосиликата со структурой галлуазита были подтверждены рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией.

Была исследована сорбционная емкость полученных образцов и природной формы галлуазита с помощью маркера метиленового голубого как катионного низкомолекулярного красителя ($c=0,1$ г/л). Для экологических целей проведено сравнение с активированным углем в водной среде. В средах, имитирующих желудок ($pH=2$) и кишечник ($pH=7,5$) сравнение пришлось на промышленный энтеросорбент «Полисорб». В результате более высокие показатели и, как результат, полное достижение сорбции, зафиксированы у синтезированного

¹ СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, tatyana.kalashnikova.1996@mail.ru

² ИХС РАН, Санкт-Петербург

образца. Непосредственно природный галлуазит в водной среде показывает низкие значения сорбции (40,5 мг/г), однако, результаты в имитирующих средах достаточно высокие на уровне значений, характерных для синтетических образцов. Тем не менее, наличие примесей и его токсическое влияние при высоких концентрациях, ограничивают его использование в качестве сорбента.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №18-03-00156).

МЕТОДИКА ПОЛЕВОГО ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО КАРТИРОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОРТАТИВНОГО ДИФРАКТОМЕТРА OLYMPUS TERRA НА ПРИМЕРЕ КАОЛИНОВЫХ глин КОСКОЛЬСКОЙ ПЛОЩАДИ

**Н.М. Чупаленков¹ , И.А. Морозов² , Е.И. Рязанова³ , В.В.
Крупская²**

Исследование посвящено оценке эффективности использования мобильной XRD/XRF-лаборатории Olympus Terra по сравнению с традиционными методами. Для апробации методики были проведены опытно-полевые работы на Коскольской площади, которая является перспективной для разработки высококачественных разностей каолина.

Площадь расположена в Оренбургской области в поле распространения гранитоидных пород Коскольского массива. Массив представляет собой полихронный плутон, приближенный к изометричной форме, вытянутый в субмеридиональном направлении и сложенный породами коскольского габбро-диорит-плагиогранитового и шелкарского гранодиорит-гранитного комплексов. Коскольский массив представлен среднезернистыми до крупнозернистыми гранодиоритами, биотитовыми двуполевошпатовыми гранитами и лейкократовыми плагиогранитами. Темноцветные минералы достигают 8–12% в количественном отношении и представлены биотитом, редкими зернами роговой обманки. По породам кристаллического фундамента развивается мезозойская кора выветривания, в которой преобладают белые, светло-серые и желтые тона, реже красные, малиновые и бурые тона в виде пятен, гнезд и полос (Горбачев и др., 2015).

Минеральный состав, структурные и текстурные особенности коры выветривания зависят от субстрата. Каолинитовый тип коры выветривания развивается по тоналитам, гранодиоритам, биотитовым гранитам, микроклинсодержащим и двуслюдяным осветленным (мусковитизированным) гранитам и плагиогранитам.

В ходе опытно-полевых работ были проведены мероприятия по выделению природных разновидностей глинистых пород, проведению

¹ ФГБУ «ВИМС», Москва, chupalenkovnm@gmail.com

² ИГЕМ РАН, Москва

³ ООО «Геоэлемент», Москва

опробования керна скважин и фотодокументации каменного материала. Отобранный штучной материал прошел процесс сушки, дробления, квартования и истирания до аналитической крупности для проведения дальнейших аналитических исследований.

Анализ минерального состава проводился при использовании двух различных рентгеновских дифрактометров — мобильного дифрактометра Olympus Terra и лабораторного дифрактометра Rigaku Ultima-IV.

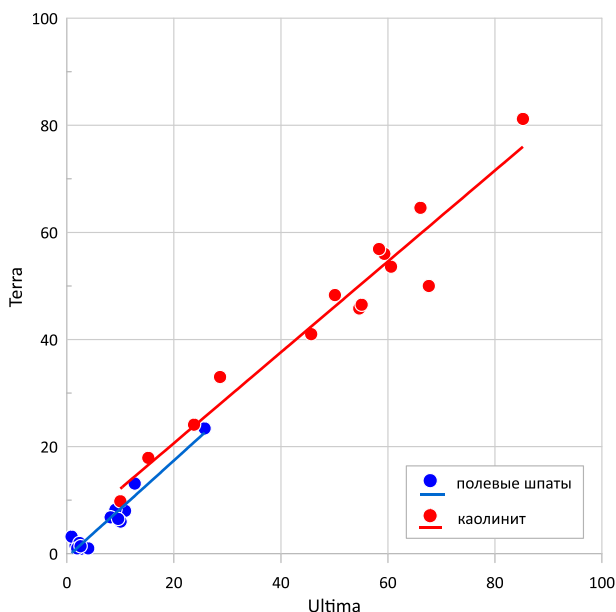


Рис. 1. Пример сходимости результатов минерального анализа, полученных при использовании портативного дифрактометра Olympus Terra и стационарного Rigaku Ultima-IV

Применение портативного рентгеновского дифрактометра имеет свои ограничения, ввиду конструктивных особенностей, по сравнению с лабораторным стационарным оборудованием. В рамках опытно-полевых работ были проведены сравнительные исследования результатов минерального анализа, полученные при использовании портативного и

стационарного оборудования (рис. 1.). Было показано, что для пороодообразующих минералов, таких, как каолинит, кварц и полевые шпаты, получена достаточно высокая сходимость, что позволяет рекомендовать портативный дифрактометр Olympus Terra к использованию на стадии поисковых работ для анализа качества глинистого сырья.

Одним из важных технологических показателей качества каолинов является белизна, значение которой согласно ГОСТ 16680-79 соответствует коэффициенту отражения поверхности в синей области спектра при эффективной длине волны 457 нм, измеренному по отношению к коэффициенту отражения абсолютного отражателя, принимаемому за 100%. В ходе проведения опытно-методических работ была отработана методика определения белизны каолинов при помощи спектрофотометра Konica Minolta CM-2300d. Показано, что продуктивные технологические горизонты отчетливо проявляются по данным изучения белизны необогащенных каолинов и данную методику можно рекомендовать как экспрессную на поисковых стадиях анализа перспективности глинистого (каолинового) сырья.

Горбачев Б.Ф., Васянов Г.П., Красникова Е.В. Каолины Орского Зауралья – сырьевая база для формирования в Приволжском федеральном округе специализированного горно-промышленного комплекса. Георесурсы. № 4(63) Т.1. 2015. С. 25-32.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ИК СПЕКТРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДОННЫХ САПРОПЕЛЕВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

И.В. Даниленко¹, Е.А. Овдина, П.А. Солотчин

Определение качества и количества функциональных групп для органической части сапропелей требует длительного времени. При массовых исследованиях сапропелевого сырья различных генетических типов хорошие результаты даёт метод ИК спектроскопии, который с достаточной достоверностью определяет структуру атомных и молекулярных групп органогенных материалов (Косареви́ч, 1990).

Изучены органоминеральные сапропели карбонатного, кремнезёмистого и смешанного типов 13 озёр Западной Сибири. Донные отложения оз. Камбала и оз. Шубинское – кремнезёмистого типа. Сапропели смешанного типа взяты из озёр Ярголь, Кайлы, Б.Кайлы, Бергуль, Песчаное. К карбонатному типу относятся отложения озёр Ленёво, Данилово, Щучье, М.Мензелинское, Урманка, Барчин. Для высококарбонатных сапропелей озёр Барчин и Ленёво использовалась кислотная обработка (декальцинирование), которая кроме удаления карбонатов разрушает органоминеральные комплексы и изменяет состав обменных катионов. ИК-спектры исходных и декальцинированных сапропелей отличаются по интенсивности частот поглощения, что свидетельствует о существенном преобразовании характера функциональных групп, которое приводит к изменению структурирующей способности (рис. 1а). В наших исследованиях ИК спектры получены на спектрометре Specord 75 IR в области 400-4000 см⁻¹, с таблеткой чистого KBr в канале сравнения. Запись велась в пропускании. Для получения цифрового рисунка спектры записывались на спектрометре VERTEX 70 FT IR фирмы Брукер.

В области волновых чисел 1000–600 см⁻¹ наблюдаются слабые полосы поглощения. Возможно, они обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями (δ_{C-H}) в ароматических кольцах, имеющих два и более незамещённых атомов водорода, в том числе присутствием конденсированных многоядерных аренов (755–760 см⁻¹), а

¹ ИГМ СО РАН, Новосибирск, ira27021980@mail.ru

также деформационными колебаниями в области 625–600 см⁻¹ терминальных алкинов ($\equiv\text{C-H}$) (Орлов и др., 1962, 1981, 1988).

Водная часть спектров характеризуется сильной широкой полосой в области 3600–3000 см⁻¹ с максимумом при 3406 и перегибом при 3281 см⁻¹ – результат валентных колебаний гидроксильных групп углеводных, амидных и фенольных структур, связанных водородными связями (рис. 16). Наличие этих же функциональных групп подтверждается присутствием максимумов поглощения в интервале 1260–1218 и 1170–1040 см⁻¹. Последнее обстоятельство подтверждается тем, что волновые числа уменьшаются до 3400–3300 см⁻¹ (3421–3270 см⁻¹) за счет понижения частоты колебаний при образовании водородных связей (для несвязанных свободных групп О-Н характерен максимум интенсивности при 3650–3585 см⁻¹). Вода играет важную роль в процессах сапропелеобразования, именно она позволяет кремнию образовывать органоминеральные комплексы, которые легко усваиваются биотой (SiO_2bio). Таким образом, мы можем говорить о соотношении биогенного и терригенного кремнезема (рис. 16).

Интенсивные полосы при 2920 см⁻¹ и 2850 см⁻¹ образованы за счет валентных колебаний групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2$ боковых цепей в молекулах ГК, в том числе связанных с ароматическими фрагментами, судя по наличию полосы поглощения в области 1385 ± 10 см⁻¹.

Сильная широкая полоса при 1650 см⁻¹, переходящая в среднюю полосу при 1540 см⁻¹, приписывается (Орлов и др., 1981, 1988) вторичным амидным структурам белковых остатков C=O , NH и C=O сопряженных структур, а широкая средней интенсивности полоса с тремя максимумами при 1452, 1417 и 1376 см⁻¹ – деформационным колебаниям CH_3 - и CH_2 -групп. На присутствие карбонильных групп алифатических структур указывает полоса при 1710 см⁻¹.

Поглощение в области 1410 см⁻¹ может определяться наличием карбоксилат-анионных структур, вторая полоса которых перекрывается с валентными колебаниями C=O - и C-O -групп и деформационными колебаниями ОН углеводного комплекса и, возможно, фенольных гидроксильных (на их присутствие в компонентах органических сапропелей указывает плечо с максимумом при 1220 см⁻¹). Очень сильная полоса с перегибом при 1150 см⁻¹, максимумами при 1078 и 1035 см⁻¹ и перегибом при 940 см⁻¹ обусловлена валентными колебаниями C-O -групп углеводного комплекса сапропелей.

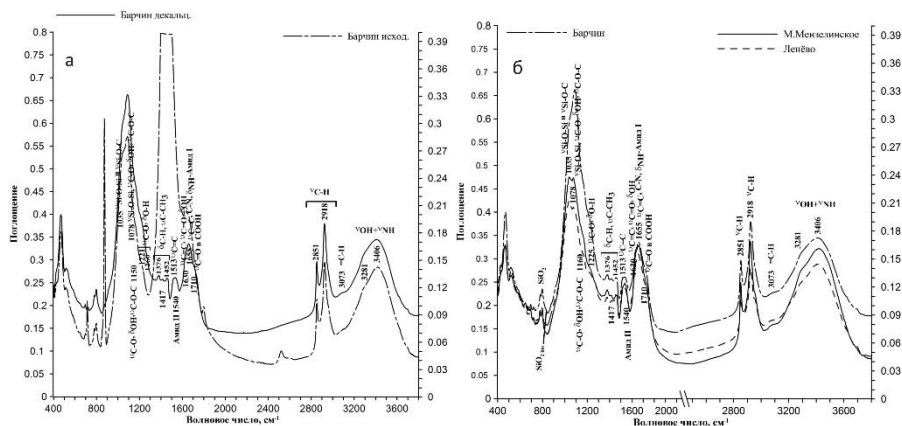


Рис. 1 Сравнительные ИК спектры: а - исходного и декальцинированного органического сапропеля озера Барчин; б - декальцинированных органических сапропелей озёр Барчин, М.Мензелинское и Ленёво.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 18-45-540002 p-a) и (гранты № 18-05-00329, № 19-05-00219).

Косареви́ч И.В. Структурообразование в дисперсиях сапропелей. Наука и техника. 1990. 248 с.

Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. МГУ. 1981. 270 с.

Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. МГУ. 1988. 89 с.

Орлов Д.С., Розанова О.Н., Матюхина С.Г. Инфракрасные спектры поглощения гуминовых кислот. Почвоведение. 1962. №1, с. 17-25.

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ВЗАИМОСВЯЗЬ
СТРУКТУРЫ СО СВОЙСТВАМИ НОНТРОНИТОВ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА
ПО ДАННЫМ ДИФРАКТОМЕТРИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ**

Т.Н. Мороз¹, Н.А. Пальчик¹

Кристаллохимический анализ образцов нонтронита, сформированных в осадках разных районов Охотского моря, подводного хребта Хуан-де-Фука в Тихом океане, из выветренных пород Салаирского кряжа и мраморов острова Ольтрек (Байкал, Россия) с использованием методов порошковой дифрактометрии, колебательной (инфракрасной и комбинационного рассеяния -КР, или Рамановской) спектроскопии показал, что структурные особенности этих образований обусловлены различными физико-химическими параметрами их кристаллизации (Мороз и др., 2011; Пальчик и др. 2013; 2017). Нонтрониты осадочных железистых руд формируются при взаимодействии термальных растворов, богатых двухвалентным железом и кремнеземом, с морской водой путем прямого выпадения химического осадка на дне водоемов либо при участии микроорганизмов, их бактериальная природа проявляется в выветренных и даже в метаморфических породах (Moroz et al, 2019). Нонтронит является конечным членом изоморфного ряда диоктаэдрических железистых смектитов. Его структуру можно представить как совокупность трехслойных пакетов: центрального октаэдрического ((Fe,Mg,Al)O₆-октаэдра, содержание Fe > содержания Mg) и примыкающих к нему с двух сторон тетраэдрических ((Si,Fe,Al)O₄-тетраэдра, содержание Si > Fe > Al). Эти пакеты чередуются со слоями, которые заполнены молекулами воды и одно- или двухвалентными обменными катионами. Особенностью смектитов является способность к активным сорбционным свойствам, ионному обмену, а также внутрикристаллическому набуханию органическими молекулами. Для нонтронитов определены моноклинные (C2/m или C2) или триклинные пространственные группы P1 (Dainyak et al, 2006). Симметрия нонтронита может быть уточнена методами колебательной спектроскопии (Мороз и Пальчик, 2009). Колебательные полосы не совпадают в ИК и КР спектрах в случае пр.гр. C2/m, но совпадают во втором и третьем случаях.

¹ ИГМ СО РАН, Новосибирск, moroz@igm.nsc.ru

Совпадений колебательных мод в спектрах Салаирского нонтронита не наблюдалось (рис. 1), и это говорит в пользу симметрии $C2/m$. КР спектры нонтронитов из донных осадков были замаскированы значительным люминесцентным фоном и спектрами биоорганических веществ (рис. 2), к которым Рамановская спектроскопия довольно чувствительна (Edwards et al, 2014).

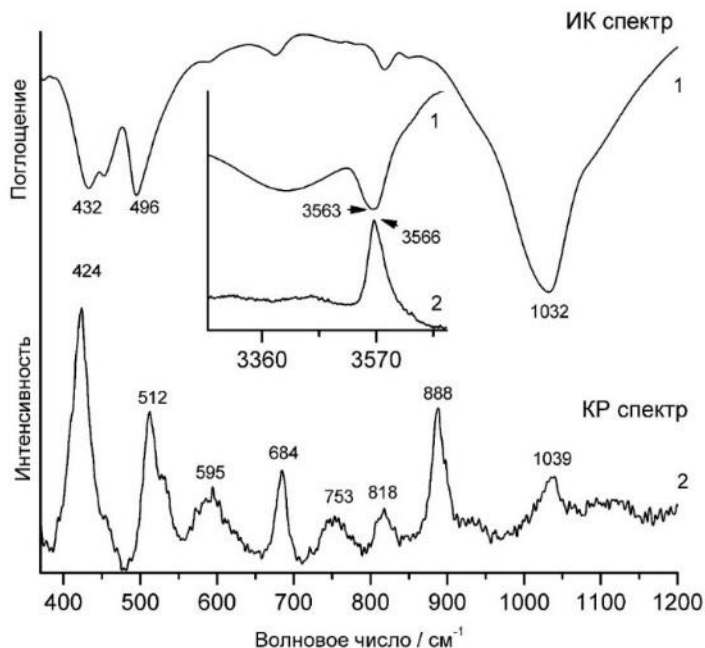


Рис. 1. ИК и КР спектры нонтронита из коры выветривания Салаирского кряжа (Западная Сибирь). На вставке - область валентных колебаний ОН групп.

Было проведено изучение сорбции уранил-ионов из растворов уранил-нитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ природными и синтетическими слоистыми силикатами (Пальчик и др., 2019). Изменения некоторых структурных параметров исследуемых объектов после взаимодействия с уранил-ионами обусловлены частичным внедрением уранила в межслоевое пространство структуры смектита, или разворотом тетраэдров тетраэдрической сетки и деформацией октаэдров в октаэдрическом слое. Наилучшими сорбционными показателями

обладали образцы нонтронитов со дна Тихого океана и Охотского моря. Это связано с дефектами структуры и образованием комплексов урана с ионами железа, входящими в структуру смектитов. Присутствие железа в глинистых минералах повышает их сорбционный потенциал.

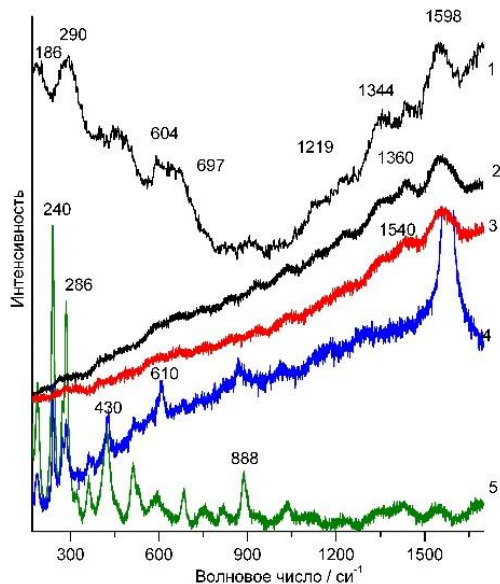


Рис. 2. КР спектры природных нонтронитов из донных осадков 1- Тихого океана, хребет Хуан-де-Фука; 2 и 3 – Охотского моря: подводный вулкан Обручева, Курильская островная дуга и центральная часть; из 4 – мраморов острова Ольтрек, Байкал, 5 – кор выветривания. Салаирский кряж (Западная Сибирь).

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

Мороз Т.Н., Пальчик Н.А. Однозначность в определении пространственной группы симметрии методами колебательной спектроскопии. Кристаллография. 2009. Т.54(5). с. 780-783.

Мороз Т.Н., Пальчик Н.А., Григорьева Т.Н., Колмогоров Ю.П., Деркачев А.Н. Микроэлементы в нонтронитах из донных осадков Охотского моря. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 11. с.54-59.

Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н. Состав, структура, свойства высоко-железистых нонтронитов разного генезиса. Кристаллография. 2013. 58(2). с. 283-288.

Пальчик Н.А., Мороз Т.Н., Григорьева Т.Н., Никандрова Н.К., Мирошниченко Л.В. Кристаллохимические особенности нонтронита из донных осадков Тихого океана. Кристаллография. 2017. 62(1). с. 88-94.

Пальчик Н.А., Разворотнева Л.И., Мороз Т.Н., Мирошниченко Л.В. Кристаллохимические особенности и сорбционные свойства природных и синтетических смектитов. Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 3. с. 251-259.

Dainyak L. G, Zviagina B.B., Rusakov V.S., Drits V.A. Interpretation of the nontonite-dehydroxylate Mossbauer spectrum using EFG calculations. European Journal of Mineralogy. 2006. V. 18. P. 753-764.

Edwards H. G. M., Hutchinson I.B., Ingley R., Jelicka J. Biomarkers and their Raman spectroscopic signatures: a spectral challenge for analytical astrobiology. Phil. Trans. R. Soc. A. 2014. V. 372. 20140193.

Moroz T., Edwards H. G. M., Ponomarchuk V.A, Pyryaev A. N., Palchik N.A., Goryainov S.V. Raman spectra of a graphite-nonttronite association in marbles from Oltrek Island (Lake Baikal, Russia). Journal Raman Spectroscopy. 2019.

МАТЕРИАЛЫ
IV Российского совещания по глинам и глинистым
минералам – ГЛИНЫ-2019

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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МОНТМОРИЛЛОНИТА В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

О.Ю. Голубева¹

Природные силикатные сорбенты давно вошли в нашу жизнь благодаря многообразию возможностей их применения. Глинистые минералы широко используются в качестве минеральных сорбентов, наполнителей полимерных сред, пластификаторов, носителей катализаторов и др. Однако, современное развитие науки и техники ставит новые задачи, которые нельзя решить путем использования только природных материалов.

Уникальные структурные особенности слоистых алюмосиликатов 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 энтеросорбентов. Природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость (КОЕ), 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 монтмориillonита 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.

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

В докладе будут представлены результаты систематического исследования влияния условий гидротермального синтеза (температуры, давления, продолжительности синтеза, природы исходных реагентов) на процесс кристаллизации и пористо-текстурные и микроструктурные характеристики алюмо-магниевого монтмориллонита (ММТ), отвечающего структурной формуле $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$. Постепенное замещение части магния на алюминий в исходном геле, подвергнутом гидротермальной обработке, позволило получить образцы с определенными, зависящими от состава характеристиками, такими как морфология (чешуйки, нанолепестки, нанотрубки) частиц, величина межплоскостного расстояния (от 9 до 12 Å), катионно-обменная емкость (от 20 до 120 мг-экв./100 г), удельная поверхность (от 70 до 680 м²/г). Образцы со структурой монтмориллонита с нанотрубчатой морфологией были получены впервые. Таким образом, показано, что можно проводить направленный синтез монтмориллонита с заданными свойствами – размером частиц, химическим составом, величиной удельной поверхности, пористости, а также свойствами поверхности.

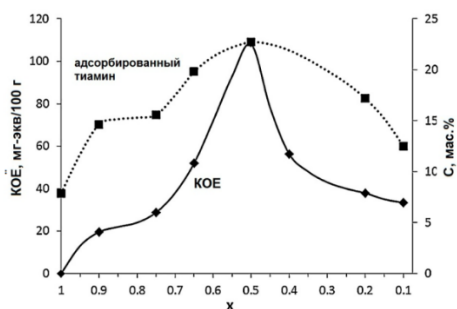


Рис. 1. Корреляция характера изменения КОЕ и количества адсорбированного тиамина в зависимости от состава ММТ $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

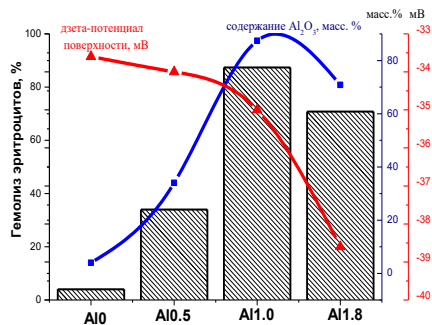


Рис. 2. Корреляция гемолитической активности, ζ-потенциала поверхности и содержания алюминия на примере образцов ММТ.

Впервые будут представлены результаты исследования влияния химического состава и морфологии слоистых силикатных наноструктур на их физико-химические свойства, в частности – на их сорбционную

способность, и биологическую активность (на примере гемолитической активности).

Возможность получения слоистых силикатов со структурой монтмориillonита заданного химического состава и морфологии, с контролируемыми микроструктурными и пористо-текстурными характеристиками, а также определенными физико-химическими свойствами и биологической активностью в условиях направленного гидротермального синтеза открывает большие перспективы для разработки материалов с новыми и улучшенными свойствами для решения целого ряда задач медицины, экологии и катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 18-03-00156а.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА

Ю.А. Аликина¹, Т.А.Калашникова, О.Ю.Голубева

Глинистые минералы, слоистые силикаты магния или алюминия, довольно распространены на земле. Они широко используются в качестве носителей для доставки лекарств, адсорбентов, наполнителей, катализаторов, и т. д. Особый интерес представляют алюмосиликаты группы каолинита. Структура каолинита и галлуазита состоит из двухслойных пакетов, содержащих один тетраэдрический кремнекислородный и один алюмокислородно-гидроксильный октаэдрический слой. Каолинит генетически связан с галлуазитом и исследовать его свойства, минуя каолинит, невозможно. По химическому составу галлуазит практически идентичен каолиниту, однако слои галлуазита разделены монослоем молекулярной воды. Галлуазит представляет большой интерес в связи с разнообразием его потенциальных применений. В природе распространен в виде различных морфологий (трубчатая, сферическая, пластинчатая). Наибольшее применение нашел трубчатый галлуазит из-за своих уникальных свойств, низкой стоимости, экологичности и биосовместимости. Однако данный однофазный минерал до сих пор не получен синтетическим путем. В то же время другие морфологии галлуазита вообще не нашли своего применения, и также не были синтезированы в лабораторных условиях, литературных данных о них крайне мало. 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. В связи с этим целью представляемого исследования является разработка методики синтеза алюмосиликатов каолинитовой подгруппы различной морфологии, изучение их свойств и проведение сравнительной характеристики.

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

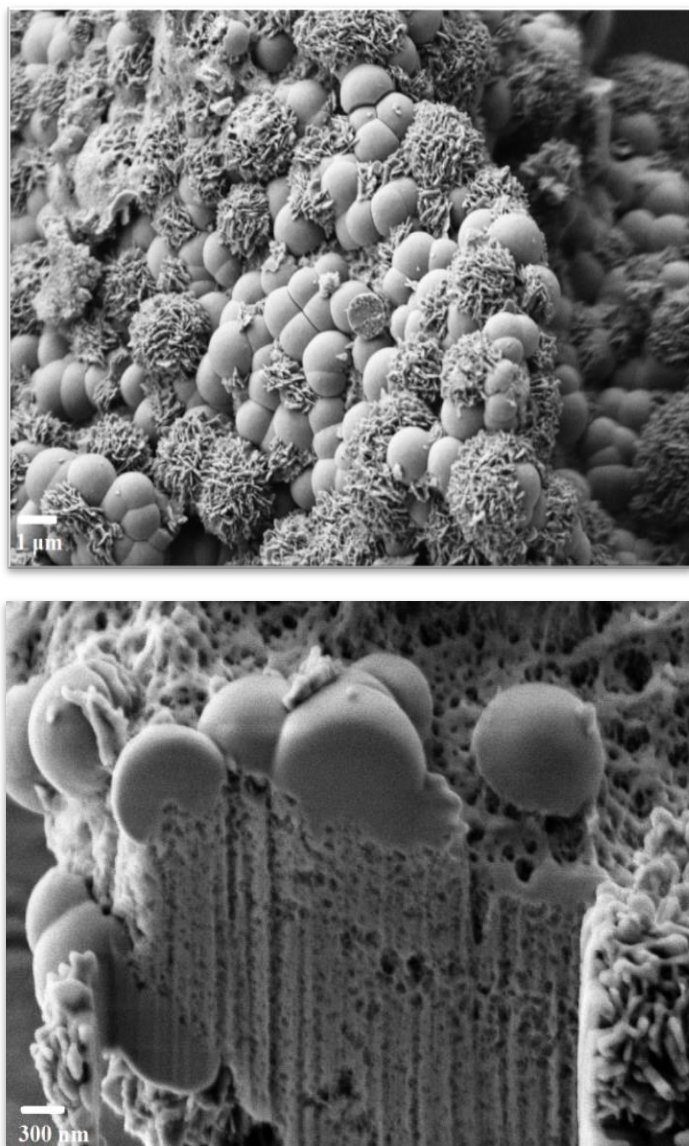


Рис. 1. Слева - СЭМ галлуазита сферической морфологии, справа- поперечный срез частицы галлуазита, приготовленный методом ФИП

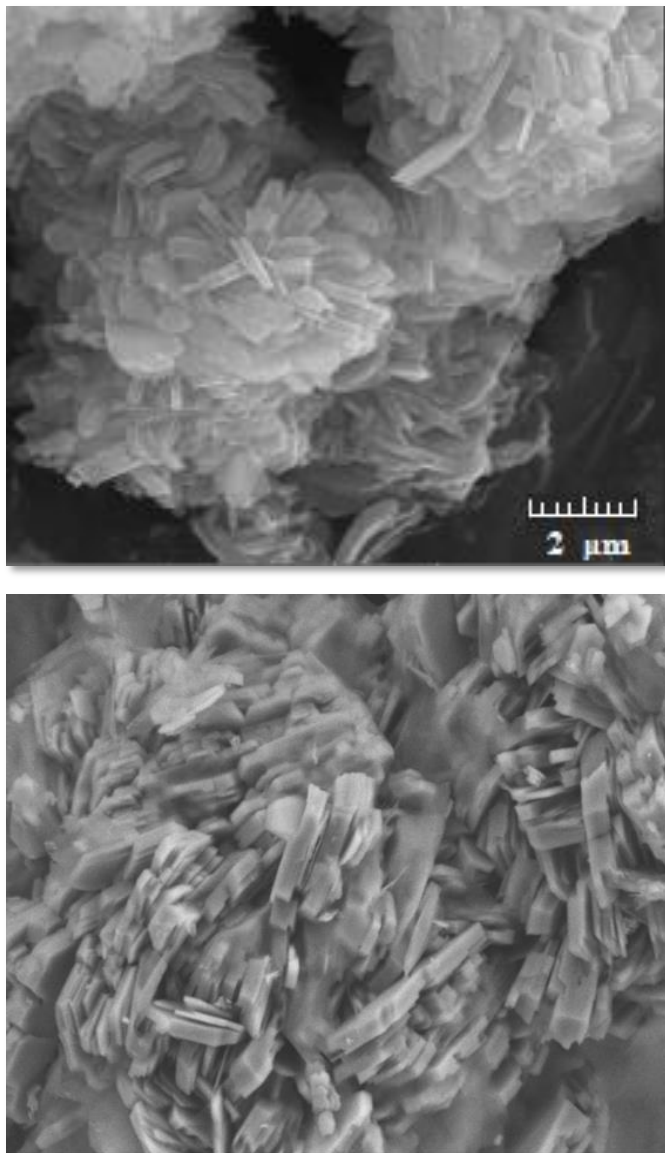


Рис. 2. Слева - СЭМ образца трубчатой, справа - пластинчатой морфологии

Средний размер полученных частиц составляет 80-300 нм, при температуре ниже 200° образуется аморфное соединение. Также, по микрофотографиям (рис.1), полученным методом СЭМ, было отмечено, что сферы располагаются на поверхности других частиц неопределенной морфологии, в связи с этим было проведено дополнительное исследование - продольный разрез методом фокусированного ионного пучка. Таким образом, была выявлена губчатая морфология данных частиц.

Повышение температуры синтеза до 350° ведет к образованию алюмосиликатов трубчатой и пластинчатой морфологии, что показано на рис. 2, примерные размеры: длина 600-2400 нм, внешний диаметр 150-500 нм. Проведено сравнение с природным каолинитом, положение характеристических пиков отражения и параметры элементарной ячейки синтезированного образца показывает их предельную схожесть. При синтезе выше данного значения температур образуются примеси.

По итогам измерения, удельная поверхность образцов с нанотрубчатой морфологией составляет 21 м²/г, что схоже с соответствующими значениями для природных нанотубулярных образцов - 40 м²/г. Удельная поверхность образцов со сферической морфологией составила 450-470 м²/г. Сорбционная емкость синтетического нанотрубчатого образца несколько ниже (25 мг/г), чем у природного минерала (40 мг/г). При этом сорбционная способность образцов со сферической морфологией в четыре раза превышает таковую для образцов с трубчатой морфологией (как природных, так и синтетических образцов), и находится на уровне значений, характерных для активированного угля. Вероятно, данный факт может быть объяснен включениями губчатой структуры. Полученные результаты открывают широкие перспективы получения новых материалов с улучшенными свойствами путем направленного гидротермального синтеза заданной морфологии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90089

ИНДИКАТОРНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ СТРАТИГРАФИЧЕСКИХ ПОСТРОЕНИЯХ ДЛЯ МЕЗОЗОЙСКО-КАЙНОЗОЙСКИХ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЮЖНОГО ПРИМОРЬЯ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

А.В. Можеровский¹

При изучении мезозойско-кайнозойских отложений дальневосточных морей и прилегающих территорий была предложена схема минералообразования основанная на развитых в них ассоциациях аутигенных минералов. Было выделено три минералогических «этажа» – слюда-хлоритовый (нижнемеловое и более древнее время), корренситовый (олигоцен-нижний мел) и смектитовый (от олигоцена и до настоящего времени). Наиболее интересными для стратиграфических построений являются два трансформационных ряда высокоупорядоченных смешанослойных минералов – хлорит-смектит (корренсит и корренситоподобные разности) и слюда-смектит (ректорит и ректоритоподобные разности). Особенностью этих трансформационных рядов является появление и исчезновение в промежутке времени от раннего мела до олигоцена для корренсита и корренситоподобных минералов, и от раннего мела (высокоупорядоченные) до настоящего времени (низкоупорядоченные) для слюда-смектит смешанослойных образований в зависимости от обстановок осадконакопления при формировании мезозойско-кайнозойских пород южной части Дальнего Востока. Меловые вулканогенно-осадочные породы данного района представлены уссурийской, липовецкой, галенковской (никанская серия, нижний мел), сучанской (нижний мел) и коркинской (нижний-верхний мел) свитами. Палеогеновые породы представлены вулканогенными и вулканогенно-осадочными разностями слагающими назимовскую, клерковскую, зайсановскую, угловскую, надеждинскую, устьдавыдовскую, краскинскую, и хасанскую свиты. Слоистые силикаты, найденные в цементе пород этих свит, представлены обоими трансформационными рядами. Переход от корренситоподобных образований (олигоцен) до хлорита в смеси с корренситом (нижний мел) с эпизодическими ассоциациями других аутигенных минералов (слюда, ректорит и

¹ ТОИ ДВО РАН, E-mail, manatoly@poi.dvo.ru

ректоритоподобные разности, каолинит и цеолиты) может определять условия среды и фациальные обстановки осадконакопления, а минеральные ассоциации – являться реперными (опорными) вехами при стратиграфических построениях, что позволит более детально охарактеризовать отложения Юга Дальнего Востока.

ОЦЕНКА ПИТАЮЩИХ ПРОВИНЦИЙ ПЕСЧАНИКОВ ПО СОСТАВУ И СОДЕРЖАНИЮ ГЛИНИСТОЙ ФРАКЦИИ ЮРСКИХ И МЕЛОВЫХ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

М.В. Шалдыбин¹

Породы коллекторы Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна представлены обломочными породами: песчаниками и алевролитами нефтегазоносность которых колеблется в возрастном диапазоне от нижней юры до верхнего мела, а по глубине от 3500 до 2000 метров (рис 1). Исследование содержания глинистой фракции проводилось методом рентгеновской дифрактометрии.

Изучался керн песчаных пород-коллекторов по разрезам двух параметрических скважин: юго-восточной окраины бассейна (Томская область) и центральной части Широного Приобья в котором пересекались пласты групп А, Б и Ю, сверху вниз. В них были взяты образцы для комплексного изучения: минеральный состав, гранулометрический состав, содержание глинистой фракции, петрофизические свойства (пористость и проницаемость).

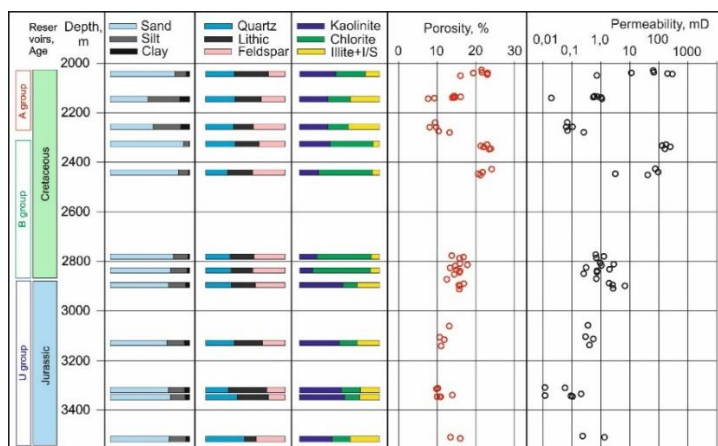


Рис. 1. Сводный разрез по породам-коллекторам групп А, Б, и Ю разреза скважины Широного Приобья.

¹ ТомскНИПИнефть, Томск, ShaldybinMV@tomsknpi.ru

Пласты всех групп имеют сходный полимиктовый состав (кварц, полевые шпаты, обломки пород) с преобладанием песчаной фракции (разной зернистости), однако песчаники находят разное содержание глинистой компоненты. Ее валовый состав может колебаться от 0% до 15 % (при средней величине 5-8%). При этом для пород группы Ю (юрский возраст) четко выделяется специализация с преобладанием каолинита, происхождение которого связано с развитием вторичных процессов, пелитизации и эпигенетическими преобразованиями полевых шпатов. Содержание каолинита значительно преобладает над иллитовой и хлоритовой компонентами и может достигать до 4-5 % от общего объема пород (Рис. 2).

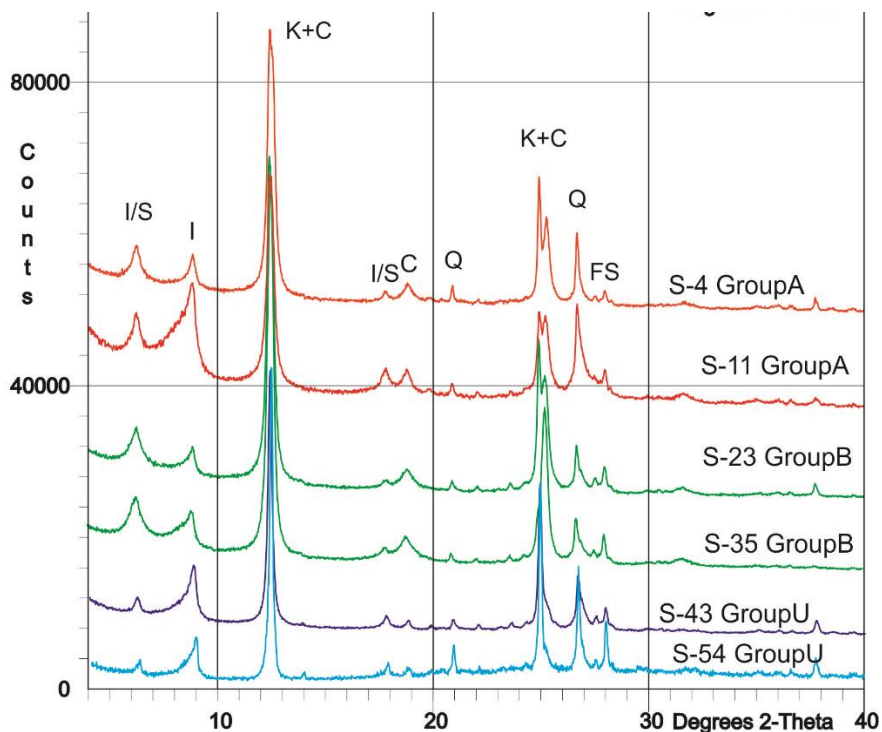


Рис. 2. Рентгеновские спектры для образцов глинистой фракции. Условные обозначения: Q – кварц; FS – полевой шпат; I/S – иллит/смектит; I – иллит; K – каолинит; C – хлорит; S (4, 11, 23, 35, 43, 54) – номера образцов.

В свою очередь в пластах группы Б (нижний мел) несмотря на то, что преобладают мелкозернистые песчаники, а также присутствует значительная доля алевроитовой компоненты, содержание глинистой фракции находит лишь первые проценты (1-3%). Часто она вообще отсутствует, при этом минералогически глинистая фракция представлена в основном хлоритом доля которого более 50-60%, а может превышать 80 %. Пласты коллекторы группы А находят содержание глинистой фракции 2-5 %, имеют примерно равные, но преобладающие доли каолинита и хлорита, при значительной доли иллита (Рис. 1), предположительно первично-осадочного происхождения.

Предполагается, что пласты группы Ю формировались при малой скорости седиментации с преобладанием прибрежных, континентальных и субаэральных обстановок во время обширных невысоких пенепленов, которые поставляли песчаный материал разных пород, преимущественно осадочного и средне-кислого (гранитного) состава, в то время, как пласты группы Б и частично группы А накапливались быстро за счет разрушения вулканогенных средне-основных (андезито-базальтовой специализации) пород. Об этом свидетельствует значительная доля хлорита, а местами и цеолитов.

МИКРОМОРФОЛОГИЯ КАОЛИНИТА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ГЛИН ПАУЖЕТСКО-КАМБАЛЬНО-КОШЕЛЕВСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНОГО РАЙОНА (ЮЖНАЯ КАМЧАТКА)

М.С. Чернов¹, В.В. Крупская^{1,2}, Р.А. Кузнецов¹, В.Н. Соколов¹

Настоящая работа является результатом обобщения многолетних детальных исследований авторов по изучению состава, строения и свойств гидротермальных глин (более чем 150 образцов), отобранных из шурфов и скважин на 15 ключевых участках термальных полей Паужетско-Камбально-Кошелевского геотермального района Южной Камчатки. Доклад посвящен особенностям состава и строения каолинита в гидротермальных глинах на термальных полях рассматриваемого района. Литологическое описание, химико-минеральный состав, строение, особенности микростроения и некоторые свойства разрезов гидротермальных глин опубликованы авторами в ряде более ранних работ (Рычагов и др., 2012; Фролова и др., 2016; Чернов и др., 2016; Фролова и др., 2017). В данном докладе рассматривается только каолинитовые глины, их состав и микроморфологические особенности выделений каолинита.

Полевые методы включали проходку шурфов и скважин колонкового бурения, послойное опробование гидротермальных глин для дальнейшего исследования их состава, макро-, микро-, наностроения и свойств в лабораторных условиях. Показатели влажности и плотности грунтов в естественном залегании определялись в полевых условиях.

Минеральный состав глин изучался методом рентгеновской дифрактометрии при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku ULTIMA-IV (Cu-K α детектор D/Tex-Ultra, область сканирования 3-65° 2 θ). В качестве образцов использовались неориентированные препараты. Количественный минеральный анализ проводился методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMRN. Микро- и наностроение образцов изучалось с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) LEO 1450VP оснащенным микрозондовым анализатором INCA 300. Образцы изучались при естественной влажности, для их высушивания применялась методика вакуумной морозной сушки. Гранулометрический

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

² ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

состав определялся методом пипеточного анализа и с помощью лазерного анализатора HORIBA SZ-100. Предварительная диспергация образцов проводилась методом растирания в присутствии пирофосфата натрия. Изучение свойств образцов выполнялись по стандартным методикам (Лабораторные работы..., 2017).

Как было показано ранее (Рычагов и др., 2012) в толще гидротермальных глин термальных полей каолинит преобладает в верхней части разреза и приурочен к зоне сернокислотного выщелачивания (до глубины 0,3-1,0 м). Причем, в более глубоких горизонтах (зоне углекислотного выщелачивания), часто каолинит присутствует, но в меньших количествах, преобладающими глинистыми минералами этих горизонтов являются смектиты, хлорит и различные смешанослойные образования.

Проведенные исследования показали, что в рассмотренном районе формируется каолинит, который в зависимости от условий его формирования в значительной степени различается по следующим параметрам: размер частиц и агрегатов, их форма, степень окристаллизованности, дефектность структуры каолинита.

Наиболее совершенный хорошо окристаллизованный и крупнокристаллический каолинит (рис. 1 а-б) формируется в центральной части Верхне-Кошелевской термоаномалии, что является следствием длительных стабильных условий преобразования вулканогенных пород кислым флюидом в пределах термального поля.

В приповерхностных горизонтах гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии часто формируется каолинит, отличающийся высокой дефектностью структуры, плохой окристаллизованностью частиц и их высокой дисперсностью, вплоть до формирования горизонтов с преобладанием природных минеральных наночастиц каолинита (рис. 1 в-г). Такие горизонты обладают довольно высокими гидрофильными свойствами и пластичностью, по сравнению с хорошо окристаллизованным каолинитом.

Для Паужетских термальных полей характерно присутствие каолинита совместно с минералами группы смектита на достаточно большую глубину (до 2,5-4,5 м), с преобладанием каолинита в верхней части разреза. Каолинит отличается средней степени

окристаллизованности со следами растворения по краям частиц и микроагрегатов (рис. 1 д-е).

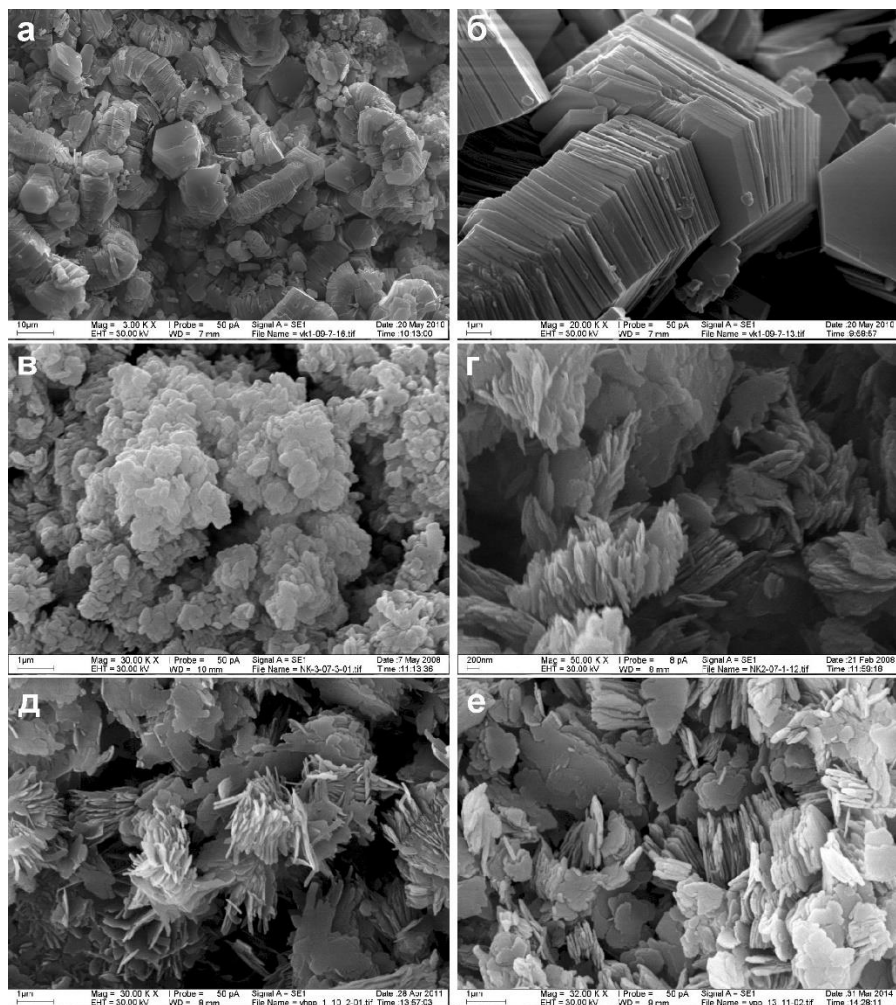


Рис. 1. Микроморфология каолинита в гидротермальных глинах термальных полей:
а-б – Верхне-Кошелевской термоаномалии, в-г – Нижне-Кошелевской термоаномалии, д – Верхне-Паужетского термального поля, е – Восточно-Паужетского термального поля.

Все это может говорить о периодической смене условий преобразования в районе термальных полей, изменении состава глубинного флюида, его температуры и интенсивности разгрузки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 17-05-01045а). Исследования проведены с использованием оборудования, приобретенного в рамках реализации Программы развития Московского университета.

Лабораторные работы по грунтоведению / Под ред. В.Т.Трофимова, В.А.Королёва. КДУ. Москва, 2017. 654 с.

Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований // Геохимия. 2012. № 4. С. 378-392.

Фролова Ю.В., Чернов М.С., Рычагов С.Н. К вопросу о преобразовании туфов в разрезе Верхне-Ваужетского термального поля (Южная Камчатка) // Материалы научной конференции, посвященной дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы". ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2016. С. 449-460.

Фролова Ю.В., Чернов М.С., Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Мосин А.М., Кузнецов Р.А. Преобразование андезитов в разрезе Восточно-Паужетского термального поля (Южная Камчатка) // Материалы XX региональной конференции "Вулканизм и связанные с ним процессы", посвященной дню вулканолога. ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2017. С. 223-226.

Чернов М.С., Соколов В.Н., Рычагов С.Н., Кузнецов Р.А., Алёшин А.Р. Строение гидротермальных глин Южной Камчатки: от макро- до наноуровня // Материалы научной конференции, посвященной дню вулканолога "Вулканизм и связанные с ним процессы". ИВиС ДВО РАН. Петропавловск-Камчатский, 2016. С. 460-466.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ГЛИНЫ ПАУЖЕТСКОГО И НИЖНЕ-КОШЕЛЕВСКОГО ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

О.В. Кравченко¹

Гидротермальные глины образуются в результате переработки (аргиллизации) первичных пород на термальных полях. Такие породы наиболее интенсивно аргиллизированы в приповерхностном горизонте. Глины на изученных объектах образованы при температуре до 98-100°C, поэтому характеризуются специфическим составом и строением.

Объектами исследования гидротермальных глин были геотермальные месторождения Южной Камчатки: Паужетское и Нижне-Кошелевское. На первом месторождении изучались глины Верхне-Паужетского и Восточно-Паужетского полей, на втором – Нижне-Кошелевской термоаномалии и района Верхне-Кошелевских паровых струй.

Полевое изучение объектов состояло в выборе участков с контрастными температурными и физико-химическими условиями для прохождения шурфов и скважин, детальном описании разрезов и послойном отборе проб гидротермальных глин через каждые 15-20 см.

Разрез толщи глин на Верхне-Паужетском термальном поле характеризуется классическим зональным строением (снизу вверх): зона углекислотного выщелачивания (монтмориллонит + монтмориллонит-смектит + хлорит-смектит + иллит-смектит + пирит + гематит + магнетит и др.); горизонт «синих глин» (пирит - от 15-20 до 35% и может достигать 90% на отдельных участках, относительно высокие содержания минералов кремнезема (опала, халцедона, кварца), отмечаются гетит и гидрогетит, ярозит, гематит и отдельные зерна некоторых др. минералов). "Синие глины" образованы на субаквальном (сульфидном) термодинамическом барьере и выделяются относительно высокими концентрациями Au, Ag, Hg, щелочных и редких элементов; верхний слой представлен ассоциацией каолинит + лимонит + смектит + сера + барит + Fe-Al-Mg-Ca-сульфаты и отвечает зоне сернокислотного выщелачивания (Рычагов и др., 2012).

Гидротермальные глины Восточно-Паужетского термального поля представляют слоистую толщу, выдержанную по простиранию и в

¹ ИВС ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, kovina86@mail.ru

разреze. Выделяется 4 основных горизонта (снизу вверх): аргиллизированные андезиты, разбитые прожилками кварц-карбонатного и железистого состава; сухие интенсивно пиритизированные глины с большим количеством полуразложeнных обломков андезитов и окремeненных фрагментов пород (каолинит + смектит); пластичные глины (преобладает хорошо окристаллизованный каолинит, присутствуют кварц, опал, пирит и реликтовые остатки полевых шпатов) и глинистые грунты зоны сернокислотного выщелачивания (каолинит, алунит-ярозит, содержит гетит и другие гидроокислы железа, пирит, кварц).

Для гидротермальных глин Нижне-Кошелевской термоаномалии характерно неоднородное строение, наличие мощных толщ пиритизированных и окварцованных монтмориллонитовых глин. Поверхностный горизонт глин мощностью ≥ 10 см является зоной механического и химического выветривания с интенсивным окислением пирита, магнетита и гематита. Основная по мощности нижележащая толща глин соответствует зоне углекислотного выщелачивания (ассоциация минералов монтмориллонит + хлорит-смектиты + иллит-смектиты + гематит), но с необычно высоким содержанием сульфидов железа (пирит и марказит) и минералов кремнезема. Слои, насыщенные минералами кремнезема (халцедон, тридимит, кристобалит и опал) в ассоциации с пиритом, выделяются как вблизи дневной поверхности, так и у основания толщи (Кравченко, Рычагов, 2017).

Разрез толщи глин в районе Верхне-Кошелевских паровых струй представлен в основном монтмориллонитовыми глинами, насыщенными пиритом. Серо-зеленые прожилки, также содержащие сульфиды железа, сложены хлорит-смектитами и, возможно, др. смешанослойными минералами, белые включения - опалом. Выше залегает горизонт относительно однородных глин тугопластичной до твердой консистенции. Преобладающим глинистым минералом является монтмориллонит, каолинит присутствует в подчиненном количестве. Пирит рассеян в основной массе, марказит образует редкие корочки. Глины зоны сернокислотного выщелачивания образуют горизонт малой мощности и сложены типичными для этой зоны минералами: каолинитом, сульфатами Ca, Mg, Fe и др. металлов; опалом и α -кварцем; присутствует самородная сера.

Гидротермальные глины Восточно-Паужетского термального поля отличаются от остальных образованием горизонта мощностью до 1,5 м мягкопластичной до скрытотекучей консистенции, являющимся физико-химическим барьером и тепловым экраном в данной структуре. Наличие кварц-карбонатных и железистых трещин и зон в основании толщи, связано с интенсивной разгрузкой глубинных щелочных, высокоминерализованных гидротермальных растворов. Интенсивно пиритизированный горизонт («синие глины») выделяется на Верхне-Паужетском, Нижне- и Верхне-Кошелевском термальных полях. На первом он четко прослеживается по площади и имеет мощность до 30 см, на двух других его мощность достигает 1.3-1.5 м и отмечается вертикальное смещение, происходящее вследствие активной подземной циркуляции водных потоков и парогазовой смеси с образованием крупных полостей и просядок, а также за счет проявления оползневых процессов на крутых склонах.

Кравченко О.В., Рычагов С.Н. Строение и литогенез толщи гидротермальных глин Нижне-Кошелевской геотермальной аномалии (Южная Камчатка). Литосфера. 2017. №2. с. 95-114

Рычагов С.Н., Соколов В.Н., Чернов М.С. Гидротермальные глины геотермальных полей Южной Камчатки: новый подход и результаты исследований. Геохимия. 2012. № 4, с. 378–392

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ Р. СИММИ (ЗАПОВЕДНИК «БОЛОНЬСКИЙ»)

**Г.В. Харитонов¹, М.В. Шалдыбин², А.В. Остроухов¹, З. Тюгайз,
В.О. Крутикова^{1,4}**

Заповедник «Болоньский» (Хабаровский край, Россия) – это особо охраняемые водно-болотные угодья международного значения. Его территория охватывает нижнюю часть бассейна р. Симми (малый приток р. Амур) и примыкающее побережье оз. Болонь. Для оценки экологического состояния природных территорий большое значение имеют исследования их эдафических компонентов, таких как речные донные отложения, и в первую очередь их минералогического состава. Цель работы – изучение особенностей минералогического состава и свойств донных отложений р. Симми.

Объект изучения – донные отложения р. Симми, основного притока оз. Болонь, связанного с Амуром протокой Сий. Бассейн реки расположен в северо-восточной части Среднеамурской низменности, преобладающие абсолютные высоты в нижнем течении реки – 22–26 м. Территория сильно обводнена и заболочена (почти 80% площади занято болотами и заболоченными лугами). Для нее характерно сочетание низкой поймы, межпойменных выположенных пространств и релок. Прирусловые валы и релки сложены глинистыми и песчаными отложениями, остальная часть низменности – плотными и водонепроницаемыми глинами (Аваряскин, 1970). Отбор проб проведен в конце мая 2018 г. в период аномально низкого уровня воды.

При отборе использовали стандартное оборудование и методики. Основные методы исследования – минералогический и гранулометрический анализы, растровая электронная микроскопия – дополнены стандартными физико-химическими методами. Для определения минералогического состава использован рентгеновский дифрактометр “RIGAKU ULTIMA IV” (Rigaku Corporation, Япония). Съемка рентгенограмм проведена в геометрии Брега – Брентано (Moore and Reynolds, 1997).

¹ ИВЭП ДВО РАН, Хабаровск, gkharitonova@mail.ru

² ТПУ, Томск, shaldybinmv@yandex.ru

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, zemfira53@yandex.ru

⁴ ИТуГ ДВО РАН, Хабаровск, nm32697@gmail.com

Как показал анализ, донные отложения р. Симми в нижнем течении представлены главным образом мелкоземом. Их гранулометрический состав характеризуется накоплением мелкого песка (50–250 мкм), что соответствует озерно-аллювиальному генезису отложений исследуемой территории.

На состав отложений приустьевой части р. Симми (протока Ерсуйн) определяющее влияние оказывает гидрологический режим оз. Болонь, колебания уровня которого соответствуют изменению уровня воды в р. Амур. При низких уровнях воды в Амуре через протоку Ерсуйн происходит вынос накопленных осадков из озеровидного расширения р. Симми (оз. Киттасин). Периодические паводки на Амуре вызывают резкое повышение уровня оз. Болонь, в результате чего скорость р. Симми падает вплоть до полной остановки, иногда с обратным течением. В период затопления в донных отложениях происходит дополнительная аккумуляция взвешенных наносов (размер частиц < 100 мкм), в результате чего их содержание может достигать более 90%.

Изменение размеров основной фракции отложений в протоке Ерсуйн и увеличение содержания глинистой группы минералов (с 9 до 21 %) приводит к существенному росту (практически на порядок) их удельной поверхности – с 4 до 36 м²/г. Однако такая важная характеристика поверхности твердой фазы, как смачиваемость, практически не меняется (контактный угол смачивания ~70°). Отметим, что содержание органического вещества в отложениях Симми не высокое – 0.1–0.9%.

Согласно данным минералогического анализа, состав тонкодисперсной части отложений р. Симми, как и р. Амур соответствует петрографо-минералогическому разряду экосистем суши иллит-сметитового состава (Градусов и Чижилова, 1977; Чижилова и др., 2011). Но в составе глинистой группы минералов донных отложений в целом преобладают иллит-мусковиты, которые по сравнению с другими слоистыми минералами характеризуются наибольшим зарядом слоя. Последнее может способствовать образованию агрегированных прочно связанных структур (Урьев, 1999). Действительно, в отличие от остальных образцов плотные вязкие отложения протоки Ерсуйн (с аномально высоким содержанием частиц <100 мкм) проявляют свойства связанодисперсной (агрегированной) системы уже при их отборе. После высыхания твердость (прочность) образца резко возрастает. Согласно

данным электронной микроскопии, в результате контактного взаимодействия илистых частиц происходит образование прочных плотноупакованных микроагрегатов. Плотность твердой фазы отложений при этом возрастает с 2,77 до 2,86 г/см³.

Таким образом, состав тонкодисперсной части отложений р. Симми, как и р. Амур соответствует петрографо-минералогическому разряду экосистем суши иллит-сметитового. В составе глинистых минералов донных отложений в целом преобладают иллит-мусковиты. Их аккумуляция, коагуляция и осаждение на приустьевом участке р. Симми (протока Ерсун) при низком содержании органического вещества приводит к образованию объемно-агрегированных плотных и вязких отложений.

Аварякин Л.П. Рельеф. Вопросы географии Приамурья. Нижнее Приамурье. Природа. Хабаровск, 1970. с. 34-50.

Градусов Б.П., Чижилова Н.П. Факторы и география глинистых минералов речного стока. Докл. АН СССР. 1977. Т. 234. № 2. с. 425-428.

Урьев Н.Б. Структурированные дисперсные системы. Сорос. обществ. журн. 1998. № 6, с. 42-47.

Чижилова Н.П., Сиротский С.Е., Харитонов Г.В., Манучаров А. С., Ко-новалова Н.С., Уткина Е.В. Минералогический и химический состав тонкодисперсной части донных отложений р. Амур. Почвоведение. 2011. № 7, с. 848-860.

Moore D.M., Reynolds Jr., R.C. X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford. 1997. 378 p.

ПАРАГЕНЕЗ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ЦЕОЛИТОВ И АГАТОВ В МЕТАВУЛКАНИТАХ ЦЕОЛИТОВОЙ ФАЦИИ

Э.М. Спиридонов¹

Нередко считается, что бентонитовые глины – агрегаты смектитов, замесившие вулканические стёкла, являются продуктами подводно-морского выветривания – гальмиролиза (Земятченский, 1935; Милло, 1968; Брынкин, Конкин, 1981; Карякин и др., 1985). Геологические соотношения этому противоречат:

1. На крупном месторождении бентонитовых глин у г. Кырджали (Родопы, Болгария) толща этих глин пересечена мощными дайками андезитов, что механически невозможно, если принять син-диагенетическую природу бентонитов. Сами андезиты превращены в метаандезиты с селадонитом и содержат множество миндалинов агатов. Сумма фактов свидетельствует о том, что весь ансамбль – бентонитовые глины, перекрывающие их туфы риолитов, превращённые в гигантские скопления цеолита – клиноптилолита, метаандезиты с агатами, - продукты единого регионального процесса низкоградного метаморфизма (НГМ) погружения в условиях низкотемпературной субфации цеолитовой фации (ЦФ) (Spiridonov, 1998; Спиридонов и др., 2014; Spiridonov et al., 2019).

2. Знаменитое месторождение агатов Сарытох (Иджеван) в Армении вплотную соседствует с участками с обильной бентонитовой минерализацией среди туфов и агломератов андезитов (Ратеев и др., 1973; Настасиенко, 1979; Киевленко, Сенкевич, 1983). Агаты Иджевана часто оторочены цеолитами – гейландитом. Безусловно, бентонитовые глины и агаты в миндалинах и жилах среди вулканитов - образования эпигенетичные, производные НГМ в условиях среднетемпературной субфации ЦФ. Сходная ситуация описана в работе (Harder, 1994). Разрыв между формированием свежих вулканитов и метавулканитов с агатами составляет не менее 5-6 млн. лет (Спиридонов и др., 2014). Фации метаморфизма установлены по минеральным ассоциациям (Coombs et al., 1959; Миясиро, 1976; Liou et al., 1987; Low Grade..., 1999).

На Карадаге в Горном Крыму и на северном Тимане рядом сосуществуют месторождения агатов и цеолитов, на Карадаге – это

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, Россия, ernstspiridon@gmail.com

знаменитые трассы – пуццоланы (Муратов, 1934), используя которые изготавливают бетон, устойчивый в морской воде. Крымские трассы – существенно цеолитовые – морденитовые породы (Щитовкин и др., 1975), продукты регионального НГМ позднеюрского возраста в условиях низкоТ субфации ЦФ (Спиридонов, 2018), переработавшего среднеюрские риолиты. Тиманские агаты и цеолитовая минерализация моложе исходных вулканитов более чем на 130 млн. лет (Осташенко, 1988). Платобазальты – траппы Декана (Индия) и Восточно-Сибирской платформы, захваченные НГМ в условиях ЦФ, содержат знаменитые месторождения цеолитов, апофиллита, окенита, кавансита (Ottens, 2003...). В ряде участков и Декана, и Восточно-Сибирской платформы цеолитов немного, зато широко проявлена минерализация агатов и аметиста. Это достаточно обычный антагонизм цеолитов и агатов, поскольку цеолиты возникают при весьма низкой $f \text{ CO}_2$ (Thompson, 1971; Ivanov, Gurevich, 1975; Low Grade..., 1999), а халцедон (агаты), кварц и аметист – при повышенной фугитивности углекислого газа.

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

Брънкин К., Конкин Г. О клиноптилолитоносных породах района села Мост Кырджалийского округа (БНР) // Строительные материалы и силикатная промышленность. София: 1981. Т. 22. № 10. С. 19-21 (на болгар).

Земятченский П.А. Глины СССР. Общая часть. М.: 1935. 359 с.

Карякин А.Е., Строна П.Л., Шаронов В.Н. Промышленные типы месторождений неметаллических полезных ископаемых. Л.: Недра. 1985. 284 с.

Киевленко Е.Я., Сенкевич В.В. Геология месторождений поделочных камней. М.: Недра. 1983. 272 с.

Милло Ж. Геология глин. Л.: Недра. 1968. 358 с.

Миясиро А. Метаморфизм и метаморфические пояса. М.: Мир. 1976. 536 с.

Муратов М.В. Цементные материалы Крыма // Минеральное сырьё. 1934. № 8. С. 24-31.

Настасиенко Е.В. Формационные типы месторождений агата, перспективы их нахождения на территории СССР // Тр. ВСЕГЕИ. 1979. Т. 283. С. 112-132.

Осташенко Б.А. Эндогенные минеральные комплексы северного Тимана. Л.: Наука, 1988. 187 с.

Ратеев М.А., Градусов Б.П., Ильинская М.Н. Гидротермальная аргиллизация верхнесантонских вулканогенных пород и её роль в формировании бентонитов

Сарыгюха (Армянская ССР) // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. N 12.

Спиридонов Э.М. Метаморфические образования киммерид Горного Крыма // Проблемы тектоники и геодинамики земной коры и мантии. М.: Геос. 2018. Т. II. С. 223-227.

Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Янакиева Д., Фролова Ю.В., Семиколенных Е.С. Агаты в метавулканитах (геологические обстановки, параметры и время превращения вулканитов в мандельштейны с агатами) // Спецвыпуск Вестника РФФИ. МОЛНЕТ. 2014. 66 с.

Шитовкин Н.Г., Михайлов А.С., Супрычев В.А. Юрские морденитовые породы вулканической группы Карадага (Крым) // Докл. АН СССР. 1975. Т. 222. С. 189-192.

Coombs D.S., Ellis A.D., Fyfe W.S., Taylor A.M. The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1959. Vol. 17. P. 3-107.

Harder H. Achat als nebenproduct der tonmineralbildung // *Zeitschr. Deutsch. Gemmol. Ges.* 1994. Bd. 43. S. 19-37.

Ivanov I.P., Gurevich L. Experimental study of T -X_{CO2} boundaries of metamorphic zeolite facies // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1975. Vol. 53. P. 55-60.

Liou J.G., Maruyama S., Cho M. Very low-grade metamorphism of volcanic and volcanoclastic rocks - mineral assemblages and mineral facies. In: Frey M. (ed.) - *Low temperature metamorphism*. Glasgow: Blakie. 1987. P. 59-113.

Low Grade Metamorphism. Frey M. and Robinson D. (eds.). Oxford: Blackwell Science. 1999. 313 p.

Ottens B. Minerals of the Deccan Trapps, India // *Mineral. Record*. 2003. Vol. 34. P. 1-82.

Spiridonov E.M. Gemstone deposits of the former Soviet Union // *J. Gemmol.* 1998. Vol. 26. № 2. P. 111-125.

Spiridonov E., Ladygin V., Frolova Yu., Lavrov O., Putintseva E., Semikolennykh E., Sokolov V., Chernov M. Agates in the low-grade metamorphic volcanic rocks: "bearing", "existence", "extinction" // *Euroclay-2019. IV Intern. Conf. Paris: Sorbonne Université*. 2019. P. 563.

Thompson A.B. P_{CO2} in low-grade metamorphism; zeolite, carbonate, clay minerals, prehnite relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂-H₂O // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1971. Vol. 33. P. 145-161.

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПОРОД-КОЛЛЕКТОРОВ

О.Г. Михалкина¹, Е.О. Семенов, Д.А. Пушкарева

Образцы кернового материала пород-коллекторов имеют полиминеральный состав, содержащие породообразующие и глинистые минералы в различных соотношениях. Глинистые минералы представляют собой тонкодисперсную (размер частиц менее 0.01 мм), высокопористую систему с чрезвычайно развитой удельной поверхностью, имеют различное строение кристаллической решетки, следовательно, обладают различными свойствами. Поэтому не только содержание глинистых минералов, но и состав глинистого цемента определяют различные физико-химические свойства пород. Даже небольшое количество глинистых минералов в коллекторах оказывает значительное влияние на гидрофильность, водопроницаемость, набухание пород и обуславливает фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС). Поэтому информация о глинистости пород-коллекторов необходима для: выбора петрофизических уравнений и их констант при геологической интерпретации результатов ГИС на стадиях подсчета запасов и проектирования разработки месторождений; прогноза поведения коллекторов нефти и газа в прискважинной зоне при вскрытии разреза бурением; прогноза поведения коллекторов нефти и газа при заводнении их пресной водой и др.

При исследовании кернового материала пород коллекторов методом рентгеновской дифракции применяется комплексный подход: определение полного минералогического состава пород по методу Ритвельда (с учетом суммарного содержания каолинита и хлорита, а также суммарного содержания иллитов, истинных слюд и слюд с дефицитом межслоевых катионов, смектитов и смешанослойных минералов) и детальная диагностика глинистых минералов по ориентированным препаратам с размером частиц менее 0.01 мм. Выделение фракции с размером частиц менее 0.01 мм обусловлено необходимостью определения общей глинистости пород. Во фракцию <0.01 мм попадают все глинистые минералы, содержащиеся в породе, а также частицы породообразующих минералов, которые не оказывают

¹ Газпром ВНИИГАЗ, Московская обл., O_Mikhalkina@vniigaz.gazprom.ru

влияния на диагностику глинистых минералов, при этом несут дополнительную информацию о дисперсности минералов. Диагностика глинистых минералов осуществляется при совместной интерпретации дифрактограмм воздушно-сухого, насыщенного глицерином/этиленгликолем и термически обработанного препарата. В зависимости от интегральных и абсолютных интенсивностей дифракционных максимумов глинистых минералов в ориентированном препарате устанавливается их соотношение во фракции с размером частиц менее 0.01 мм. Содержание глинистых минералов в породе рассчитывается с использованием результатов общего минерального состава образца в порошковой пробе и соотношения глинистых минералов во фракциях частиц с размером менее 0.01 мм.

Установив суммарное содержание глинистых минералов в породе, а также содержание каждой группы глинистых минералов строятся зависимости ФЕС пород от содержания и состава глинистых минералов, которые необходимо использовать при оценке коллекторских свойств пород по комплексу ГИС, при гидродинамическом моделировании и др.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОРОДАХ ВЕРХНЕДЕВОНСКИХ НЕФТЕМАТЕРИНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

**Э.А. Вторушина¹, М.Н. Вторушин, М.С. Низамеев,
Е.М. Мотошин**

Минеральные компоненты породы в ходе диа- и катагенеза активно участвуют в преобразовании органического вещества, которое, со своей стороны, также влияет на изменение минерального состава отложений. Поэтому для понимания процессов формирования нефтематеринских залежей и генерации ими углеводородов необходим комплексный подход, включающий как исследование органического вещества, так и минералогического состава вмещающих пород. При изучении минеральной составляющей отложений большое значение имеет выделение и анализ глинистой фракции, поскольку глинистые минералы участвуют во многих процессах, приводящих к образованию нефти и формированию ее залежей (Дриц и Косовская, 1990; Клубова, 1973).

Цель настоящей работы – изучение изменения минералогического состава пород, включая соотношение глинистых минералов, в разрезе скважины верхнедевонских нефтематеринских отложений.

Определение минерального состава пород проводили методом рентгеновской дифракции. Для оценки соотношения глинистых минералов во фракции менее 0.01 мм готовили ориентированные препараты (воздушно-сухой, насыщенный глицерином и термически обработанный).

Основными породообразующими минералами в разрезе исследуемой скважиной являются доломит, кальцит, кварц и глинистые минералы; второстепенными – пирит, полевые шпаты, гипс, галит.

Отмечается положительная корреляция по разрезу между содержанием доломита и количеством свободных углеводородов. Нефтенасыщенные интервалы, выделенные по данным пиролиза, четко соответствуют прослоям доломитов, что позволяет сделать вывод об аккумуляции нефтяных углеводородов в поровом пространстве доломитов. Данное предположение подтверждается анализом шлифов и результатами растровой электронной микроскопии, согласно которым в

¹ НАЦ РН им. В.И. Шпилемана, г. Ханты-Мансийск, VtorushinaEA@nacrn.hmao.ru

доломите присутствуют межзеренные и внутрiformенные поры, заполненные битумоидом.

Глинистая фракция пород в разрезе изученной скважины представлена смешанослойными минералами (ССМ), иллитами и каолинитом. Для интервалов пород, сложенными преимущественно доломитами, характерны следовые количества глинистых минералов. Наибольшее содержание глинистых минералов (20-50 %) соответствует прослоям карбонатизированных глинисто-кремнистых сланцев, прослоям с повышенным содержанием пирита и прослоям с повышенным содержанием полевых шпатов. В прослоях известняков и доломитистых известняков содержание глинистых минералов варьирует в диапазоне от 7 до 20 %.

В глинистой фракции пород из прослоев карбонатизированных глинисто-кремнистых сланцев соотношение ССМ к иллитами колеблется от 1:1 до 3:1 (рис. 1-2). В прослоях с повышенным содержанием пирита (рис. 1-1) и прослоях с повышенным содержанием полевых шпатов (рис. 1-3) доля ССМ превышает количество иллитов в 2,5-5 раз, в единичных образцах – более, чем в 10 раз. В прослоях известняков в глинистой фракции отмечается преобладание доли ССМ над иллитами (в среднем в 2,2 раза). Содержание каолинита по всему разрезу изменяется от 0 до 5%, независимо от глубины и общей суммы глинистых минералов.

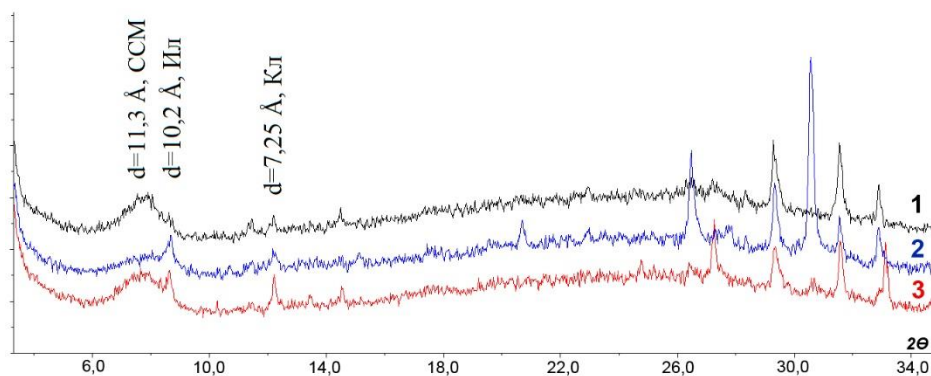


Рис. 1. Диффрактограммы воздушно-сухих ориентированных препаратов (1 – прослой с повышенным содержанием пирита, 2 – прослой карбонатизированных глинисто-

кремнистых сланцев, 3 – прослой с повышенным содержанием калиевых полевых шпатов)

По всему разрезу отмечается положительная корреляция между содержанием иллитов и общего органического углерода, что может указывать на связь процесса превращения смектитов через смешанослойные образования в иллиты (Бровков и Забияка, 1965; Котельников и Зинчук, 2010) с преобразованием органического вещества и формированием нефти и газа (Дриц и Косовская, 1990; Клубова, 1973).

Правильность количественного определения глинистых минералов методом рентгеновской дифракции косвенно подтверждена сравнением с результатами рентгенофлуоресцентного анализа (коэффициенты корреляции между массовой долей глинистых минералов и количеством Al_2O_3 и K_2O составили 0,93 и 0,82, соответственно).

Бровков Г.Н., Забияка И.Д. Об особенностях состава глинистых пород среднего палеозоя Тувы // Глины и глинистые минералы Сибири – Москва: Наука, 1965. – с. 111-121.

Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – Москва: Наука, 1990. – 214 с.

Клубова Т.Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. – Москва: Наука, 1990. – 214 с.

Котельников Д.Д., Зинчук Н.Н. Накопление и преобразование глинистых минералов в осадочном чехле земной коры. Статья 2. Аридный литогенез // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2010. – №4. – С. 15-22.

**ЭТАПЫ, МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ
МИНЕРАЛОВ ПРИ ИНЖЕНЕРНО-ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ
ЛЕССОВЫХ И ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (МОНГОЛО-СИБИРСКИЙ
РЕГИОН И СОПРЕДЕЛЬНЫЕ ТЕРРИТОРИИ)**

Т.Г. Рященко¹, Н.Н. Ухова¹, М.Н. Рубцова¹

Исторически так сложилось, что изучением глинистых минералов занимались литологи, однако при инженерно-геологических исследованиях лессовых и глинистых отложений (согласно стандартной классификации – это природные дисперсные грунты без жестких структурных связей) долгое время эти вопросы не решались. Тем не менее, было известно, что состав глинистых минералов (группы смектита, каолинита, хлорита, слюд и смешанослойных) непосредственно влияет на проявление различных свойств этих грунтов. Развитие генетического принципа в грунтоведении (первый раздел науки «инженерная геология») определило необходимость включения этой задачи в комплекс аналитических исследований. На кафедре «инженерная геология и грунтоведение» геологического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова еще в начале 50-х годов прошлого века появился просвечивающий электронный микроскоп, где под руководством Г.Г. Ильинской студенты могли изучать морфологические особенности глинистых минералов.

В первых публикациях по инженерной геологии Восточной Сибири (Молодых, 1958; Солоненко, 1960;) отсутствуют какие-либо сведения о составе глинистых минералов в лессовидных суглинках и глинах четвертичного возраста. В комплекс инженерно-геологических исследований лессовых грунтов, которые проводились под руководством Г.Б. Пальшина (1959–1975 гг.), впервые были включены разделы по определению состава глинистых минералов и их влияния на просадочность лессовых толщ юго-западной части Иркутского амфитеатра (Рященко, Пальшин, 1968). В указанный период применялись методы окрашивания, ориентированных агрегатов, метод капли, термический анализ, фотометод, которые в настоящее время не используются.

¹ ИЗК СО РАН, Иркутск, ryashenk@crust.irk.ru

Следующий этап (1975–2000 гг.) ознаменовался разработкой новых методических подходов. В 1977 г. были опубликованы «Методические рекомендации по определению физико-химических свойств почв и грунтов при инженерно-геологических и почвенно-мелиоративных изысканиях под ред. Л.И. Кульчицкого. В дальнейшем эти рекомендации получили наименование «Метод Л.И. Кульчицкого» (Лабораторные работы ..., 2017), с помощью которого в грунтоведческой группе лаборатории инженерной геологии и геоэкологии ИЗК СО РАН разработан «Экспресс-метод» по определению состава глинистых минералов фракции <0.001 мм (Рященко, Данилова, 1985;). Проводился рентгеноструктурный анализ (РСА) фракции; в пробах-дубликатах выполнялись измерения емкости катионного обмена (ЕКО мг-экв) путем определения оптической плотности исходного раствора красителя метиленового голубого и суспензии с глинистыми частицами, затем по специальной формуле рассчитывалась ЕКО. В процессе исследований выделились две группировки образцов: глины мелового возраста (г. Сайншанд, Монголия), фракции которых содержали до 90 % смектита, их емкость катионного обмена составляла 58–82 мг-экв на 100 г вещества; супесчано-суглинистый заполнитель крупнообломочных четвертичных отложений из района Билибино на северо-востоке Сибири, фракции которых содержали только слюдистые минералы, их емкость обмена находилась в пределах 6–19 мг-экв. Составлена специальная таблица (более 500 образцов) с данными ЕКО и РСА, которыми можно пользоваться для качественного определения состава глинистых минералов исследуемой фракции. В этот же период произошел переход к рентгеноструктурному анализу (РСА) – составляются дифрактограммы и выполняется их расшифровка в Центре коллективного пользования Института земной земной коры СО РАН. Например, в образце 11–34 м (глина среднего плейстоцена – скв. 45-б, район озера Ханка, Приморье) основной компонент – смектит, 34–59,7 м (скв. 45-б, алевролит неогеновой толщи) основным компонентом является каолинит. Таким образом, обнаружено четкое изменение минеральной ассоциации при переходе от четвертичных глин к алевролитам неогеновой толщи.

В конце 80-х гг. прошлого века началась разработка программного комплекса для определения количественного содержания различных глинистых минералов – «Decompose» (фракция <0.001 мм). Первые результаты появились 1986 году в процессе инженерно-геологических

исследований дисперсных грунтов – лессовых (ls) и глинистых (gln) отложений (Сутурин и др., 1986).

Метод основан на процедуре решения задачи модифицированным симплекс-методом, который позволяет проводить расчеты по результатам химических анализов фракций при сохранении данных матрицы составов эталонных минералов. Программа оптимальных расчетов по чебышевскому критерию максимальной ошибки составлена О.А. Халиулиной по алгоритму И.К. Карпова (Сутурин и др. 1986). Перевод программного комплекса на персональный компьютер и доведение его до рабочего состояния выполнены сотрудником Института вулканологии и сейсмологии ДВО РАН Л.А. Козьминым.

В дальнейшем метод широко применялся при изучении лессовых отложений, распространенных на территории города Иркутска, а также лессово-глинистых толщ Прибайкалья, Забайкалья и Западной Монголии (Рященко, Ухова, 2008; Рященко, 2010; Рященко, Ухова, Щетников, Рыжов, 2012). Выполняются следующие операции: с помощью РСА выявляются группы образцов с определенным набором глинистых минералов; одновременно в образце выделяется фракция <0.001 мм и методом силикатного анализа определяется в ней содержание SiO_2 , Al_2O_3 , Fe общее ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$), MgO , CaO , Na_2O , K_2O , ппп (при пересчете на абсолютно сухую навеску образца). Программный комплекс позволяет рассчитать содержание различных по химическому составу модификаций глинистых минералов: среди смектитов их выделяется восемь (C_{1-8}), гидрослюд – пять (Г_{1-5}), хлоритов – 4 (X_{1-4}), каолинита – один (К); имеется матрица базисных (эталонных) составов минералов глинистой фракции. Расчеты ведутся в системе FAR; необходимо знать, какие минералы имеются в составе фракции (используются данные РСА) и для них выбираются данные эталонного химического состава (вектор А), затем вводится химический состав исследуемого объекта (вектор В). В решении присутствует содержание указанных минералов (%). Примеры таких решений можно посмотреть в монографиях: «Химический состав дисперсных грунтов: возможности и прогнозы (юг Восточной Сибири)» (Рященко, Ухова, 2008, с. 97–100); «Региональное грунтоведение (Восточная Сибирь)» (Рященко, 2010, с. 248–250).

Пример – образец 1416–2,2 м (dQ^{3-2} – ls); по данным РСА содержит смешанослойный минерал смектит-вермикулит, каолинит, имеются следы железистого хлорита и иллит-смектит, в незначительном

количестве отмечены кварц и полевой шпат. По расчетам имеем следующую минеральную ассоциацию: $K_{45} C_{39} [C_{514} C_{825}] Gc_3 X_{19}$ (цифрой указано содержание минерала). Полученный при расчетах результат является достаточно корректным – сумма минералов составляет 96 %.

В настоящее время при изучении новых объектов применяется метод порошковой дифракции, который объединяет качественный (фазовый) и полуколичественный анализы. Исследовано 22 образца донных песчано-глинистых отложений шельфа Охотского моря в районе острова Сахалин. Образцы отобраны через один метр в скв. 49 и 34 глубиной 30 м.

Съемка проводилась на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с радиусом гониометра – 250 мм. Фазовый состав проб расшифрован с помощью программы EVA (Diffrac PDF-2,2007), а также Американской картотеки ASTM PDF. Полуколичественное соотношение компонентов рассчитано по корундовым числам методом RIR (Рентгеновские методы ..., 1965; Hubbard, Snyder, 1988).

Для идентификации глинистых минералов проводилась подготовка ориентированного материала пробы (Рентгеновские методы ..., 1965). Съемка проведена на дифрактометре Дрон-3,0. Рентгенограммы идентифицированы с помощью программы поиска фаз.

Кратко о результатах по шельфу. В скв. 49 по литологическим признакам выделены три зоны: верхняя (0,0–4,0 м) – глинистые пески; средняя (4,0–21,0) – глины песчаные, пылеватые; нижняя (21,0–30,0) – глины. Содержание кварца, полевых шпатов и глинистой составляющей получены с приближением ± 5 %. Установлено, что с глубиной уменьшается содержание кварца за счет полевых шпатов и увеличивается количество глинистой фракции, в составе которой господствует иллит. Для верхней зоны характерен полиминеральный состав глинистой фазы, в нижней присутствует смектит, в верхней отмечен хлорит. Полученные данные о минеральном составе осадков шельфа показали, что 30-метровая толща характеризуется закономерными зональными изменениями.

В скв 34 исследовано 15 образцов. При сравнении обеих скважин выявлена тенденция к увеличению содержания глинистой фракции с глубиной, при этом массовая доля этой фазы в изученных разрезах практически одинакова (примерно 25 %). Для второго разреза характерно

преобладание гидрослюд и постоянное присутствие каолинита; появление смешанослойных минералов (иллит-сметтит и др.) отмечается в нижней зоне. В верхней и средней зонах хлорит присутствует в виде следов.

В конце наших рассуждений естественно возникает вопрос – какой метод следует рекомендовать? Видимо, следует остановиться на PCA и «Decompose», тем более, что они взаимно связаны и дополняют друг друга. Возможно применение «Экспресс-метода».

Лабораторные работы по грунтоведению: Учебное пособие / Под ред. В.Т. Трофимова и В.А. Королева. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: КДУ, Университетская книга, 2017. 654 с.

Молодых И.И. Лессовые породы южной части Ангара-Окинского междуречья. – Иркутск, 1958. 56 с.

Рентгеновские методы изучения и структуры глинистых минералов /под ред. Г.Брауна. – М.: Изд-во «Мир».1965. 599 с.

Рященко Т.Г. Региональное грунтоведение (Восточная Сибирь). – Иркутск: Институт земной коры СО РАН. 2010. 287 с.

Рященко Т.Г., Данилова Т.Ф. К методике прогноза физико-химической активности пород и минерального состава их глинистой фракции // Изменения геологической среды и их прогноз. – Новосибирск: Наука, СО, 1985. С. 36–46.

Рященко Т.Г., Пальшин Г.Б. Лессовые породы юго-западной части Иркутского амфитеатра //

Физико-механические свойства и вопросы формирования лессовых пород Сибири. – М: Наука, 1968. С. 24–33.

Рященко Т.Г., Ухова Н.Н. Химический состав дисперсных грунтов: возможности и прогнозы (Восточная Сибирь). – Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2008. 131 с..

Рященко Т.Г., Ухова Н.Н., Щетников А.А., Рыжов Ю.В. Глинистые минералы дисперсных грунтов Монголо-Сибирского региона (методы и прогнозы) // Отечественная геология. 2012. № 6. С. 56–65.

Солоненко В.П. Очерки по инженерной геологии Восточной Сибири. – Иркутск: Иркутское книжное изд-во, 1960. 88 с.

Сутурин А.Н., Сутурина Т.А., Рященко Т.Г. Программный комплекс количественной оценки содержания глинистых минералов и его роль в прогнозе инженерно-геологических свойств пород // Моделирование и прогнозирование геофизических процессов. – Новосибирск: Наука, СО, 1986. С. 72–89.

Hubbard C.R., Snuder R.I. RIR – Measurement and Use in Quantitative XRD // Powder Diffraction.1988.V.3. P. 74–77.

МАТЕРИАЛЫ
IV Российского собрания по глинам и глинистым
МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019

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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОЛЛЕКТОРСКИХ ЗОН ЭФФУЗИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛГО-УРАЛЬСКОЙ ПРОВИНЦИИ

Л.М. Ситдикова¹, В.Г. Изотов, Е.Ю. Сидорова, Н.М. Хасанова

Одним из важных, но слабоизученных объектов - потенциальных коллекторских зон являются толщи эффузивных пород, локализованные в осадочных образованиях Волго-Уральской НГП (Ситдикова и др., 1999). Эффузивный магматизм территории хорошо проявлен, связан с рифей-вендским рифтовым периодом развития и с палеозойским этапом заложения Камско-Кинельской системы прогибов. В петрографическом отношении магматизм представлен эффузивными породами основного-среднего состава (скв.279, Первомайская), относящихся к базальт-андезитовой формации, сложенных телами габбро-диабазов, стратифицированных, имеющих мощности от 10 до 100 метров. Породы габбро-диабазов сильно изменены и представлены: плагиоклазами (ряд андезин-лабрадор), пироксенами (диосид – пижонит), роговой обманкой. По разрезу скв.279 зафиксированы вариации интенсивности вторичных процессов. Выделяется два типа процессов хлоритизации пироксенов: хлорит высокожелезистый и хлорит маложелезистый с развитием выделений магнетита или скелетных кристаллов титаномагнетита. В целом изученные породы габбро-диабазов плотные, но на отдельных интервалах глубин в них повышенная трещиноватость, связанная с постмагматической эволюцией и процессами формирования зон деструкций (Ситдикова, 2005).

Проведенные исследования пород по скв.279 свидетельствуют, что характер трещиноватости пород существенно меняется, что подтверждается данными изучения характера и замеров ориентировки трещин, изучением вещественного состава пород и комплекса глинистых минералов. Нами выделены следующие системы трещин: вертикальные, наклонные, комбинированные, субгоризонтальные (Ситдикова и др., 2018). Вертикальные трещины - трещины растяжения, сформированные в ходе остывания магматического тела, развиты в породах с низкой тектонической проработкой, практически всегда заполнены глинистым и глинисто-карбонатным веществом. Наиболее распространенные

¹ КФУ, Казань, sitdikova8432@mail.ru

наклонные трещины характеризуются их малой раскрытостью, часто осложнены зеркалами и штриховкой скольжения, как следствие деформаций сжатия, декорированные хлоритом с тонкой вкрапленностью пирита, пирротина, что свидетельствует о восстановительном режиме мигрирующих флюидов. Согласно теории деформации трещины этого типа рассматриваются как трещины скольжения, формирующиеся в условиях сжатия. Однако при релаксационных процессах они раскрываются, что способствует миграции флюидов и выполнению трещин глинистым веществом и карбонатными минералами.

Широко представлены комбинации наклонных трещин скольжения (комбинированные системы), свидетельствующие о деформациях типа сплющивания, обусловленных последующей геомеханической нагрузкой пород. Развитие, разноориентированных трещин, в конечном счете, приводит к брекчированию габбро-диабазов и формированию интервалов с высокой степенью брекчированности. Именно с этими интервалами глубин связано развитие зон деструкций, обладающих повышенными значениями пустотного пространства, интенсивной миграцией глубинных флюидов, формированием комплекса глинистых минералов. Горизонтальные системы трещин растяжения («разрыва») встречаются редко в пределах вскрытых глубин, обычно они либо «сухие», либо декорированы глинистым веществом. Формирование таких трещин связано с явлением декомпрессии – снятием нагрузок при тектоническом перемещении пород на более высокий уровень. Однако, в породах других скважин и на больших глубинах кристаллического фундамента района исследования трещиноватость этого типа более типична.

Сформированный в результате механических нагрузок трещинный каркас пород является одним из ведущих факторов интенсивной миграции глубинных флюидов. Процессы изменения вещества захватывают не только поверхность трещин, но и вследствие диффузионного проникновения существенно изменяют механически ненарушенную часть пород. Гидротермально - химическое воздействие флюидов циркулирующих в трещинном каркасе габбро-диабазов приводит к развитию определенных ассоциаций глинистых минералов.

Изучение тонкодисперсных масс трещинного каркаса тела габбро-диабазов, вскрытого скважиной 279 Первомайской, свидетельствует, что в

вертикальных трещинах растяжения глинистое вещество представлено железо-магнезиальными хлоритами упорядоченного типа. Часто хлорит ассоциируется с гидрохлоритом. В тесной ассоциации с хлоритом выделяются тонкодисперсные минералы: магнетит, титаномagnetит, пирит и кальцит.

Однако, в зонах развития трещин скольжения, связанных с деформациями сплющивания, глинистое вещество представлено упорядоченными смешанослойными глинистыми минералами типа хлорит-монтмориллонит с закономерным чередованием монтмориллонитовых и хлоритовых слоев (корренсит). Наиболее сложный комплекс глинистых минералов характеризует зоны брекчированных пород. Глинистые минералы этих зон представлены сложной комбинацией в ассоциации: хлорит- гидрохлорит-корренситовой. Развитие этой ассоциации глинистых минералов свидетельствует о многообразии процессов формирования зон брекчирования: от процессов сжатия-сплющивания до процессов дилатационного растяжения.

Проведенные исследования вещественного состава габбро-диабазов и особенности глинистых минералов скв.279 Первомайской подтверждают вывод об индикаторной роли глинистых минералов в отношении режима давления и деструкционных процессов больших глубин (Ситдикова, 2005). Таким образом, трещинный каркас габбро-диабазовых тел, приуроченных к зонам деструкций Первомайской площади Волго-Уральской нефтегазоносной провинции можно рассматривать как потенциальные коллекторские зоны с активной миграцией углеводородно - флюидных систем. Однако своеобразие и механизм их образования, особенности флюидного режима требуют специфических подходов к их изучению и опробованию, в первую очередь, на основе принципов геомеханики.

Ситдикова Л.М., Изотов В.Г. Зоны деструкций кристаллического фундамента как потенциальные коллектора углеводородов больших глубин. Георесурсы. 1. 1999. - с. 28-34.

Ситдикова Л.М. Зоны деструкций кристаллического фундамента Татарского свода. Казань. Издательство КГУ. 2005.-146 с.

Sitdikova L.M, Izotov V.G, Sidorova E.U. Petrographic rhythmicity of hypabyssal complexes of the basement of the Tatar arch - potential reservoir zones // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. SGEM. 2018. Vol.18. Is.1.1. P. 395-402.

ВЛИЯНИЕ ГЕОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ГЕРМЕТИЧНОСТЬ ФЛЮИДОУПОРОВ (НА ПРИМЕРЕ ВЕРХНЕПЕЧОРСКОЙ ВПАДИНЫ)

Е.А. Сафарова¹

С глубокопогруженными отложениями Вуктыльского автохтона в районе развития Вуктыльского надвига связаны значительные перспективы нефтегазоносности. Наименее изучен визейский терригенный продуктивный резервуар ниже-средневизейского нефтегазового комплекса. В результате детальной корреляции выделено от 3 до 6 песчаных пластов в толще глинистых пород в зависимости от местоположения скважин. Отмечена изменчивая мощность отложений. В формировании пластов принимали участие различные фациальные зоны: лагун и заливов, волнений прибрежной части моря, разрывных течений, забаровой лагуны, баров и баровых островов, тыловой части бара.

В ходе работ построена седиментационная модель регрессивного бара, в которой отражено увеличение динамической активности среды осадконакопления, что проявляется в улучшении сортировки материала и развитии карбонатно-глинистого цемента в периферийных частях пласта. Увеличение содержания в песчаниках глинистого (иллит-каолинитового) цемента привели к резкому снижению емкостного пространства пород. При уплотнении пород и их вторичных изменениях наиболее глинистые разности становятся очень плотными и хрупкими, в отдельных пластах появляются трещиноватость и тонкоплитчатая отдельность, что приводит к увеличению проницаемости пород. Можно сделать вывод, что формирование серии пластов барового генезиса есть результат неустойчивого развития территории, последовательной смены регрессий и трансгрессий на фоне преобладания трансгрессивного развития.

Новый уровень понимания структуры нефтегазоперспективных комплексов может стать основой нового цикла поисково-разведочных работ и наращивания ресурсной базы.

¹ ИПНГ РАН (Институт проблем нефти и газа), Москва, safarovaelisaveta@gmail.com

Антоновская Т.В. Проблема нефтегазоносности поднадвиговых отложений Вуктыльского НГКМ // Научные проблемы и перспективы нефтегазовой отрасли в Северо-Западном регионе России. - Науч.-техн. сб. в 4 ч. - Ч. 1. Геология, геофизика и бурение. - Ухта: Филиал ООО «ВНИИГАЗ» - «Севернипигаз». - 2005. - С. 68-79.

Прищепа О.М., Богацкий В.И. Перспективы малоизученных районов и неоцененных горизонтов Тимано-Печорской провинции как результат уточнения схемы тектонического районирования // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. - 2012. - № 2. - С. 4-12

Антоновская Т.В. Этапы, условия и закономерности формирования неантиклинальных ловушек в среднедевонских-турнейских отложениях юго-востока Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции // Литосфера. – 2014. - №3. – С. 125-131.

Кузнецова Е.А., Карасева Т.В. Особенности геологического строения и формирования нефтегазоносности в районе Вуктыльского надвига // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2017.Т.16, №4. С.313-320.

Данилов В.Н., Кочкина Ю.В. К вопросу о формировании Вуктыльского НГКМ // Научно-технический сборник. Вести газовой науки. 2018. №3(35). С. 144-156.

Белонин М.Д., Прищепа О.М., Теплов Е.Л. и др. Тимано-Печорская провинция: геологическое строение, нефтегазоносность и перспективы освоения/ СПб, Недра, 2004 – 396 стр.

A geologic time scale 2004 / Gradstein F M, Ogg J G, Smith A G, Agter-berg F P, Bleeker W, Cooper R A, Davydov V, Gibbard P, Hinnov L, House M R, et al./ 2004. Columbia University Press, New York.

Панкратова Е.И., Богданов Б.П. Геологические предпосылки выявления пластовых залежей в отложениях нижней перми-карбона автохтона Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2015.- Т.10.- №3.- http://www.ngtp.ru/rub/4/30_2015.pdf

Панкратова Е.И., Юнусова Л.В., Богданов Б.П. Комплексный анализ геолого-геофизических данных и параметров разработки для обоснования системы пластовых залежей в аллохтоне и автохтоне Вуктыльского нефтегазоконденсатного месторождения // Георесурсы. – 2016.Т.18. №2. С.87-93.

Рябинкина Н.Н. Генезис визейских песчаных резервуаров Вуктыльской площади // Геология и ресурсы горючих полезных ископаемых Европейского Севера СССР. - Тр. ИГ Коми НЦ УрО РАН. - Сыктывкар. - 1989. - Вып. 69. - С. 25-33.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛЮДИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ООЛИТОВЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД БАКЧАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Е.М. Асочакова¹

Работа посвящена изучению слюдистых минералов железных руд Бакчарского месторождения (Западная Сибирь). Минералы в оолитовых железных рудах трудно поддаются инструментальному изучению, поскольку в большинстве случаев образуют тонкие минеральные смеси совместно с гидроксидами железа, или смешанослойные образования типа слюда-сметит и зачастую представлены очень мелкими выделениями, с несовершенной кристаллической структурой и переменным химическим составом. Цель работы показать различие слюдистых минералов в разных типах руд, свидетельствующие об условиях образования.

Для идентификации минералов были использованы следующие методы: рентгеноструктурный, синхронный термический анализы и растровая электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализатором. Работы выполнены в ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ГФ ТГУ.

На Бакчарском месторождении установлены три типа природных руд – гётит-гидрогётитовые, глауконит-хлоритовые и переходные разновидности. Установлено, что слюдистые минералы в рудах представлены диоктаэдрическими разновидностями - иллитом и глауконитом. Иллит встречается главным образом в переходных рудах. В оолитовых агрегатах иллит выполняет концентрические зоны, перемежаясь с зонами гётит-гидрогётитового состава. Глауконит встречается в основном в зеленовато-серых глауконит-хлоритовых рудах.

В структуре иллита некоторые межслоевые позиции замещены не только калием и другими катионами, но и кислородно-водородными группировками OH^- и O^{2-} . Расчет кристаллохимической формулы иллита проводился на 7 катионов, исходя из формулы $\text{R}^+\text{R}^{3+}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, R^+ - K, Na, Ca, R^{3+} - Al, Mg, Mn, Ti, а состав глауконита рассчитывался по балансу зарядов исходя из его идеализированной формулы $\text{K}_{>1,00}(\text{R}^{3+}_{1,33},$

¹ Томский государственный университет, Томск, Ey.asochakova@gmail.com

$R^{2+}_{0,67}{}_{2,00}[(Si_{3,67}, Al_{0,33})_{4,00}O_{10}](OH)_2$, где R^{3+} - Fe^{3+} , а R^{2+} - Fe^{2+} , Mg (Япаскорт, 2008; Mücke and Farshad, 2005).

Октаэдрические позиции в иллите заполнены преимущественно Al (1,0-1,80 ф.е.). Кроме него там присутствуют Mg (0,35-0,74 ф.е.), Mn (до 0,27 ф.е.) и Ti (до 0,22 ф.е.). Они характеризуются наличием дефицита межслоевых катионов K от 0,2 до 0,6 в расчёте на формульную единицу (ф.е.), которые замещаются Na и Ca. Средняя степень замещения Si^{4+} (2,13-3,18 ф.е.) на Al^{3+} (0,82-1,87 ф.е.) в тетраэдрах говорит о неупорядоченности структуры изученного иллита (Котельников, Конюхов, 1986). Содержание калия в иллите гётит-гидрогётитовых руд никак не влияет на суммарное количество алюминия, что нельзя сказать про иллит переходных разностей руд. Иллит гётит-гидрогётитовых руд имеет более упорядоченную структуру, чем иллит переходных руд, на что указывает возрастание общего количества алюминия.

Основные колебания в составе глауконита бакчарских руд связаны не только с переменным количеством различных катионов октаэдрического слоя, отраженные в формуле, но и с отклонениями отношения Al : Si (в тетраэдрической позиции) в сторону более высокой роли Si и при дефиците K^+ , который в свою очередь связан не только с его заменой на Na и Ca, но и с постоянным присутствием межслоевой воды и возможно оксония (H_3O^+). На кристаллохимической диаграмме по (Дриц, Коссовская, 1991) обособились две группы: 1) маложелезистые и существенно глиноземистые гидрослюда; 2) глаукониты и частично лейкофиллиты. Также отмечается тренд изменения состава глауконита Западной Сибири, что свидетельствует об их вызревании.

Рост глауконитовых микроконкреций происходил в придонном слое глинистого осадка в восстановительных условиях, за счет разложения органики и локального повышения содержания сероводорода, что подтверждает наличие сульфидов и самородного серебра (Асочакова, 2013). Окисление исходных минеральных парагенезисов с образованием гётита и гидрогётита происходила в режиме максимума трансгрессии при смешении континентальных вод с морскими. Последующее увеличение кислотности среды минералообразования, трансформация глинистых минералов по схеме смектит → иллит-смектит → каолинит и поступление терригенного материала вело к формированию переходного типа руд.

Асочакова Е.М., Бухарова О.В. Микровключения в оолитовых железных рудах Бакчарского месторождения (Западная Сибирь). Вестник Томского государственного университета. 2013. №369. с. 168-172.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: Слюды, хлориты. Тр. ГИН АН СССР. Вып. 465. М.: Наука, 1991. 176 с.

Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.

Япаскурт О.В. Генетическая минералогия и стадийный анализ процессов осадочного породо- и рудообразования. Учеб. пособие. М.: ЭСЛАН, 2008. 356 с.

Mücke A., Farhad F. Whole-rock and mineralogical composition of Phanerozoic ooidal ironstones: Comparison and differentiation of types and subtypes. Ore Geology Reviews. 2005. 26. p. 227-262

АУТИГЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ В ТЕРРИГЕННЫХ ПОРОДАХ НИЖНЕ- И СРЕДНЕЮРСКОГО ТЕРРИГЕННОГО КОМПЛЕКСА БОЛЬШОГО КАВКАЗА КАК ПОКАЗАТЕЛЬ УСЛОВИЙ ПОСТДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

И.В.Латышева¹

Объектом исследования являются терригенные породы нижне-среднеюрского возраста, слагающие северный склон Большого Кавказа (долины рек Белой и Терека). Изучение пород нижне-среднеюрского терригенного комплекса в шлифах показало, что в породах присутствуют аутигенные минералы группы слоистых силикатов (слюды, хлориты) трех генераций (по соотношению с кливажными зонами) – докливажные (тонкие листочки белой слюды и хлоритов, ориентированные в породе параллельно плоскостям напластования, и хлорит-мусковитовые порфиروبласты), синдеформационные (сокливажные каемки нарастания и минеральные жилы) и пост-кливажные (вытянутые вдоль кливажных зон). На основании химического состава аутигенных слюд и хлоритов с использованием геотермометров установлены условия их образования.

Определение химического состава минералов производилось в лаборатории ГИН РАН на сканирующем электронном микроскопе MV 2300 с приставкой для энергетического дисперсионного рентгеновского микроанализа INCA 200, энергетическое разрешение детектора 133 eV, аналитики Горькова Н.В., Савичев А.Т. и Михеев В.В. Всего было сделано около 120 определений составов аутигенных минералов (слюд и хлоритов) разных генераций. Кристаллохимические формулы минералов пересчитывались из расчета на 22 атома кислорода.

Оценка температуры образования слюд проведена по сумме щелочей Na+K, в формульных единицах (ф.е.). Использована закономерность, что содержание щелочей (K+Na) в мусковит-фенгитах коррелируется с индексом кристалличности и зависит от температуры (Hunziker et al., 1986; Кориковский и др., 1995). Недосыщенные щелочами белые слюды (содержание K+Na < 0,85 ф.е.) стабильны при катагенезе (T~200-270°C), а при переходе к метагенезу (T~270-300°C) они сменяются обычными мусковит-фенгитами (K+Na > 0,85 ф.е.). Для хлоритов был использован геотермометр (Cathelineau & Nieva, 1985), основанный на

¹ ГИН РАН, г. Москва, irkalatysheva@gmail.com

относительном содержании Al и Si в тетраэдрической позиции кристаллической решетки, экспериментально откалиброванный в лабораторных условиях (Котельников и др., 2012), позволяющий рассчитать температуру образования по формуле $T(^{\circ}\text{C}) = 39.73 + 180.64 \cdot (\text{AlIV}) (\pm 15^{\circ}\text{C})$.

Большинство аутигенных слюд всех трех генераций можно отнести к мусковит-фенгитам (мусковиты, с увеличенным отношением Si/Al, больше, чем 3:1, Дриц, Коссовская, 1991). Среди исследованных слюд не встречается высокотитанистых, отвечающих условиям метаморфизма.

Слюды генераций A1 и A2 можно отнести к высокощелочным (Кориковский и др., 1995), и для большей части зерен определить температуру как 270-300°C (ф.е.>0,85), соответствующую стадии метабазита (Кориковский и др., 1995; Тучкова и др., 2011). Некоторые слюды остаются недосыщенными щелочами ($0,5 < \text{ф.е.} < 0,85$) и отвечают температурам образования 250-270°C. В слюдах генерации A1 преобладают более высокие температуры стадии метабазита, а в генерации A2 определяются более низкие температуры до 270°C. Используя экспериментальные данные Massonne и Schreyer, по среднему содержанию Si, при температуре 300°C, можно предполагать образование листочков белой слюды при давлении в 5-6 кБар (Massonne & Schreyer, 1987).

Аутигенные хлориты всех трех генераций можно отнести к «безалюминиевым» хлоритам («Al-free», по терминологии Bourdelle & Cathelinau, 2015) и близким к ним. Все исследованные зерна можно отнести к «дефектным» хлоритам, по (Дриц, Коссовская, 1991), характерным для пакетов, образованных в результате трансформации биотита.

Хлориты генераций A1 и A2 показывают близкие температуры образования 334-419°C (A1) и 339-433°C (A2), генерация A3 отличается более низкими значениями (170-216 °C) (таблица 2). Сравнивая полученные значения с группами аутигенных минералов, выделенных по соотношению алюминия и кремния в хлоритах и калия в белых слюдах (Ganne et al., 2012), можно заметить, что все исследованные хлориты генераций A1 и A2 соответствуют высокотемпературной группе минералов ($T > 320^{\circ}\text{C}$, $P > 5$ кБар), хлориты генерации A3 – низкотемпературной ($T < 300^{\circ}\text{C}$, $P < 2,5$ кБар).

Образование хлоритов генерации A1 и A2 происходило при температуре в среднем около 300-350°C, и при давлении около 5-6 кБар, генерации A3 – при более низких температурах около 200°C.

В целом, устанавливается отчетливый тренд понижения температуры в ходе постдиагенетических преобразований пород.

Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: слюды, хлориты / Труды ГИН, вып. 465. М. «Наука». 1991. 176 с.

Кориковский С.П., Путиш М., Закариадзе Г.С., Дюрович В. Альпийский анхиметаморфизм пород оболочки инфратрикума Западных Карпат: составы аутигенных и кластогенных мусковит-фенгитов как индикатор температурных ступеней // Петрология. 1995. Т. 3. № 6. С. 578–592.

Котельников А.Р., Сук Н.И., Котельникова З.А., Щекина Т.И., Калинин Г.М. Минеральные геотермометры для низкотемпературных парагенезисов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. Том 4. NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG

Тучкова М.И., Катков С.М., Галускина И.О., Симанович И.М. Постседиментационные преобразования терригенных пород триаса западной Чукотки как показатель условий складчатости // Геотектоника. 2011. № 3. С. 64-78

Bourdelle F., Cathelineau M. Low-temperature chlorite geothermometry: a graphical representation based on a T-R2+-Si diagram // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 617-626.

Cathelineau M., Nieva D. A chlorite solid solution geothermometer The Los Azufres (Mexico) geothermal system // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1985. V. 91. P. 235-244.

Ganne J., Andrade V., Weinberg R. F., Vidal O., Dubacq B., Kagambega N., Naba S., Baratoux L., Jessell M., Allibon J. Modern-style plate subduction preserved in the Palaeoproterozoic West African craton // Nature Geoscience. 2012. Vol. 5. P.60-65.

Hunziker J.C., Frey M., Clauer N. et al. Dallmeyer D., Friedriehsen H., Flehmig W., Hoehstrasser K. Roggwiler P., and Schwander H. The evolution from illite to muscovite: mineralogical and isotopic data from the Glarus Alps, Switzerland // Contribution to Mineral. and Petrol. Vol. 92. 1986. P. 157–180.

Massone H.J., Schreyer W. Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K_Feldspar, phlogopite and quartz // Contrib. Mineral. Petrol. 1987. Vol. 96. №2. P. 212–244.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ РАЗНОВИДНОСТИ ЗЕРЕН ГЛАУКОНИТ-ИЛЛИТОВОГО РЯДА В ОТЛОЖЕНИЯХ РИФЕЯ, ВЕНДА И НИЖНЕГО КЕМБРИЯ СЕВЕРНОЙ СИБИРИ

Т.А. Ивановская¹, Т.С.Зайцева², А.Р. Гептнер

Глобулярные диоктаэдрические 2:1 слоистые силикаты за счет изовалентных замещений Fe^{3+} и Al в октаэдрических сетках образуют ряд – от собственно глауконита через Al-глауконит и Fe-иллит к иллиту (Дриц, Коссовская, 1991; Ивановская и др., 2012 и др.). Величина их степени алюминиевости ($K_{Al} = {}^{\text{VI}}\text{Al} / ({}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Al})$), соответственно, равна ≤ 0.5 , 0.5–0.6, 0.6–0.8 и ≥ 0.8 .

Рассмотрение генезиса глауконита состоит из множества проблем, среди которых в работе рассматривается происхождение зерен глауконит-иллитового состава, которое может быть разным: аутигенным (образованным *in situ*), аллотигенным (перемытым на месте) и терригенным (привнесенным из других районов) (Николаева, 1977). Распознавание генетических разновидностей зерен в отдельных разрезах является не простой задачей. Так, например, согласно работам (Николаева, 1977), ведущая роль в установлении терригенных глауконитов кроме геолого-литологических и минералогических исследований принадлежит изотопному анализу.

Глауконит-иллитовые минералы в изученных разрезах рифея Оленекского и Анабарского поднятий образуют зерна глобулярной, неправильной и реже - пластинчатой формы (рис.1). Зерна глобулярной формы мы называем глобулями. Это округлые, овальные, сферические, почковидные, мозговидные, уплощенные разности, а также зерна сложной формы. Когда размер глобулей достаточно крупный (до 0.4-1.0 мм) и превышает размеры кварцевых зерен в обломочных породах (гравелитах, песчаниках, алевролитах), они относятся к аутигенным разностям, при обратных соотношениях – это аллотигенные или (и) терригенные зерна. Для них уже характерна неправильная форма, в том числе полуугловатая и угловатая, но в зависимости от условий перемыва и транспортировки может сохраняться и глобулярная форма.

¹ ГИН РАН, Москва, tat.ivanovskaya2012@yandex.ru,

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

В рифее породы претерпели вторичные изменения, характерные для зоны глубинного катагенеза, и зернам, в том числе аутигенным, может быть свойственна неправильная форма за счет взаимодействия с окружающими обломочными и аутигенными (глинистыми, карбонатными) минералами. В известняках нижнего кембрия Оленекского поднятия подобная форма обусловлена, прежде всего, процессами растворения глауконита кальцитом.

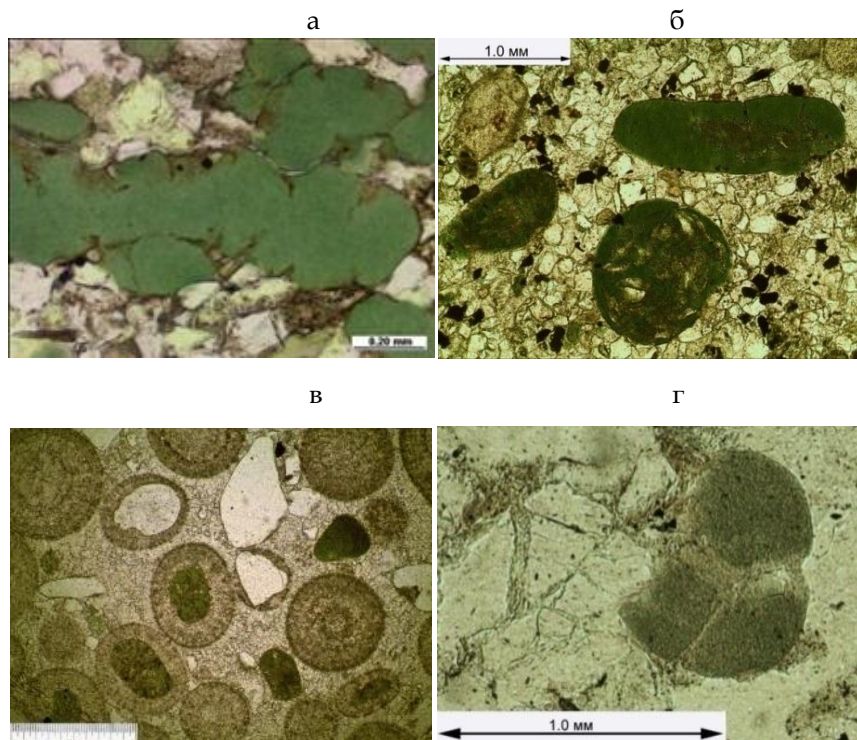


Рис. 1. Аутигенные (а, б), аллотигенные (б, в) и терригенные (г) глобулы и аллотигенные зерна угловатой и полуугловатой формы (б, в); арымасская (а), чукусунская (б, в) и маастакская свиты (г) (рифей, кембрий и венд).

По литолого-минералогическим и изотопно-геохронологическим данным среди изученных зерен глауконит-иллитового ряда в рифее преобладают аутигенные глобулы (Ивановская и др., 2012). Их изотопный

возраст может быть как стратиграфически значимым (Зайцева и др., 2017), так и омоложенным, что связано с интенсивными вторичными изменениями глауконит-иллитовых минералов на разных стадиях литогенеза, как на макро, так и на микроуровне (в тонкой структуре минерала) (Зайцева и др., 2018).

Аллотигенные зерна встречены в верхней части нижнего кембрия Оленекского поднятия в кессюсинской серии (маттайская и чускунская свиты) и эркекетской свите. Они характеризуются разной формой, в том числе глобулярной, их размер меньше размера обломков зерен кварца и оолитов, внутри которых нередко включены глауконитовые зерна (рис. 1в). На заключительном этапе диагенеза после захоронения аллотигенных зерен в чускунских алевролитах локально происходило формирования аутигенных глауконитовых глобулей (рис. 1б). Изотопный возраст нижнекембрийских аллотигенных глауконитов омоложен, что связано, прежде всего, с кальцитизацией, фосфатизацией и ожелезнением зерен.

Среди изученных образцов терригенные зерна, состав которых отвечает Fe-иллиту, встречены только в маастахской свите основания венда Оленекского поднятия. В обр. 557 зеленые зерна представлены и мелкими, и более крупными разностями (до 0.4 мм) неправильной и глобулярной формы. На терригенное происхождение зерен, кроме геолого-литологических данных, указывают полученные по Fe-иллиту Rb-Sr и K-Ar изотопные датировки (около 1000 млн лет). Они удревнены и не отвечают возрастным значениям, принятым для границы венда, которые по современным представлениям близки 640 млн лет.

Работа выполнена при финансовой поддержке по темам НИР (№ 0135-2019-0042 и 0132-2019-0014), а также РФФИ (проекты № 17-05-00254 и 19-05-00886), и Программ ОНЗ РАН № 4, 16

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

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А. и др. Rb-Sr и K-Ar возраст глобулярных слоистых силикатов и биостратиграфия рифейских отложений Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2017. Т. 25. № 6. С. 3-29.

Зайцева Т.С., Горохов И.М., Семихатов М.А., Ивановская Т.А., Кузнецов А.Б., Доржиева О.В. "Омоложденные" глобулярные слоистые силикаты в рифейских отложениях Оленекского поднятия Северной Сибири: кристаллохимическая идентификация и геологическое значение Rb-Sr и K-Ar датировок // Стратиграфия. Геол. корреляция. 2018. Т. 26. № 5S. С. S3-S26.

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

Николаева И.В. Минералы группы глауконита в осадочных формациях. Новосибирск: Наука, 1977. 321 с.

ГЛАУКОНИТ ТРОИЦКО-БАЙНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОГНЕУПОРНЫХ ГЛИН (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Ю.С. Симакова¹

Отложения Троицко-Байновского месторождения огнеупорных глин (Богдановичский район Свердловской области) относятся к синарской свите нижнего мела (K_1 ap-al). Продуктивная толща сложена преимущественно каолинитовыми глинами, выше которых залегают прибрежно-морские осадки зайковской свиты (K_2 sp-cp), представленные глауконитсодержащими песками и глинами черно-зеленого и зеленовато-серого цвета. Из этих пород были отобраны образцы глауконита.

Зерна глауконита Троицко-Байновского месторождения имеют округлую или удлинённую типично глобулярную форму, размеры в среднем от 0.10 до 0.35 мм и зеленую либо темно-зеленую окраску. На электронно-микроскопических снимках можно видеть, что сложен глауконит произвольно ориентированными изометричными ламеллярными пластинками.

По данным рентгеноструктурного анализа глинистые минералы вмещающих пород представлены смешанослойными неупорядоченными разбухающими фазами иллит/смектитового типа. На дифрактограмме они отмечаются по диффузным малоинтенсивным рефлексам в области $d/n \sim 12-14,6 \text{ \AA}$, которые при насыщении этиленгликолем смещаются до $18 \text{ \AA}$. Глауконит на дифрактограммах диагностируется по серии базальных отражений 001 с межплоскостными отражениями $d/n \sim 10,0, 5,0$ (очень слабое), $3,35 \text{ \AA}$, а также по небазальным рефлексам (hkl), наиболее интенсивные из которых имеют $d/n \approx 4,53$ (020), $2,59$ (130), $2,40$ (13-2), $1,511$ (060) $\text{ \AA}$. Интенсивность базальных рефлексов ниже, чем небазальных. Набор рефлексов глауконита соответствует политипной модификации 1Md, сами отражения несколько уширены. Изученный нами минерал соответствует по кристаллохимическому составу «зрелому» глаукониту, формировавшемуся при медленном созревании глауконитовых зерен с постепенным увеличением слюдистых слоев в структуре. Глауконит содержит в своей структуре небольшое (10–15%) количество разбухающих слоев.

¹ ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, yssimakova@rambler.ru

Кристаллохимические формулы минералов были рассчитаны на основании результатов микронзондового анализа в формульных единицах (ф.е.), принимается, что железо в структуре глауконита присутствует в трехвалентной форме. Преобладающим катионом октаэдрической сетки минерала является Fe^{III} (0.72–1.18 ф.е.), содержание октаэдрического Al меняется в пределах 0.43–0.60 ф.е., а содержание межслоевого K — от 0.53 до 0.66 ф.е. Глауконит Троицко-Байновского месторождения характеризуется относительно высоким содержанием K, Fe. В соответствии с классификацией по степени «зрелости» изученный глауконит относится к зрелой разновидности, для которой содержание K_2O составляет 6–8%.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЕРХНЕЮРСКИХ ГЛИН И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ОПОЛЗНЕВЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ПРИМЕРЕ ОПОЛЗНЕВОГО ТЕЛА У ПОС. ДРОЗДОВО

Н.А. Орлова¹, Е.Д. Зыкова², К.Г. Ерофеева^{2,3}, Д.Б. Петренко⁴

Развитие оползневых процессов на территории Москвы и Московской области связаны с ползучестью глин в зоне скольжения оползневого тела. Оползни развиты вдоль рек и оврагов и захватывают четвертичные, меловые, юрские и каменноугольные отложения. Наиболее крупные по масштабам проявления оползни развиваются в отложениях, где основным деформирующим горизонтом являются глины оксфордского яруса. Это связано как с физическими свойствами глин этого возраста, так и с их минеральным составом, богатым глинистыми минералами со способностями к внутрикристаллическому набуханию (монтмориллонит от 55 до 90 об.%) и гидрослюдами (иллит, до 20 об.%). Таким образом, оксфордские глины склонны к поглощению воды, что приводит к изменению пластичности и набухаемости, когда из плотных и высокопрочных пород они переходят в пластичные и текучие тела. Преимущественно глинисто-песчаные отложения волжского региона юрского возраста менее подвержены деформационным свойствам. Видимо поэтому предшественники при описании геологического строения оползневых тел юрскую систему принимали единой.

Исследуемый оползень расположен в пос. Дроздово Московской области в правом борту реки Москва. По сравнению с другими оползнями, расположенными вдоль реки Москва – это современный оползень, находящийся в стадии развития. В условиях, когда река зарегулирована, (выше по течению расположена плотина), и паводки не оказывают существенного влияния на склон, колебания грунтовых вод не значительны, становится не ясна причина, по которой произошла активизация оползневых процессов. Оползень циркулярной формы, по механизму смещения относится к оползням сдвига, имеет следующие

¹ НИУ МГСУ, Москва, NAOrlova@rusgeology.ru

² МГРИ, Москва, natalja.zyckova@yandex.ru

³ ИГЕМ РАН, Москва, xenin.erofeeva@ya.ru

⁴ МГОУ, Мытищи, dbpetrenko@yandex.by

параметры: длину – 112 м, ширину – 12-17 м, высота 10 - 12 м, крутизна до 350.

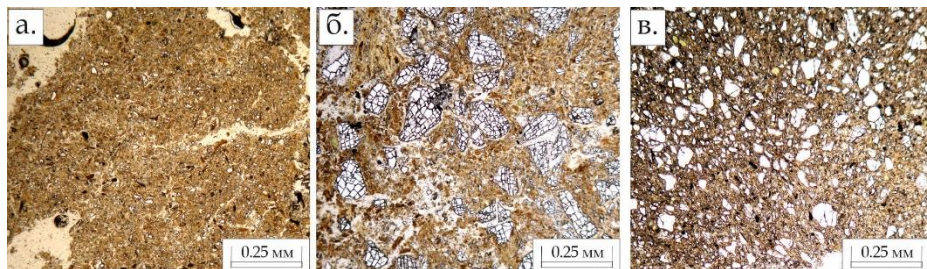


Рис. 1. Увеличение обломочного материала в алевро-глинистой толще отложений верхнеюрских пород (снизу-вверх): (а) суглинки нижней части разреза; (б) супесь из линзовидных тел; (в) алевроиты, развитые вблизи поверхности несогласия толщи. Оптический микроскоп, фотография в проходящем свете.

Оползневое тело сложено чередованием разномерных песков серо-бежевого цвета и суглинков серых ($h \sim 2$ м), которые с несогласием перекрывают алевро-глинистые породы. В нижней части разреза развиты темно-серые суглинки (рис.1а), сложенные округлыми обломками кварц-полевошпатовых зерен неправильной формы (40 об.%) размером до 0.05 мм, погруженными в тонкозернистый агрегат слюдистых и гидрослюдистых минералов, среди которых преобладают минералы группы смектита (21 об.%) и иллит (иллит-смектит, 27 об.%). Вверх по разрезу, близ кровли слоя, в суглинках развиты линзы и линзовидные тела коричневых супесей (рис.1б). Супеси состоят из обломков крупных кварц-полевошпатовых зерен (70 об.%) округлой формы размером до 0.5 мм, погруженных в тонкозернистую массу агрегатов смектита (14 об.%), иллита (10 об.%) и каолинита (2 об.%). Для крупных зерен кварца и полевых шпатов характерна интенсивная трещиноватость и мозаичное угасание. В зоне размыва развиты алевроиты (рис.1в), состоящие преимущественно из зерен кварца и полевых шпатов (~ 60 об.%), сцементированных глинистыми минералами группы смектита (12 об.%) и межслойно-дефицитные слюды (иллит, глауконит, 14 об.%). В целом, изученные породы отвечают составу отложений волжского подъяруса юрской системы.

Пробы, отобранные из нижней части толщи, выплывающей из-под подошвы склона, характеризуется увеличением минералов группы

сметита и иллита, и уменьшением обломочного материала (рис.1). Верхняя толща юрских отложений оказывается более устойчивой к оползанию и в основном присутствует обломочный, привнесенный материал. В теле сформированного оползня основной деформирующий горизонт скорее всего развивается в волжском регионарусе, что является малоизученным и редким типом оползней для г. Москвы и Московской области.

ОСОБЕННОСТИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПОЗДНЕЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В КАНЬОНЕ РЕКИ СУПСА (ВОСТОЧНАЯ ЧАСТЬ ЧЕРНОГО МОРЯ)

Р.Э. Мусаэлян^{1,1}, В.М. Сорокин²

Задачи комплексного и сбалансированного освоения Черного моря требуют изучения его геологии и, в частности, минералогического состава, слагающих его осадки. Ассоциации глинистых минералов, вносимых реками в Черное море в составе тонкопелитовой фракции взвесей, были детально изучены ранее рентгенографически многими исследователями (Тримонис, 1972, Müller, G, Stoffers, P, 1974, Ратеев и др, 2001). Однако речной сток реки Супса, имеющий значительный терригенный вклад в осадконакопления на шельфе и континентальном склоне восточной части Черного моря, рассмотрен не был.

Цель работы состоит в изучении и характеристике минералогического состава глинистой фракции в отложениях подводного каньона Супса у побережья Аджарии, который питает терригенным материалом одноименной реки.

Объектом исследования стал один из малоизученных каньонов грузинского побережья Черного моря, являющийся хорошим объектом для изучения процессов осадконакопления в каньонах и их конусах выноса. В ходе работ были изучены образцы морских осадков из коллекции кафедры морской геологии и литологии геологического факультета МГУ, отобранные из различных частей каньона: шельфовой - станция 54; бортовой - станции 57 (шельф), 61 (континентальный склон); русловой на континентальном склоне - станции 62, 67.

Минеральный состав фракции <2 мкм морских осадков изучался при помощи рентгеновской дифракции с применением метода рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с гониометром. Фракция <2 мкм выделялась по методу Стокса, при необходимости пробы осадков обрабатывались раствором HCl для снижения коагуляции суспензии в образцах, обогащенных карбонатами. В дальнейшем, для каждого образца были получены ореитированные препараты, которые снимались на рентгеновском дифрактометре в воздушно-сухом состоянии, после

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

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

насыщения этиленгликолем и после прокаливания при 550°C в течение 2х часов. Соотношения глинистым минералов анализировались по методу Биска (Шлыков, 1991).

В ходе анализа были выявлено, что глинистые минералы представлены иллитом, смектитом, каолинитом и хлоритом. Кроме того, в образцах широко представлены смешанослойные глинистые минералы ряда иллит-смектит с различным соотношением смектитовых и иллитовых межслоев, отличающихся рефлексами на дифрактограммах насыщенных этиленгликолем препаратов.

Количественное соотношение глинистых минералов в пробах фракций <2 мкм донных осадков каньонов грузинского побережья Черного моря следующее:

Иллит интерпретирован по серии базальных рефлексов 10 Å, 5 Å, 3,33 Å и наиболее широко представленный в пробах минерал: 40-60%, а в единичных образцах до 75%. В среднем наблюдается увеличение иллита в отложениях новозвксина, что явно заметно в 57 и 61 колонках и хуже выражено в 67-ой. Иллит довольно хорошо окристаллизован в новозвксинских отложениях и характеризуется более пониженной железистостью, что показывает уменьшение интенсивности рефлекса 5 Å.

Набухающая фаза (смектит и смешанослойные минералы ряда иллит-смектит с преобладанием смектитовых межслоев) выражена по 17-18 Å-ому пику и кратному ему в насыщенном этиленгликолем препарате. Среднее содержание набухающей компоненты — 22%, разброс от 15 до 30%, редко опускается до 7%. Заметим, что в отложениях новозвксина, содержание набухающих минералов и иллит, меньше, чем в черноморских. Содержание иллитовых межслоев в смешанослойных глинистых минералов варьирует от 0 до 60% (в отдельных образцах доходит до 90%).

Содержание каолинита в среднем 9% с вариациями 8-12%. Закономерностей в распределении каолинита не выявлено. Минерал выражен по 7.1 Å, 3,58 Å рефлексам в воздушно-сухом препарате.

Распределение хлорита еще более равномерное, чем каолинита. Среднее содержание в изученных образцах фракций – 17% (13-21%). Отношение базальных рефлексов (14.1 Å, 7.1 Å, 3,54 Å) позволяет судить о

довольно высокой степени кристалличности его структуры и высокой железистости.

Таким образом, проведенные исследования показали, что общая картина распределения глинистых минералов в поверхностном слое черноморских илов контролируется составом пелитовой фракции речных взвесей. Последние по составу их минеральных компонентов являются интегральной пробой, отражающей состав продуктов эрозии почв и размыва коренных горных пород. Данные предположения высказывали ранее исследователями, изучавшими реки Кавказского побережья (Ратеев и др., 2010).

Ратеев М.А., Рассказов А.А., Шаброва В.П. Глобальные закономерности распределения и формирования глинистых минералов в современных и древних морях, Мировом океане и геологические факторы: монография. - М.: 2001. - 199 с.

Тримонис Э.С. Современное осадкообразование в Черном море. Диссканд. г.м. наук. М., 1972.

Шлыков В.Г. Рентгеновские исследования грунтов. – М.: МГУ, 1991. 184 с

Müller, G; Stoffers, P. Mineralogy and petrology of Black Sea basin sediments. The Black Sea - Geology, Chemistry, and Biology. Memoir. The American Association of Petroleum Geologists, 20, 1974, 200-248

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ СУХОСТЕПНОГО СОЛОНЦОВОГО КОМПЛЕКСА С НЕВЫРАЖЕННЫМ МИКРОРЕЛЬЕФОМ

Н.А. Чурилин¹, М.П. Лебедева¹, Е.Б. Варламов¹

Минералогический состав лугово-каштановых почв, как компонента солонцового комплекса сухостепной зоны описан в большом количестве работ (Корнблум, 1972; Травникова, 1973; Борзенко, 2003; Соколова, 1989). В основном, в работах изучены почвы солонцового комплекса в выраженном микрорельефе (Травникова, 1973), где солонцы приурочены к повышению микрорельефа, а лугово-каштановые занимают микропонижения. Исследования минералогического состава лугов-каштановых почв по сравнению с солонцами на территории с невыраженным микрорельефом при наличии сильноконтрастного почвенного покрова (Конюшкова, 2016) ранее не проводилось.

Цель – выявить сходства и различия в минералогическом составе илистой фракции (<1 мкм) между лугово-каштановой почвой и солонцом на территории с невыраженным микрорельефом.

Объекты расположены в наиболее древней подсыртовой части Прикаспийской низменности на абсолютных высотах около 40–45 м над ур. м., примыкающей к раннехвалынской морской террасе, ограниченной высотой около 50 м над ур. м. (примерно в 5 км на восток от села Борси Республики Казахстан; 50.108°N, 47.496°E). Согласно геоморфологическому районированию, эта территория относится к Урдинско-Торгунской повышенной плоской равнине, расположенной в северной части Прикаспийской низменности (Конюшкова, Абатуров, 2016).

Метод. Изучен состав глинистых минералов во фракции <1мкм. Фракционное разделение образцов проведено по методике Горбунова (1963). Карбонаты, легкорастворимые соли и аморфные вещества перед фракционированием удалялись. Минералогический состав исследовали с помощью рентгендифрактометра HZG-4a. Съемка ориентированных препаратов, насыщенных магнием выполнена для фракции <1мкм в трех состояниях образца: воздушно-сухом, сольватированном этиленгликолем,

¹ Почвенный Институт им. В.В. Докучаева, Москва, nikitachur@ya.ru

после прокаливания в течение 2-х часов при температуре 550°C. Качественный состав минералов установлен по известным рекомендациям (Рентгеновские методы и структура 1965; Градузов. 1967; Соколова и др. 2005). Количественный анализ для глинистых минералов проведен по методу Biscaye (1965).

Илистая фракция лугово-каштановой почвы представлена следующими минеральными фазами: иллитом, смешанослойной фазой, хлоритом и каолинитом. В профиле лугово-каштановой почвы преобладают смешанослойные минералы и иллит. В верхней части профиля содержание иллита больше, чем смешанослойных минералов, в то время как в нижней части профиля смешанослойные минералы преобладают над иллитом. Содержание хлорита в данной почве наименьшее по сравнению с остальными минеральными фазами. Наблюдается небольшое накопление хлорита и каолинита в средней части профиля - в горизонтах ВМК и Вса соответственно. При пересчете на почву в целом в составе ила также преобладают смешанослойные минералы и иллит. Наблюдается неравномерное распределение смешанослойных минералов, хлорита и каолинита по профилю. Наибольшее количество иллита содержится в верхних горизонтах. Эти закономерности соответствуют литературным данным.

Илистая фракция солонца представлена следующими минералами (в порядке убывания): иллитом, смешанослойной фазой (иллит-сметтит), хлоритом и каолинитом. Во всех горизонтах преобладают иллит и смешанослойные минералы. В верхнем горизонте SEL отмечено максимальное количество иллита (51,8%), в то время как смешанослойных минералов в этом же горизонте наименьшее содержание (22,5%). В остальных горизонтах в основном преобладает смешанослойная фаза с элювиально-иллювиальным распределением. Закономерного распределения хлорита и каолинита не выявлено. При пересчете на почву в целом характер распределения минералов не изменяется и связан с распределением ила по профилю.

Горизонты ниже 60 см как в профиле лугово-каштановой почвы, так и солонца качественно схожи между собой. Нами не были отмечены структурные изменения кристаллических решеток основных минеральных фаз в почвообразующей породе лугово-каштановой почвы и солонца. Также в обоих разрезах в верхних горизонтах наблюдается наличие небольшого количества калиевых полевых шпатов, плагиоклаза

и кварца. Их количество несколько больше в солонце, чем в лугово-каштановой почве. Таким образом, количественное и качественное распределение минеральных фаз в сравниваемых почвах имеет схожую тенденцию. Распределение фракции ила в солонце имеет элювиально-иллювиальный характер, в лугово-каштановой такого распределения не наблюдается. И в солонце, и в лугово-каштановой почве во всех горизонтах преобладают смешанослойные минералы и иллит над другими минеральными фазами. Распределение основных минеральных фаз в иле сильно зависит от характера его распределения в почвах. Количественное различие в содержание иллита по сравнению со смешанослойными минералами проявляется при пересчете на почву в целом. В верхних горизонтах обоих разрезов количество иллита больше, чем смешанослойных минералов, что удивительно, учитывая разный генезис этих почв.

Борзенко С.Г., Дронова Т.Я., Колесников А.В., Соколова Т.А., Толпешта И.И., Сиземская М.Л. Химико-минералогическая характеристика солончакового солонца и лугово-каштановой почвы // Вестник МГУ. Сер. 17. Почвоведение. 2003. №3. С. 3-8.

Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1976. 127 с.

Конюшкова М.В., Абатуров Б.Д. Особенности микрорельефа и свойства почв солонцового комплекса на поздних стадиях развития в Прикаспийской низменности // Бюл. Почв. ин-та им. Докучаева. 2016. Вып. 83. С. 53-76.

Корнблум Э.А., Дементьева Т.Г., Зырин Н.Г., Бирин А.Т. Изменение глинистых минералов при образовании южного и слитого черноземов, лиманной солоди и солонца // Почвоведение. 1972. No 1. С. 67-85.

Полевой определитель почв. М., 2008. 182 с

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

Соколова Т.А., Григорьева Е.Е. О количественном определении минералов группы почвенных хлоритов // Почвоведение. 1985. No 7. С. 132- 136.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я. Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах. М., 2005.

Травникова Л.С., Мясников В.В. Особенности глинистого материала почв солонцового комплекса лимана Б. Царын Сарпинской низменности // Бюл. Почв. ин-та им. Докучаева. 1973. Вып. 6. С. 100-109.

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. No 7. P. 803-832.

СЕЗОННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СОСТАВА СОВРЕМЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ ИЛОВ ОЗ. ШИРА (ХАКАСИЯ) ПО МАТЕРИАЛАМ ДОННЫХ ЛОВУШЕК

**А.В. Дарьин¹, В.В. Бабич¹, И.А. Калугин¹, Т.И. Маркович¹,
Д.Ю. Рогозин²**

Озеро Шира расположено на юге Сибири в степной зоне республика Хакасия. В настоящее время является солоноватым меромиктическим водоемом размером около 5 x 9 км и максимальной глубиной 24 м. Керны современных донных илов имеют тонкую ритмичную (годовую) слоистость из светло-серых, темных и черных слоев. Рентгеноструктурный анализ показал, что осадок сложен кварцем, плагиоклазом, слюдами, хемогенными карбонатами, кальцитом (18–30 %) и моногидрокарбонатом (13–14 %), в светло-серых слоях преобладает доломит (54 %) (Третьяков и др., 2012).

С целью получения материала донных отложений озера Шира, отражающего динамику сезонного осадконакопления были использованы донные ловушки. Ловушки ставились в наиболее глубоком, равноудаленном от берегов, месте озера (глубина 24 м.) в точке с координатами N54,5 - E90,2. В период март 2012 – октябрь 2017 был получен материал 20 донных ловушек оз. Шира.

Вода из донных ловушек вместе с осадком доставлялись в ИГМ СО РАН для подготовки образцов для исследований. Осадок отделяли методом декантации. Оставшуюся часть воды с осадком перемешивали и переносили в мерный стакан. После полного осаждения осадка в стакане пипеткой удаляли свободную часть воды. Оставшуюся порцию воды с осадком взвешивали, замораживали и сушили в лиофильной сушилке 2 суток, после чего взвешивали стакан с сухим осадком.

Элементный состав образцов материала ловушек определялся методом рентгенофлуоресцентного микроанализа на пучках синхротронного излучения (РФА-СИ). Методика адаптирована для исследования образцов донных осадков и позволяет определять более 25 породобразующих и микроэлементов в широком диапазоне концентраций (Дарьин и др., 2013).

¹ ИГМ СО РАН, Новосибирск, avd@igm.nsc.ru

² ИБФ СО РАН, Красноярск, rogozin@ibp.ru

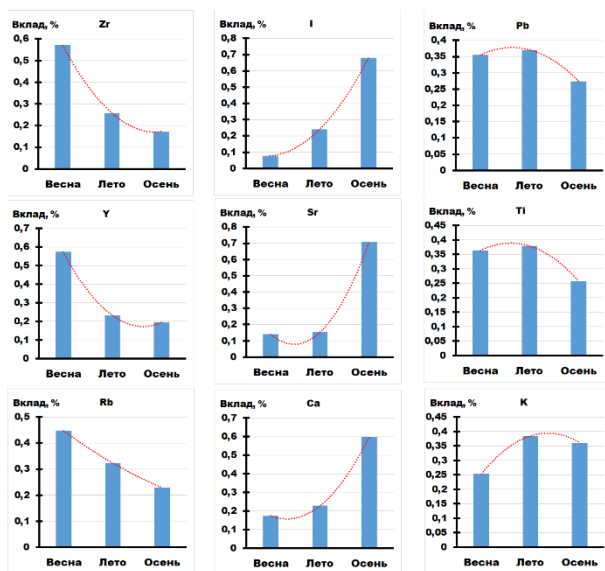


Рис. 1. Три типа изменения состава материала донных ловушек оз.Шира.

Ранее, при исследовании кернов современных донных осадков оз. Шира методом непрерывного сканирующего микро_РФА-СИ нами были получены меж- и внутригодовые ритмичные изменения состава донных отложений (Kalugin et al., 2013). Для получения точной временной (сезонной) привязки изменений химического состава донных илов был проведен анализ дискретных образцов, полученных из донных ловушек. Для корректной обработки собранной информации из выборки были удалены «зимние» ловушки, т.к. времена их экспозиции составляли 5-7 месяцев. Оставшиеся ловушки были разделены на три группы – «весна», «лето» и «осень». Время экспозиции каждой ловушки составляло примерно 2 месяца. Выделено три группы элементов. Первая - с преимущественным накоплением в ловушках «весна»: Cr, Fe, Ni, Cu, As, Rb, Y, Zr, Nb, Ba. Вторая - с преимущественным накоплением в ловушках «осень»: Ca, Mn, Sr, Mo, I, U. В третью группу, не имеющую явных предпочтений, вошли: S, Cl, K, Ti, V, Ga, Br, Pb. На (рис.1) представлена часть распределения содержаний элементов по сезонам. Полученные данные позволяют уточнить модель годового цикла осадкообразования в

соленых озерах и найти геохимические маркеры границ годовых слоев для варвных осадков (ледниковых глин).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Биофизические и литолого-геохимические реакции систем озерной седиментации на изменения климата позднего голоцена» комплексной программы фундаментальных научных исследований СО РАН П.1." (№ 0330-2018-0021), блок «Литолого-геохимические реакции озерных седиментационных систем».

Дарьин А.В., Калугин И.А., Ракшун Я.В. Сканирующий рентгеноспектральный микроанализ образцов донных осадков с использованием синхротронного излучения из накопителя ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН. Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. с. 204 - .

Kalugin I., Darin A., Tretyakov G., Rogozin D. Seasonal and centennial cycles of carbonate mineralisation during the past 2500 years from varved sediment in lake Shira, South Siberia. Quaternary International. 2013. Т. 290-291. с. 245-252.

Третьяков Г.А., Калугин И.А., Дарьин А.В., Рогозин Д.Ю., Дегерменджи А.Г. Физико-химические условия сезонного осаждения карбонатов в озере Ши́ра (Хакасия) Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 2. с. 197-.

НАХОДКА Ga-СОДЕРЖАЩЕГО ПАРАГОНИТА В СУЛЬФИДНЫХ БРЕКЧИЯХ ШЕМУРСКОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, СЕВЕРНЫЙ УРАЛ

Н.П. Сафина, И.А. Блинов¹

Основным концентратором Ga в колчеданных рудах является сфалерит. Наиболее богатый Ga сфалерит (от первых сотен до 3120 г/т) отмечается в рудах колчеданно-полиметаллических месторождений Африки (Шумб и Кипуши) (Cook et al., 2009), где установлены Ga-содержащие минералы: германоколусит, германит, овамбоит и майкаинит, а также твердые растворы сфалерит-галлит и продукты их распада (Schluter et al., 2003; Спиридонов, Мурашко, 2010). На колчеданных объектах Урала повышенные средние содержания Ga обнаружены в сфалерите Юбилейного (156 г/т), Султановского (741 г/т), Шемурского (200 г/т) и Ново-Шемурского (500 г/т) месторождений (Масленников и др., 2014; Сафина и др., 2018а, б).

Часто минералами-концентраторами Ga являются силикаты, в которых Ga изоморфно замещает Al и Fe. Из собственных Ga силикатов известен эпидот (Ga), он обнаружен в сфалерите Au-Ag проявления Тыкатловское (Приполярный Урал) (Ковальская и др., 2015).

Ранее Ga-содержащие минералы в рудах Шемурского месторождения установлены образцах халькопирит-сфалерит-пиритовых брекчий (Сафина и др., 2018а). Находки Ga-содержащих хлорита, слюды, эпидота и альбита также известны на Ново-Шемурском месторождении (Сафина и др., 2018б).

В рудах Шемурского месторождения среди Ga-содержащих минералов наиболее распространён хлорит в виде включений размером 5–100 мкм, приуроченных к межзерновым границам в агрегатах сфалерита. Наиболее крупные включения хлорита характеризуются комковатым или пластинчатым строением и состоят из разноориентированных пластинок толщиной 3–10 мкм. Содержание Ga₂O₃ в хлорите от 2 до 14 мас.%. Также, в хлорите зафиксированы незначительные примеси V₂O₅ и ZnO (0,6–0,66 и 0,89–3,0 мас.%). Часть исследованных зёрен хлорита является Ga-содержащим клинохлором

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс; blinov@mineralogy.ru

(Mg > Fe), другая часть – Ga-содержащим шамозитом (Fe > Mg) (Сафина и др., 2018a).

Реже в сфалерите присутствуют включения пластинчатых агрегатов Ga-содержащей слюды размером до 40×5 мкм. Содержания Ga₂O₃ в слюде от 7 до 13 мас.%. Обогащенные Ga слюды по составу ближе к иллититу, а обедненные к селадониту (Сафина и др., 2018a). При продолжении работ было обнаружено единичное выделение парагонита размером около 10 мкм в сростании с Ga-содержащими мусковитом и хлоритом в сфалерите. Парагонит содержит до 12.99 мас.% Ga₂O₃ (см. табл.) и соответствует формуле (Na_{0.69}K_{0.01})_{0.70}(Al_{1.38}Ga_{0.47}Zn_{0.08}Fe_{0.06})_{1.99}(Si_{3.48}Al_{0.52})₄O₁₀(OH)₂. Данная находка является первым упоминанием о присутствии примеси Ga в парагоните.

Таблица. Химический состав парагонита (мас.%)

Анализ	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	FeO	ZnO	Ga ₂ O ₃	Сумма
19425e	6.24	28.33	45.02	0.24	1.36	1.79	12.99	95.97

Примечание: Анализы выполнены на приборе Tescan Vega3.

Обнаружение ещё одного Ga-содержащего минерала в рудах колчеданных месторождений расширяет представления о минеральных формах нахождения Ga. Предполагается, что разложение обломков сфалерита или халькопирита, обогащенных Ga, привело к высвобождению элемента и вовлечение в процессы минералообразования с последующим вхождением в состав слоистых силикатов. Выявление повышенных содержаний Ga актуально из-за растущего использования Ga в высокотехнологичных областях промышленности и его отнесением к категории критического сырья (Erdmann, Graedel, 2011).

Работа выполнена в рамках госбюджетного проекта ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН № АААА-А19-119061790049-3.

Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. О возможности вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H₂O. В сб.: Тр. Всерос. ежегод. семинара эксперим. минералогии, петрологии геохимии. М.: ГЕОХИ РАН, 2015. (С. 171-174).

Масленников В.В., Аюпова Н.Р., Масленникова С.П., Третьяков Г.А., Мелекесцева И.Ю., Сафина Н.П., Белогуб Е.В., Ларж Р.Р., Данюшевский Л.В., Целуйко А.С., Гладков А.Г., Крайнев Ю.Д. Токсичные элементы в колчеданообразующих системах. Миасс-Екатеринбург, УрО РАН, 2014. 340 с.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Белогуб Е.В., Масленников В.В., Блинов И.А., Жуков И.Г., Артемьев Д.А. Первая находка Ga-содержащих минералов в рудах колчеданных месторождений Урала // Доклады академии наук, 2018а. Т. 480. № 4. С. 461–465.

Сафина Н.П., Аюпова Н.Р., Целуйко А.С., Филиппова К.А. Минеральный состав рудокластитов Ново-Шемурского колчеданного месторождения, Северный Урал // Минералогия, 2018б. Т.4. №4. С. 68–81.

Спиридонов Э.М., Мурашко М. Н. Генетическая минералогия Ge, Ga, W, Mo, V, Sn эндогенных руд колчеданно-полиметаллического месторождения Цумеб, Намибия // Мат. конф. «Современная минералогия: от теории к практике». СПб, 2010. С. 277–279.

Erdmann L., Graedel T.E. Criticality of non-fuel minerals: a review of major approaches and analyses // Environmental Science and Technology. 2011. Vol. 45. P. 7620–7630.

Cook N.J., Ciobanu C.L., Pring A., Skinner W., Shimizu M., Danyushevsky L., Saini-Eidukat B., Melcher F. Trace and minor elements in sphalerite: A LA-ICPMS study // Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009. Vol. 73. P. 4761–4791.

Schluter J., Klaska K.H., Adiwidjaja G., Gebhard G. sumgallite, GaO(OH), a new mineral from the Tsumeb mine, Tsumeb, Namibia // Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte. 2003. Vol. 11. P. 521–527.

МАТЕРИАЛЫ

IV Российского совещания по глинам и глинистым минералам – ГЛИНЫ-2019

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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

СЛОИСТЫЙ ТИТАНОСИЛИКАТ АМ-4 - НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ КАТАЛИЗА

**М.Н. Тимофеева¹, Г.О. Калашникова², В.Н. Панченко¹,
А.И. Николаев¹**

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

Изменение химического состава и структурных свойств АМ-4 в результате его обработки 0.0625-0.5М HNO_3 было изучено комплексом физико-химических методов. Показано, что обработка АМ-4 азотной кислотой приводит к изменению химического состава вследствие замещения ионов натрия на протоны. Морфология частиц розетоподобной формы пластинчатой структуры (**рис. 1**) сильно не изменяется, однако, распределение частиц по размерам становится неоднородным. Толщина пакетов уменьшается, а пространство между ними несколько увеличивается. Все эти изменения сопровождаются уменьшением параметров элементарной ячейки, а также ростом площади удельной поверхности и общего объема пор.

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

² Центр материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Анатумы

AM-4

0.25M AM-4

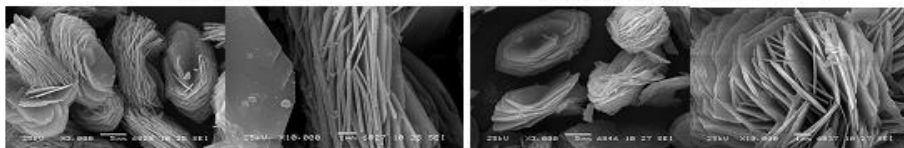


Рис. 1. Снимки AM-4 до и после обработки 0.25M азотной кислотой, полученные методом растровой электронной спектроскопии

Результатом модифицирования AM-4 кислотой является не только изменение химического состава и текстурных свойств, но изменение природы активных центров. Согласно данным ИК-спектроскопии с использованием CDCl₃ в качестве молекулы зонда, сила основных центров в AM-4 в единицах протонного сродства (РА) равна 1019 кДж/моль. Модифицирование AM-4 0.25 моль/л азотной кислотой приводит к снижению силы центров до 797 кДж/моль.

Каталитические свойства AM-4 и материалов, полученных после обработки AM-4 0.0625-0.25M азотной кислотой, изучены в реакции синтеза 1-метокси-2-пропанола (1-МП) из пропиленоксида (ПО) и метанола. Показано, что реакция протекает в мягких условиях при соотношении метанол/оксид пропилена = 8:1 моль/моль и 50-110 °C, основным продуктом реакции является 1-МП. Установлено, что каталитические свойства AM-4 определяются концентрацией азотной кислоты, используемой для его модифицирования. С увеличением концентрации кислоты селективность 1-МП снижается. Максимальная селективность 90.7-95.1 % наблюдается в присутствии AM-4. Исследования механизма реакции методом ИК спектроскопии позволили предположить структуру активных центров, представляющие собой -Ti-O-Si- группы, образованные в результате соединения между собой октаэдров TiO₆ и тетраэдрами SiO₄. Характер взаимодействия метанола и ПО с активным центром позволил объяснить высокую активность и селективность AM-4 по сравнению с системами, описанными в литературе. Таким образом, первые исследования каталитических свойств слоистых титаносиликатов указывают на их большой потенциал для применения в катализе.

ОПЫТ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЛАУКОНИТА В КАЧЕСТВЕ КАЛИЙНОГО МИНЕРАЛЬНОГО УДОБРЕНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ

М.А. Рудмин¹, Б.И. Макаров²

Сегодня в глобальной задаче рационального и эффективного природопользования отдельное внимание отводится вовлечению в промышленность вмещающих пород и горных отходов месторождений. В тоже время общемировая тенденция к повышению качества агрохозяйства при экологической безопасности мотивирует исследование и освоение новых месторождений и/или безопасных горных отходов для производства минеральных удобрений. Одним из таких полезных ископаемых являются глауконитовые породы. Учитывая дефицит калийного сырья (Rawashdeh et al., 2016), вовлечение глауконитовых пород в производство удобрений может повысить как уровень внесения важнейших макронутриентов растениям (калия), так и экономический спрос на калийные удобрения. На сегодняшний день известно два варианта использования глауконитовых пород в агрохозяйстве, а именно (1) как самостоятельное минеральное удобрение (Franzosi et al., 2014; Rudmin et al., 2017a) или (2) как источник калийных солей (Rudmin et al., 2019b; Shekhar et al., 2017). Целью данной работы было исследование влияния на урожайность растений (пшеница) и плодородие почвы глауконитовых пород и калийных солей, полученных из глауконитовых концентратов, при их использовании в качестве удобрений.

Материалом для исследований послужили глауконитовые породы, распространенные среди верхнемеловой осадочной последовательности Бакчарского месторождения в отложениях ганькинской и славгородской свит (Rudmin et al., 2017b, 2017a). Бакчарское месторождение железа находится в юго-восточной части Западной Сибири (52°01'45''С; 82°07'20''В) (Fig. 1a) и является наиболее изученным объектом гигантского железорудного бассейна (Белоус и др., 1964). В полевом опыте изучали влияние глауконитовой композитной пробы (глауконитолит – ГЛ-К1) и сульфата калия, полученного из глауконита, на урожайность твердого сорта пшеницы. Полевой опыт выполнялся в Томском районе в с.Зырянское (56°49'18''С; 86°36'0''В) в течение 120 дней. Доза внесения

¹ ТПУ, Томск, rudminma@tpu.ru

² СибНИИСХуТ – филиал СФНЦА РАН, Томск, makar189@mail.ru

глауконитолита составляла 2 т/га, сульфата калия (арканита) 0.3 т/га. ГЛ-К1 характеризуется следующим минеральным составом: глауконит 60 %, кварц и полевые шпаты (ПШ) 32 %, железистые ооиды 4 %, цемент 6 %. ГЛ-К1 имеет следующий химический состав: K_2O 4.3 %, SiO_2 57.3 %, Fe_2O_3 (общ) 17.5 %, Al_2O_3 11.7 %, P_2O_5 0.1 %, TiO_2 0.5 %, MgO 2.3 %, CaO 0.6 %, Na_2O 0.5 %, MnO 0.02 %, ППК (потери при прокаливании) 5.1 %. Сульфат калия (K_2SO_4) с примесями Na, Mg был получен путем обжиг-выщелачивания (Rudmin et al., 2018) из глауконита Бакчарского месторождения. Сульфат калия (арканит) представлял собой белоснежный микрокристаллический осадок, состоящий из ромбо-пирамидальных вытянутых микрокристаллов размером до 120 мкм со следующим составом: K 40.8 %, S 18 %, O 40.7 % и примеси Na, Mg, реже Fe и Ca.

В ходе проведения полевого опыта были получены следующие основные результаты (Rudmin et al., 2019a). (1) В почвенных условиях в течение вегетационного периода пшеницы (120 дней) глауконит подвергается активным структурно-химическим изменениям. Повышается степень извилистости микроагрегатов (чешуек) глауконита. Изменяется содержание основных оксидов, главным образом снижается K_2O (в среднем на 2%) за счет ион-диффузионных процессов в системе почва-глауконит. За один вегетационный период твердого сорта пшеницы (120 дней) как источник нутриента глауконит отработал только на 25%. Следует ожидать не меньший эффект от этой почвы с удобрением в следующих 2 или 3 посевных сезонах. (2) Добавка в слабо кислую почву сульфата калия из глауконита в концентрации 0.3 т/га и глауконитолита 2 т/га способствует увеличению в первый посевной сезон урожайности зерна пшеницы на 20.2% и 18.4%, соответственно. (2) Внесение глауконита улучшает агрохимические показатели (pH, органическое вещество, нитраты, обменный аммоний, концентрации подвижных форм K, P, Ca, Mg) почвы, в том числе относительно сульфата калия. Увеличение концентрации подвижных форм K, P, Ca, Mg связано со сложным химическим составом глауконита. (3) Положительный эффект на урожайность и агрохимические показатели почвы, неполное расходование калия и влагонасыщенность позволяют считать глауконит экологически безопасным удобрением комплексного и пролонгированного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (19-55-45002 ИНД_а) и Программы повышения конкурентоспособности ТПУ (ВИУ-ОГ-61/2019).

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

Rawashdeh, R. Al, Xavier-Oliveira, E., Maxwell, P., 2016. The potash market and its future prospects. *Resources Policy* 47, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.01.011>

Rudmin, M., Banerjee, S., Makarov, B., Mazurov, A., Ruban, A., Oskina, Y., Tolkachev, O., Buyakov, A., Shal'dybin, M., 2019a. An investigation of plant growth by the addition of glauconitic fertilizer. *Applied Clay Science* 180, 105178. <https://doi.org/10.1016/j.CLAY.2019.105178>

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

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

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

Shekhar, S., Mishra, D., Agrawal, A., Sahu, K.K., 2017. Physico-chemical treatment of glauconitic sandstone to recover potash and magnetite. *Journal of Cleaner Production* 147, 681–693. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.127>

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

ВОПРОСЫ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ ГЛИН В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИКИ

**И.А. Павлова¹, К.Г. Земляной¹, К.А. Панюшева², В.И. Рогозин¹,
Е.П. Фарафонтова¹, А.А. Гетман¹**

В последнее время для российских предприятий керамической промышленности часто встает вопрос о замене каолинов и глин украинских месторождений отечественными пластичными материалами. Трудности применения российских глин в производстве керамики заключаются в сложно регулируемом процессе разжижения керамических шликеров с применением российских глин и каолинов в составе масс, в высоком содержании оксидов железа, особенно в уральских глинах, низком содержании гидрослюда в составе глин и др.

Свойства глин меняются в очень широких пределах. Все это главным образом определяется их геологическим происхождением, а именно химическим составом материнской породы, физическими и химическими условиями, в которых происходили изменения (Кингери, 1967). Условия генезиса различных глинистых минералов по Фридериксону представлены на рис. 1. Все эти превращения определяют минеральный состав глин, определяют характер и величину емкости катионного обмена глинистых пород.

Минеральный состав глин определяет процессы спекания, фазовый состав и свойства готовой керамики (Павлов, 1976). Украинские глины Веселовского, Дружковского, Часовъярского и других месторождений, востребованные в России в настоящее время при производстве электротехнического и хозяйственного фарфора, при производстве качественного керамогранита и даже огнеупоров, по минеральному составу относятся преимущественно к каолинито-гидрослюдистому составу. Уральские глины (Бускульского, Нижне-Увельского, Кумакского и др. месторождений) относятся к каолиновым с содержанием монтмориillonита. Гидрослюда в составе глин всегда снижает температуру спекания керамики, тогда как массы на основе каолиновых глин, доведенные по химическому составу до состава гидрослюдистых путем введения плавней, не дают такого эффекта при

¹ УрФУ, Екатеринбург, i.a.pavlova@urfu.ru

² АО "Компания "Пиастрелла", Свердловская область, kristallina.77@mail.ru

тех же температурах обжига. Как правило, такие массы спекаются при температурах на 50–100° выше в сравнении с гидрослюдистыми. Эти изменения в процессе спекания влияют на вязкость и количество образующейся стеклофазы, что в свою очередь влияет на деформацию изделий при обжиге и другие параметры. В конечном счете при замене пластичного сырья необходимо изменять параметры практически каждого технологического процесса производства. Кроме того, уральские глины в сравнении с украинскими, как правило, содержат большее количество железа в силу их происхождения. Повышение содержания оксида железа на десятые доли процента в массе приводит к снижению белизны изделий, что в конечном счете ухудшает качество изделий.

Глинистые минералы образуются путем различного сочетания слоев с разными катионами. Общим правилом является изоморфное замещение некоторой части ионов Si^{4+} в тетраэдрах решётки на ионы Al^{3+} или иногда ионы Fe^{3+} и взаимное замещение Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и других ионов в октаэдрах. При этом образующийся отрицательный заряд глинистой частицы приводит к удержанию у поверхности частиц или между слоями положительных ионов, которые легко обмениваются и обуславливают ионнообменную способность глинистых минералов. Степень кристалличности каолинита влияет на величину емкости катионного обмена. Обменные катионы прочнее удерживаются поверхностью менее совершенного каолинита, т.к. разорванные связи компенсируются обменными катионами (Ничипоренко, 1978). Эта зависимость хорошо видна из следующих данных: степень кристалличности по Хинкли для кыштымского каолина составляет 0,96, журавлиноложского – 0,83, просьяновского – 1,68-1,40, глуховецкого – 1,68-1,40. Емкость катионного обмена при этом составляет для кыштымского каолина – 16,3 мг-экв/100 г, журавлиноложского – 16-29, глуховецкого – 1,4. Высокая емкость обмена обеспечивает значительную прочность структуры каркаса глинистых шликеров, что и приводит к тиксотропному упрочнению шликеров на основе уральских каолинов, усложняет процесс регулирования текучести керамических шликеров. Некоторые пробы кыштымского каолина труднее разжижаются общепринятыми электролитами (сода, жидкое стекло), чем просьяновского и глуховецкого (Солодкий и др., 2009). Кроме того, замена глуховецкого и просьяновского каолинов на кыштымский в составе фарфоровых и фаянсовых шликеров приводит к повышению влажности шликера.

Таким образом, замена пластичного сырья в производстве керамики приводит либо к усложнению технологии, что ведет к удорожанию готовых изделий, либо к снижению качества готовой продукции, что приводит к снижению конкурентоспособности. С другой стороны, необходимы совершенно новые пути обогащения пластичных материалов российских месторождений, т.к. в настоящее время в производственных масштабах невозможно производить разложение глин по минеральному составу, обогащение пластичного сырья по содержанию оксидов железа и емкости катионного обмена.

Кингери У.Д. Введение в керамику. Стройиздат. 1967. 500 с.

Ничипоренко С.П. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов. Наукова думка. 1978. 200 с.

Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. Стройиздат. 1976. 240 с.

Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Аграф-Пресс. 2009. 332 с.



Рис. 1. Условия генезиса различных глинистых минералов

МАТЕРИАЛЫ

IV Российского совещания по глинам и глинистым минералам – ГЛИНЫ-2019

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

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ТРАНСФОРМАЦИИ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТОВ РАЗЛИЧНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ТИПОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРООСМОСА

Д.С. Нестеров¹, В.А. Королёв¹

Глинистые грунты, в отличие от других дисперсных грунтов, весьма чувствительны к воздействию электрического тока. При наложении поля постоянного тока в них возникают различные электрокинетические явления, которые используются для разных целей (Королёв, 2015; Electrochemical..., 2009; Yeung, 2019). Но несмотря на то, что история их изучения насчитывает более двухсот лет, процессы им сопутствующие изучены еще недостаточно. В настоящем исследовании рассматривалось преобразование глинистых грунтов основных минеральных типов под воздействием электроосмоса.

Изучались полиминеральный подмосковный покровный суглинок (70% кварца, 20% полевых шпатов и около 10% глинистых минералов, преимущественно иллита), глуховецкий каолин (70% каолинита, 25% кварца, 5% иллита), биясалинская иллитовая глина (54% иллитовых минералов, 18% полевых шпатов, 16% кварца, 7% каолинита, 3% доломита, 2% гипса) и махарадзевская смектитовая (бентонитовая) глина (более 99% монтмориillonита с примесями кварца и слюдистых минералов).

Исследуемые грунты подвергались электроосмосу в ячейке открытого типа в виде паст, приготовленных на 0,01 н растворе CaCl_2 , при начальной влажности верхнего предела пластичности W_L . После окончания обработки образцы делили на 5 частей по длине и в каждой части определяли влажность, плотность, солесодержание, pH порового раствора и электрокинетический потенциал частиц грунтов. Те же параметры определялись в исходных пастах. Результаты исследования представлены в таблице 1.

В результате установлено, что в глинах после воздействия электроосмоса меняется целый ряд показателей. Влажность всех грунтов снизилась по сравнению с исходной и в направлении от катода к аноду. Наибольшее снижение влажности было отмечено для глуховецкого каолина. Плотность грунтов увеличилась относительно исходной,

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва,
dsnesterovmsu@gmail.com, va-korolev@bk.ru

особенно в анодной области. Наибольшее увеличение плотности наблюдалось для каолина.

Таблица 1. Преобразование параметров глинистых грунтов под воздействием электроосмоса

Грунт	Начальный грунт	Относительное расстояние от анода L/L ₀				
		0,1	0,3	0,5	0,7	0,9
Влажность W, %						
ПС	25	14	18	20	24	24
ГК	50	21	31	32	40	43
БГ	45	31	39	40	41	41
МС	99	88	97	96	95	93
Общее солесодержание χ, мг/ г грунта						
ПС	1,07	1,28	1,23	1,43	0,89	1,05
ГК	3,10	1,16	1,51	1,51	1,43	2,11
БГ	2,44	3,33	2,78	2,86	2,78	2,89
МС	3,37	5,11	5,23	4,28	3,10	2,96
рН						
ПС	6,7	1,7	4,0	6,2	10,1	11,5
ГК	6,6	1,2	2,5	6,6	10,9	11,8
БГ	7,6	3,0	4,5	8,0	10,7	12,0
МС	9,3	0	1	1	1	1,5
Электрокинетический потенциал ζ, мВ						
ПС	-32	+4	+24	-32	-32,0	-34
ГК	-36	+72	-5	-38	-62	-63
БГ	-13	-	-	-13	-	-57
МС	-18	-	+140	+130	+113	0
Плотность ρ, г/см ³						
ПС	1,92	2,06	1,96	1,93	1,87	1,78
ГК	1,56	1,84	1,81	1,78	1,77	1,68
БГ	1,59	1,89	1,77	1,73	1,69	1,63
МС	1,29	1,46	1,44	1,44	1,40	1,37

Примечание. ПС – покровный суглинок, ГК – глуховецкий каолин, БГ – биясалинская иллитовая глина, МС – махарадзевская бентонитовая глина.

Воздействие реакций электролиза воды привело к формированию градиента рН в межэлектроном пространстве грунтов. Для суглинка, каолина и иллитовой глины градиент был примерно одинаков. В случае

бентонитовой глины наблюдалось закисление практически по всей длине образца.

Солесодержание каолина снизилось вдвое, а у остальных грунтов – увеличилось. В случае суглинка и иллитовой глины это, вероятно, связано с реакциями растворения минералов у анода, для бентонитовой глины это объясняется быстрым продвижением кислого фронта в грунте.

Изменение pH и ионной силы порового раствора привело к преобразованию электрокинетического потенциала частиц грунтов в пространстве между электродами. В щелочной среде отрицательный ζ -потенциал частиц увеличился по модулю, а в кислой среде – уменьшался вплоть до смены знака на положительный (Korolev and Nesterov, 2019).

Исследование выполнено с использованием оборудования, приобретённого в рамках «Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова».

Королёв В.А. Теория электроповерхностных явлений в грунтах и их применение. М.: ООО «Сам полиграфист». 2015. 468 с.

Electrochemical remediation technologies for polluted soil, sediment and groundwater // Ed. By K.R. Reddy & C. Cameselle. A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA. 2009. 732 p.

Korolev V.A., Nesterov D.S. Influence of electro-osmosis on physicochemical parameters and microstructure of clay soils. Journal of Environmental Science and Health – Part A. 2019. Vol. 54, №6, pp. 560-571.

Yeung A.T. Impact of soil buffer capacity on electrochemical remediation. Presented at the 17th International Symposium on Electrokinetic Remediation. San Miguel de Allende, Mexico. 25/09/2019.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕСТОЙКИХ ПОЛИМЕР-ГЛИНИСТЫХ ДИСПЕРСИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ И ЧАСТИЦ АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА ЗЫРЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

**Д.В. Проскурин^{1,2}, Б.В. Покидько¹, Е.В. Беленко¹,
М.Ю. Плетнев¹**

Водные полимер-глинистые дисперсии имеют большое практическое значение, в частности они используются для бурения нефте-газовых скважин и в горизонтальном бурении. При эксплуатации дисперсий в условиях высокого содержания электролитов, стабильность глинистых дисперсий нарушается вследствие коагуляции, и системы теряют свои технологические свойства. Известно, что некоторые типы водорастворимых полимеров - полисахаридов, способны придавать стабильность глинистым частицам. Тем не менее применение полимеров типа ксантана в промышленности носит чисто эмпирический характер, а механизм стабилизирующего действия не изучен.

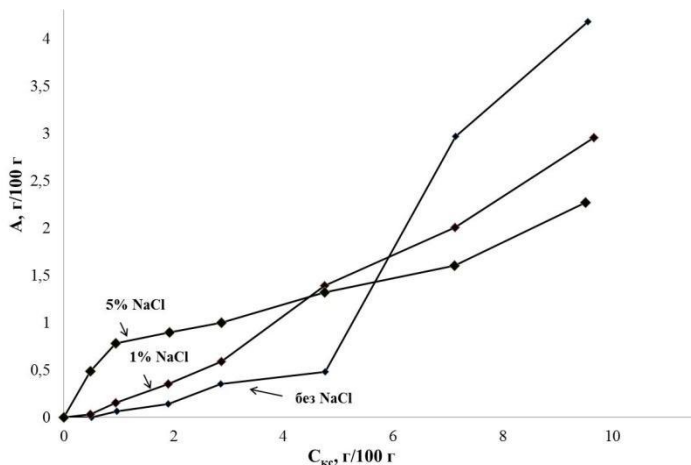


Рис. 1. Зависимость адсорбции ксантана от исходной концентрации полимера в 2% глинистой дисперсии при различном содержании хлорида натрия в системе.

¹ РТУ МИРЭА, ИТХТ Москва, pokidko2000@mail.ru

² ООО «Компания бентонит», Москва, proskurindv@mail.ru

Целью настоящей работы являлось получение устойчивых к воздействию электролитов полимер-глинистых дисперсий на основе ксантана и активированного содой бентонита Зыряновского месторождения, промышленно выпускаемого компанией ООО «Компания Бентонит». В работе использовался ксантан марки МНО-80D, поставляемый компанией Союзоптхим со средней молекулярной массой порядка 1×10^6 . Полученные с использованием термогравиметрического метода изотермы адсорбции (Рис. 1) показали, что адсорбция ксантана на частицах значительно возрастает с ростом содержания хлорида натрия при добавлении в систему 1-5% полисахарида.

Зависимость реологических и фильтрационных характеристик 6% полимер-глинистых дисперсий показывает, что количество ксантана, требуемое для полной стабилизации глинистых частиц увеличивается с ростом концентрации электролита.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ Na^+ -МОНТМОРИЛЛОНИТА KUNIPIA F

Б.В. Покидько¹, М. Hiraga²

Бентонит Kunipia F (Kunimine Industries Co., Ltd, Japan) представляет собой обогащенный природный Na^+ -бентонит с чрезвычайно высоким содержанием монтмориллонита. Данный объект может быть важен для изучения, поскольку позволяет исследовать частицы монтмориллонита, которые не подвергаются дополнительным химическим воздействиям, таким как активация и перевод в Na^+ -форму, удаление органической фазы, очистка от оксидов железа и карбонатов. Частицы имеют высокий заряд (значения емкости катионного обмена, полученные различными методами – 110-115 мг-экв/ 100 г), имеет низкое содержание железа (менее 2 %), низкую степень тетраэдрических замещений.

Несмотря на высокий заряд и низкое содержание электролита в дисперсиях, в разбавленных водных дисперсиях монтмориллонита проявляется высокая склонность первичных частиц к агрегации (Рис. 1)

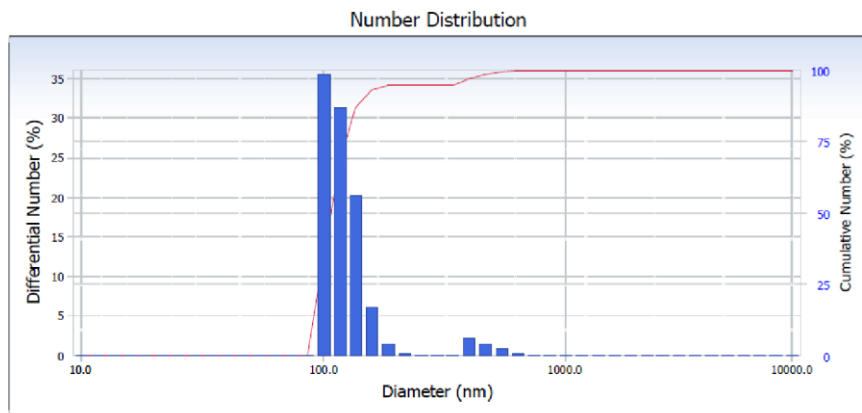


Рис. 1. Численное распределение частиц по размерам в 0,1% водной дисперсии исходного образца Kunipia F. Размеры частиц в тонкодисперсной фракции порядка 100 нм (метод DLS, DelsaNano C, Beckman Counter)

¹ РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий, Москва, pokidko2000@mail.ru

² The University of Tokyo, Japan, Tokyo, misahiraga.23@gmail.com

В работе были исследованы реологические свойства 2-4% водных дисперсий Kunipia F в широком диапазоне концентраций хлорида натрия (1-100 мМ), а также определены индексы набухания образцов в растворах электролита. Несмотря на увеличение степени агрегации монтмориillonита с ростом концентрации электролита, дисперсии сохраняют практически ньютоновский характер течения вплоть до содержания 4% вес., при этом заметное структурообразование (формирование гелевых структур) характерно лишь для дисперсий с содержанием хлорида натрия не менее 20 мМ. Данный результат значительно отличается от аналогичных данных полученных для Na⁺-монтмориillonитов других месторождений, которые проявляют существенно более высокую склонность к структурообразованию.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ АКТИВИРОВАННОГО БЕНТОНИТА ЗЫРЯНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Л.А. Секерина¹, Б.В. Покидько¹, Е.В. Беленко^{1,2}, Д.В. Проскурин^{1,1}

Бентонитовые глины широко применяются в качестве компонентов буровых растворов для бурения нефтегазовых скважин и горизонтально-направленного бурения. Реологические характеристики глинистых дисперсий сильно варьируются в зависимости от месторождения. Качество бентонита определяется содержанием порообразующего минерала (монтмориллонит), состава обменного комплекса (доля катионов натрия, кальция, магния в обменном комплексе), а также многими другими факторами. Большинство отечественных бентонитов характеризуются достаточно низким содержанием ММТ и содержат в обменном комплексе преимущественно двухвалентные катионы. Это обуславливает необходимость проведения активации – обработки комовой бентонитовой глины кальцинированной содой, а также поиска новых экономичных способов улучшения качества природного сырья. Реологические показатели активированных бентонитов после активации значительно возрастают, полученные системы достаточно сложно ведут себя во времени (Таблица 1), как при хранении, так и после приготовления дисперсий, помимо диспергирования частиц и структурообразования в них протекают многочисленные ионообменные и химические процессы, сопровождающиеся изменением pH, электропроводности, изменением концентрации карбонатов, гидрокарбонатов и двухвалентных катионов в растворе.

Предложен новый подход к процессу активации бентонитовых глин с использованием в качестве активаторов гидроокси кальция или ее смеси с кальцинированной содой. Определены реологические и фильтрационные характеристики дисперсий в зависимости от содержания добавки, времени хранения смеси и приготовленной дисперсии, и показана взаимосвязь реологических характеристик с изменением параметров и состава глинистых дисперсий.

¹ РТУ МИРЭА, ИТХТ, Москва, pokidko2000@mail.ru

² ООО «Компания бентонит», Москва, proskurindv@mail.ru

Таблица 1. Различные показатели 6% дисперсий природного и активированного бентонита, определенные сразу и через 2 сут после приготовления дисперсий.

Время измерения	рН % дисперсий	сразу после изготовления			через 2 сут. после изготовления		
		Φ_{300}^1	Φ_{600}	F(мл)	Φ_{300}	Φ_{600}	F(мл)
Природный бентонит	8,5	-	-	22,7	-	-	14,35
Промышленно активированный бентонит, 4% соды	10,12	24,0	27,5	2,9	49,0	57,5	3,0
Сухая смесь природный бентонит, 4% соды	10,09	3,5	4,5	11,9	13,0	16,0	5,6

¹⁾– (Φ_{300} и Φ_{600} – показатели вискозиметра Fann при скорости вращения ротора 300 и 600 об/мин)

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО ТРЕПЕЛА ХОТЫНЕЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ОРЛОВСКОЙ ОБЛАСТИ

В.М. Ходырев¹

Цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения (в дальнейшем ЦСТ) – это природный алюмосиликат, фазовый состав которого (по данным институтов ЦНИИГЕОЛНЕРУД и ВИМС) представлен в основном клиноптилолитом, опал-кристобалитом тридимитовым и монтмориллонитом. ЦСТ содержит значительное количество аморфного кремнезёма.

Благодаря такому составу этот минерал обладает следующими (в том числе сорбционными и ионообменными) свойствами и содержанием:

Насыпная плотность сухого фракционированного ЦСТ – 0,5 – 0,7 т/куб. м.

Огнеупорность – 1250 град С. (по данным ЗАО НИИСМК)

Термостойкость – 800 град С

Теплопроводность – 0,15 ккал/м²·ч·град.С

Активность по поглощению СаО составляет 240 – 290 мг/г за 30 дней.

Содержание в ЦСТ доступного для растений кремния в почвенном растворе через 1 сутки (по данным ИФПБ РАН):

40-42 мг водорастворимого кремния /кг ЦСТ,

1420 мг кислоторастворимого кремния /кг ЦСТ

ЦСТ (по данным ТСХА) содержит необходимые растениям микро и макроэлементы (в доступной для растений форме) такие как калий, фосфор, кальций, аммоний обменный, магний, бор, цинк, медь, марганец, молибден, железо.

Водородный показатель pH (KCl) – 5,98.

Сорбционная ёмкость ЦСТ указана в таблице 1.

Ионообменная ёмкость ЦСТ по NH₄ составляет 1,75 мг-экв/г (по оценке ФГУП ГИГХС).

В соответствии с указанными свойствами и содержанием ЦСТ имеет различные направления использования в производстве

¹ ООО «ЦеоТрейдРесурс», Москва, hodyrev@zeolit.ru

строительных материалов, в сельском хозяйстве, при решении экологических проблем.

Таблица 1. Сорбционная ёмкость ЦСТ (по данным ВНИИПО МЧС и 674 НЦ МО РФ).

Сорбционная ёмкость, (кг в-ва/кг ЦСТ)	Наименование вещества				
	вода	нефть	дизтопливо	серная кислота	хлорная кислота
	1,11	0,72	0,92	1,52	0,73

При производстве строительных материалов ЦСТ используется и планируется к использованию в следующих направлениях:

- в качестве облегчающей добавки (благодаря низкой плотности ЦСТ) в тампонажные цементы в количестве 25% ЦСТ от веса цемента (по рекомендациям РГУ нефти и газа) и при производстве облегчённого кирпича – до 30% ЦСТ от массы смеси (по результатам исследований ВНИИСТРОМ и Краснополянского кирпичного завода).

- как пуццолановая добавка (от 5% до 30%) в цементы и бетоны для повышения сульфатостойкости и водостойкости (благодаря связыванию аморфного кремнезёма ЦСТ с гидроксидом кальция и образованием водонерастворимых гидросиликатов кальция).

- в качестве сырья при производстве кислотоупорной плитки (по заключению ЗАО НИИСМК) и трепельных гранул (аналог керамзита) с насыпной плотностью 260 кг/куб.м при прочности гранул, соответствующей плотности керамзита с насыпной плотностью 500кг/куб.м (по данным ВНИИСТРОМ).

- как компонент теплоизоляционного материала (с теплопроводностью 0,085 – 0,13 Вт/м*град. К) в количестве от 30 до 50% ЦСТ от массы состава на основе жидкого стекла (по результатам исследований РХТУ им. Менделеева).

В животноводстве и птицеводстве ЦСТ используется благодаря своим ионообменным и сорбционным свойствам в качестве кормовой добавки для адсорбции афлотоксинов и ионов тяжёлых металлов

согласно инструкции и свидетельства о государственной регистрации Россельхознадзора. Благодаря использованию ЦСТ увеличивается сохранность и продуктивность с/х животных и птицы.

При выращивании растений внесение ЦСТ в почву или субстрат в качестве почвоулучшителя (в количестве от 10 до 30 % от объёма субстрата) позволяет обеспечить стрессоустойчивость растений ко многим неблагоприятным факторам таким как избыток или недостаток влаги, повышенная или пониженная температура окружающей среды, болезни и вредители, высокое содержание тяжёлых металлов в почве. При этом более чем на 30% увеличивается урожайность ряда с/х культур (например огурца, томатов, крыжовника, малины), сокращается период бутонизации и выхода готовой продукции декоративных растений (например роза, хризантема, цинерария), увеличивается высота растений в момент срезки. Указанные преимущества от использования ЦСТ при выращивании растений объясняются (согласно исследованиям ТСХА и ИФПБ РАН) высоким содержанием в ЦСТ доступного растениям водорастворимого и кислоторастворимого кремния, а также цеолита и необходимых растениям микро и макроэлементов в усваиваемой растениями форме (аммоний обменный, фосфор подвижный, калий подвижный, кальций обменный, магний подвижный, бор, марганец, цинк, медь, железо).

ЦСТ Хотынецкого месторождения является уникальным природным экологически чистым минералом, способным сорбировать тяжелые металлы, органические вещества и другие загрязнители из водоёмов и почвы, не нарушая при этом биогеохимический цикл. Использование природного цеолита для очистки воды позволяет решать экологические проблемы без использования синтетических сорбентов, либо уменьшая в разы их количество. Так, использование цеолита на полигоне ТБО «Саларьево» позволило снизить концентрации отдельных загрязнителей в почвогрунте почти на 80%, что было зафиксировано специалистами МГУ им. М. В. Ломоносова, а по данным ОЦНТ фильтрат полигона ТБО «Хметьево» очищается Хотынецким цеолитом по отдельным загрязнителям полностью, по нефтепродуктам более чем на 80%, по ХПК – более чем на 90%. Цеолит Хотынецкого месторождения может быть использован как в качестве основного сорбента, так и в комплексе с другими сорбентами для получения наилучших результатов при очистке воды, имеющей определённый состав.

Ходырев В.М. Перспективы использования трепелов в производстве строительных материалов. Сухие строительные смеси. 2013. № 2, с. 24-25.

Белкин Б.Л. , Кубасов В.А. Использование хотынецких природных цеолитов в ветеринарии и птицеводстве. Вестник ОрёлГАУ. 2011. № 6 (11), с. 35-38.

Исачкин А.В., Крючкова В.А., Ходырев В.М., Госссе Д.Д., Панина М.А. Оценка эффективности торфяных субстратов при добавлении цеолитсодержащего трепела. Плодородие. 2018. № 2, с. 35-39

Гогина Е.С., Гульшин Н.А., Макиша Н.А., Янцен О.В., Ходырев В.М., Смирнов Д.Г. Исследования принципиальной возможности очистки сточных вод полигона ТБО с применением цеолита. Естественные и технические науки. 2014. № 9-10, с. 401-403.

Лаврушина Ю.А., Иванов А.А., Максимова Т.Н. Использование цеолитов Хотынецкого месторождения Орловской области в качестве фильтров-обезжелезивателей для подготовки. 2001. №2, с. 13-17.

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ НА ИХ ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А.Н.Гараева¹, Т.Р.Закиров¹

Вскрытие продуктивных горизонтов- является одним из важных этапов в разработке и освоении продуктивных слоев. При бурении эксплуатационных или разведочных скважин на глинистом растворе, фильтрат раствора проникает в коллектор, образуя зону проникновения или кольматации. При этом глинистые частицы раствора задерживаются стенкой скважины, сцепляются друг с другом и образуют глинистую корку. Толщина глинистой корки зависит от репрессии, температуры, свойств и количества добавок в буровой раствор и может достигать 2 см и более в зависимости от природы коллектора, тем самым ухудшая характеристики коллектора и достоверность геологической и промыслово-геофизической информации о петрофизических свойствах коллекторов. Одним из возможных путей решения описанных выше проблем является привлечение дополнительных экспериментальных данных, таких как распределение концентрации захваченных частиц по длине образца. Поскольку извилистость и удельную поверхность фильтрующихся каналов определить практически невозможно на практике, томографический метод позволяет в послойном определении определить посветность образца (пористость), что позволит выделить зоны проникновения глинистых частиц по профилю.

В качестве образцов для исследования были использованы природные полиминеральные мелкозернистые песчаники:

- уфимского терригенного битуминозного комплекса Северо-Кармалинского месторождения Республики Татарстан сцементированные карбонатно-глинистым цементом, в количестве 2х образцов;

- пашийского терригенного битуминозного комплекса Ново-Елховского месторождения Республики Татарстан сцементированные карбонатным цементом, в количестве 2х образцов.

¹ КФ(П)У, Казань, anastya-solnce@mail.ru, timurz0@mail.ru

Исходный керновый материал представляет собой образцы, выбуренные параллельно напластованию, в виде цилиндра правильной формы длиной около 1 см и диаметром около 0.7-0.8 см.

Постановка фильтрационных экспериментов заключалась в прокачке через образцы глинистого раствора на основе бентонита с размером частиц меньше 0,005 мм (Гараева А. Н., Храмченков М.Г., 2018). Объем прокачиваемого раствора определяется при максимальном ухудшении гидродинамических характеристик кернов.

Компьютерная рентгеновская микротомография проводилась на приборе v | tome | x s 240 GE Phoenix X-ray, Germany высокого разрешения (2-3 мкм), которая позволила получить информацию об изменении структуры порового пространства в трехмерном измерении в результате закачивания глинистых частиц в поровое пространство (Рис.1).

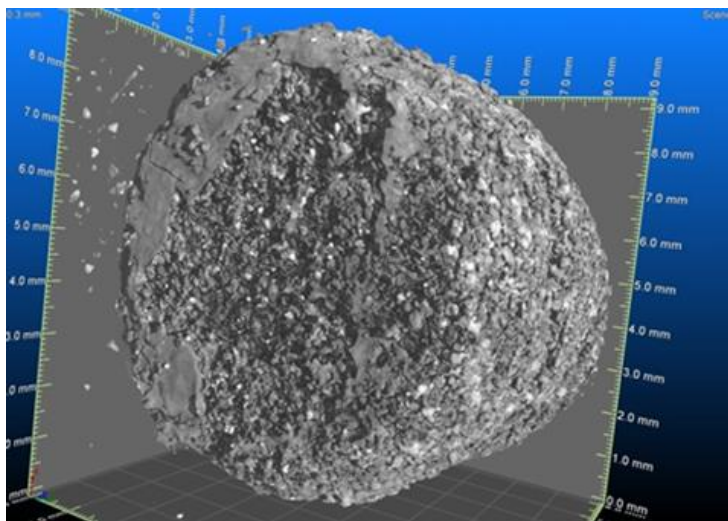


Рис. 1. Трехмерная проекция образца на компьютерной рентгеновской микротомографии

В результате прокачки глинистого раствора на образцах Северо-Кармалинского месторождения Республики Татарстан сцементированные карбонатно-глинистым цементом:

- проницаемость уменьшилась почти в 6 раз – с 5,45-6,88 мкм² до 0,91-1,14 мкм²

- пористость всего образца уменьшилась с 23,68-27,44 до 13,2-15,6 %

В результате прокачки глинистого раствора на образцах Ново-Елховского месторождения Республики Татарстан сцементированные карбонатным цементom:

- проницаемость уменьшилась почти в 8 раз 6,48-7,56 мкм² до 0,81-0,94 мкм²

- пористость всего образца уменьшилась с 25,41-26,43 % до 8,43-8,81 %

При изучении сечений образцов (снимков) песчаников по длине образца можно выделить существенные изменения структуры порового пространства. Длина образца у всех исследуемых песчаников -1,0 см, максимальное уменьшение просветности от верхней части образца составило до 1,8-3,9 мм и в дальнейшем присутствует уменьшение просветности по длине образца.

Выводы.

Проведенные исследования показали, возможность, исследования структур порового пространства заглинизированных песчаников привнесенной глиной, с применением компьютерной рентгеновской микротомографии, подтверждающее наличие в поровом пространстве после кольматации, внутренней фильтрационной корки, а также уменьшение порового пространства и закупорку пор. Что может, является источником ухудшения фильтрационных свойств песчаников, данное подтверждение получено благодаря анализу песчаников после кольматации с применением предложенного метода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ N 18-31-00134

Гараева А. Н., Храмченков М.Г. Моделирование процесса кольматации порового пространства на проницаемость нефтяных коллекторов / А.Н. Гараева, М.Г. Храмченков //Международной научно-практической конференции «Стратегия развития геологического исследования недр: настоящее и будущее» (к 100-летию МГРИ-РГГРУ).-Москва: Издательство НПП «Филтроткани, 2018.Т.2.-С. 442-444

БУФЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОВЫХ РАСТВОРОВ ГЛИН СОВРЕМЕННЫХ ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ КАМЧАТКИ

А.В. Сергеева¹, Е.С. Житова¹

Современные термальные поля являются примером поверхностной части гидротермальной системы. Циркулирующие в приповерхностных условиях гидротермальные растворы, в основном, кислые, что приводит к конвертации близповерхностной вулканической или вулканогенно-осадочной толщи в глинистую. Основными минералами, составляющими глинистую толщу, являются каолинит, галлуазит и смектит (монтмориillonит) (Сергеева, 2019). Помимо этого, циркулирующие растворы приводят к образованию минералов-выцветов на поверхности глинистой толщи. Данные минералы представлены сульфатами, широко распространены среди них минералы группы галотрихита, квасцы, алуноген; там же встречен новый представитель группы вольтаита - аммонировольтаит (Zhitova, 2019; Житова, 2019). В связи с высокой растворимостью сульфатов, минералы-выцветы легко смываются поверхностными осадками, но образуются снова в периоды сухой погоды. Постоянная кристаллизация растворимых сульфатов свидетельствует о постоянной инфильтрации нагретого раствора через толщу глин.

Данная работа направлена на установление связи между концентрационной зависимостью pH поровых растворов и минеральными ассоциациями, образующимися при их участии. В работе рассчитаны собственные pH растворов, содержащих галотрихит, $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{22}$, чермигит, $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$, квасцы, $(\text{Na,K})\text{Al}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{12}$, масканьит, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кокумбит, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_9$, и алуноген, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_{17}$. При расчетах собственных pH растворов были учтены следующие процессы: протонирование сульфат-иона, образование сульфатных комплексов металлов, образование гидроксокомплексов металлов.

Ход концентрационной зависимости pH показан на Рис. 1. Обнаружено, что в низкоминерализованных растворах pH составляет 5–6, а металлы находятся в форме гидроксокомплексов. При повышении концентрации до 10^{-4} и вплоть до 10^{-2} моль/л падение pH замедляется, в этом диапазоне при разбавлении или концентрировании (высыхании)

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

раствора pH меняется незначительно, примерно на 0.5. Можно сказать, что изменение концентрации раствора не вызывает значительных изменений pH, при этом они проявляют буферные свойства. При дальнейшем повышении концентрации соли, pH растворов квасцов незначительно повышается, а pH растворов галотрихита незначительно падает. Причина замедления концентрационной зависимости pH в образовании сульфатных комплексов металлов. Сульфат-ион конкурирует с OH-группой за место во внутренней сфере комплекса, поэтому при повышении концентрации соли доля сульфатных комплексов возрастает, а падение pH замедляется.

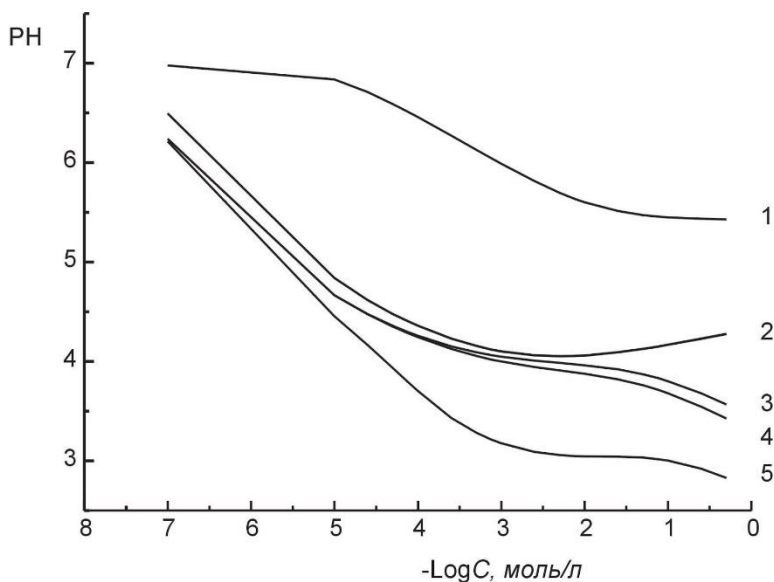


Рис. 1. Концентрационная зависимость pH раствора солей для масканьита (1), чермизита и квасцов (2), галотрихита (3), алуногена (4), кокумбита (5).

Закключение. Растворы сульфатов алюминия и железа проявляют буферные свойства в интервале 10^{-4} – 10^{-2} моль/л, в этом диапазоне pH меняется незначительно. Для масканьита pH меняется в пределах 5.5–7. Для квасцов, чермизита, алуногена и галотрихита pH в буферной области 3.9–4.3, а для кокумбита 3–3.7. Основной вклад в pH дает гидролиз (образование гидроксокомплексов) катионов. Основания можно расположить в ряд по уменьшению константы диссоциации $\text{NH}_4\text{OH} >$

$\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{Fe}(\text{OH})_3$. Поэтому растворы солей железа (III) самые кислые, затем идут растворы солей алюминия, а затем растворы масканьита. Если в растворе присутствуют несколько катионов, то pH будет определяться катионом наиболее слабого основания.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук №. МК- 3246.2019.5

Житова Е.С., Сергеева А.В., Нуждаев А.А., Кржижановская М.Г., Чубаров В.М. Чермигит термальных полей Южной Камчатки: высокотемпературное преобразование и особенности ИК-спектра // Записки Российского Минералогического Общества. 2019. 148(1). 100-116.

Сергеева А.В., Денисов Д.К., Назарова М.А. Ассоциации глинистых минералов современных термоаномалий Южной Камчатки // Геология и Геофизика. 2019. 60 (в печати).

Zhitova E.S., Siidra O.I., Shilovskikh V.V., Belakovsky D.I., Nuzhdaev A.A. and Ismagilova R.M. Ammoniovoltaite, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}^{2+}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}(\text{H}_2\text{O})_{18}$, a new mineral from the Severo-Kambalny geothermal field, Kamchatka, Russia // Mineralogical Magazine. 2018. 82(5). 1057-107

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ПО ДАННЫМ МЕТОДА iTPD-CO₂

**Л.А. Новикова¹, Н.А. Ходосова¹, Л.И. Бельчинская¹, Ф. Ресснер²,
О.Ю. Стрельникова³, В.В. Крупская⁴, А.В. Жабин⁵**

Активные центры поверхности большинства алюмосиликатов представлены центрами кислотной и основной природы (Бренстедовские – силанольные группы, поляризованные молекулы воды, структурные гидроксилы Al-OH, Fe-OH, Mg-OH; Льюисовские – катионы металлов, анионы кислорода) (Belchinskaya et al., 2016). Внешнее воздействие, например, физическое или химическое, может легко изменять распределение и соотношение активных центров и предопределять желаемые свойства поверхности алюмосиликатных материалов. В настоящее время наблюдается востребованность адсорбентов и катализаторов с высокой основностью поверхности. При этом, основные свойства поверхности природных материалов и их изменение при различных видах активации остаются недостаточно изученными.

Целью данной работы явилось исследование распределения и количества основных центров на поверхности природных слоистых минералов монтмориллонита и нонтронита методом обращенной термопрограммированной десорбции CO₂.

Объекты исследования включали образцы природных алюмосиликатов, богатые монтмориллонитом (Mt, Марокко) и нонтронитом (Nt, Воронеж). Физико-химические методы исследования включали методы XRD, XRF, BET-адсорбцию азота. Профили десорбции CO₂ изучены с помощью нового усовершенствованного метода обращенной термопрограммированной десорбции (iTPD-CO₂ (Roessner, Schoenen S., 2011), в котором используется ПИД-детектор и проводится количественная оценка десорбированного CO₂. Для регистрации профиля iTPD-CO₂ 100 мг образца активировалось в кварцевом реакторе в потоке азота при 200, 300 или 400 °C в течении 8 ч. Адсорбция CO₂

¹ ВГЛУ, Воронеж, chem@vglu.ru

² Carl von Ossietzky University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

³ ВУНЦ ВВС «ВВА»

⁴ ИГЕМ РАН, г. Москва

⁵ ВГУ, Воронеж

проводилась при комнатной температуре (30 мин, 3 мл/мин) с последующей термопрограммированной (20 °С/мин) десорбцией в интервале 20-800 °С в течение 90 мин, используя программу ChemStation.

iTPD-CO₂ профили исследованных образцов (рис. 1а и 1б) указывают на присутствие как слабых (низкотемпературные пики около 70 и 100°С), так и сильных (высокотемпературные пики около 500 и 600-700 °С) основных центров. Первые представлены в основном ОН-группами слабо связанной воды (Azzouz др., 2013) на поверхности и в межслоевом пространстве алюмосиликатов. Повышение температуры от 200 до 400 °С ведет к дегидратации и, следовательно, снижению числа слабых основных центров поверхности.

Дегидратация октаэдрических гидроксидов (Al-OH, Fe-OH, Mg-OH) при высоких температурах по схеме $2(\text{OH}) = \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ (Emmerich et al., 1999) ведет к образованию более сильных основных центров (анионы кислорода). Дегидратация trans-вакантных Al-OH происходит раньше (~550 °С), чем cis-вакантных Al-OH (~650 °С). Распределение более сильных центров более гетерогенное для образца Nt по сравнению с Mt.

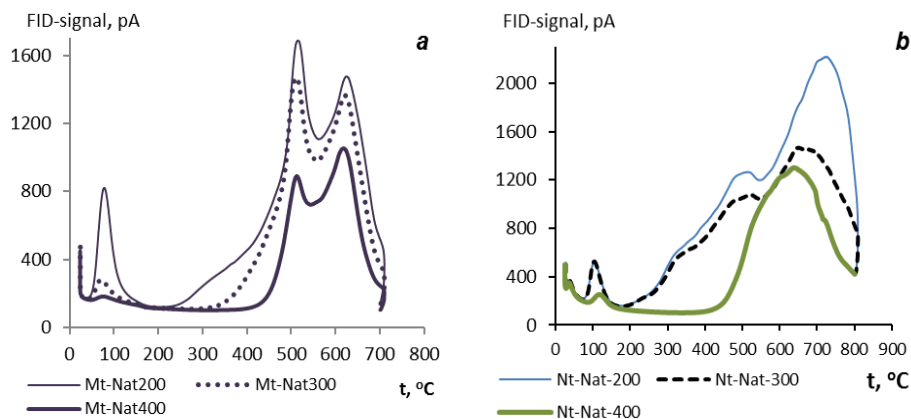


Рис. 1. Профили iTPD-CO₂ для образцов монтмориллонита и нонтронит, активированных при 200, 300 и 400 °С

Количество десорбированного CO₂ (таб. 1) для Nt выше в 1.6 раз по сравнению с Mt, что связано с их морфологией и химическим составом.

Однако, нормированные на единицу поверхности значения $n_{\Sigma\text{CO}_2}^{\Sigma}$ указывают, что основность поверхности исследуемых образцов очень близка или сравнима, несмотря на неравномерное распределение центров и их силу для образцов Mt и Nt.

Таб.1. Физико-химические характеристики образцов Mt и Nt

Образец	Химический состав, %								SBET, м ² /г	Количество десорбир. CO ₂	
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	П.П.П.		$n_{\Sigma\text{CO}_2}$, мкмоль/г	$n_{\Sigma\text{CO}_2}/\text{SBET}$ мкмоль/м ²
Mt-200	2.1	2.4	23.3	59.5	1.1	1.6	2.9	6.6	26	209	8.0
Mt-300										164	6.3
Mt-400										93	3.6
Nt-200	0.2	1.8	13.8	66.1	1.0	1.4	6.4	6.3	45	359	8.0
Nt-300										257	5.7
Nt-400										155	3.4

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-33-510-77-мол-нр, и 70й Рамочной Программы ЕС, проект FP7-PEOPLE-IRSES-295260 "ECONANOSORB".

Belchinskaya L.I., Khodosova N.A., Novikova L.A., Strelnikova O.Yu., Roessner F., Petukhova G.A., Zhabin A.V. Determination of acid and basic sites ratio on the surface of natural and modified aluminosilicates // Physical chemistry of surface and protection of materials. 2016, V.52, №4. Pp. 599-606.

Roessner F., Schoenen S. Method and device for detecting hydrogen. Patent. WO 2011/134934 A1, 03.11.2011.

Azzouz A., Nousir S., Platon N., Ghomai K., Shiao Tze Chieh, Hersant G., Bergeron J.-Y., Roy R. Truly reversible capture of CO₂ by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols // International journal of greenhouse gas control. 17 (2013) 140-147.

Emmerich K., Thule Madsen F., Kahr G. Dehydroxylation behavior of heat-treated and steam-treated homoionic cis-vacant montmorillonites. Clay and Clay Minerals, Vol. 47, 5, 591-604, 1999. .

ФИЛЬТРАЦИЯ В ГЛИНИСТЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ

М.Г. Храмченков¹, Р.М. Усманов

Подходы к описанию сложных процессов в глинистых горных породах, включая химические и физико-химические процессы и межфазный массоперенос, хорошо известны и приведены, например, в (Храмченков М.Г., 2005; Taron и др. 2009). Но в этих подходах необходимо знать уравнения кинетики химических реакций в системе. В большинстве теоретически и практически интересных случаев форма этих отношений неизвестна. Усилия, которые используют некоторые гипотетические подходы, приводят к неточностям в результатах, и выводы на основе результатов могут быть только приближительными. Предлагается компромисс между приближенными оценками и физическим реализмом при описании сложных процессов в глинистых горных породах.

В работе предложена новая модель транспортных процессов в деформируемых усадочно-набухающих глинистых породах. Модель предназначена для совместного описания реологических и массообменных свойств усадочно-набухающих глинистых пород. Основой модели стали классические методы физико-химической поромеханики и теории массообмена между водой в транспортных порах и глинистыми минералами в глинистых породах из различных видов глинистых пород. Основное улучшение заключено в использовании правильного уравнения баланса в нашей модели неравновесных массообменных процессов (Khrumchenkov E. and Khrumchenkov M., 2016). Проблемы получения правильных уравнений баланса для связанных процессов консолидации и массообмена между подземной жидкостью и материалом каркаса часто встречаются в описании процессов катагенеза. Примером таких процессов являются метаморфизм горных пород и соответствующие изменения напряженно-деформированного состояния. В таких процессах происходит химическое превращение твердых и жидких компонентов, выделение и поглощение тепла, фазовые переходы. Наша модель содержит:

уравнение баланса массы:

$$\operatorname{div} \mathbf{q} + \partial \theta / \partial t = \xi, \quad \xi = \lambda(\theta_{\infty} - \theta)^{\omega}; \quad \lambda, \omega = \text{const}$$

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, almightyhero@mail.ru

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu} \nabla p, k = \frac{k_0 m^3}{(1-m)^2}, k_0 = \text{const}$$

Здесь θ – дилатансия,

– Закон Дарси для потока воды, k – проницаемость, m – пористость, μ – вязкость, p – давление, ξ – функция усадки-набухания. Для θ_∞ мы имеем $RTq / [V_0(1 + \theta_\infty) - V_s] = W$, где R – газовая постоянная, T – температура, q – емкость обменных катионов, V_0 – начальный объем, V_s – объем твердой фазы, W – суммарная нагрузка.

Уравнение для связи дилатансии и пористости

$$\frac{\partial m}{\partial t} = (1-m) \frac{\partial \theta}{\partial t} - \frac{1-m}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial t}, \frac{1-m}{V_s} \frac{\partial V_s}{\partial t} = \xi$$

Уравнение для описания деформации:

$$\theta = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \text{div} \mathbf{U}$$

Взаимосвязь с реологией:

$$\left(K + \frac{G}{3} \right) (\nabla(\text{div} \mathbf{U})) + G (\Delta \mathbf{U}) = \nabla(p + (\rho_s + \rho_w)gz).$$

Здесь K , G – коэффициенты упругости пористой матрицы, $\mathbf{U}$ – вектор смещения, ρ_s и ρ_w – плотность твердой фазы и воды соответственно.

Для подтверждения теоритической части была собрана модель и выработана методика проведения исследований. Модель позволяла отслеживать и фиксировать все этапы проведения эксперимента. Во время которого через однородную пористую среду шел фронт фильтрации и набухания.

В эксперименте использовался сухой, не связный грунт с заранее известными характеристиками. Определялись его физические и физико-химические свойства. Искусственно в прозрачной камере формировалась пористая среда с определенными параметрами. В нижней части камеры

находилось отверстие, через которое под постоянным напором подавалась дистиллированная вода. Фильтрация проходила снизу вверх. На определенных отметках грунт имел маркирующие полосы, при помощи которых фиксировались деформации. Для постоянного наблюдения велась непрерывная фотосъемка с частотой в 1 кадр в минуту. После завершения эксперимента фиксировалось изменение массы модели, для определения поступившей воды. Для определения масштаба на фотографии модель обладала мерной шкалой с шагом в 1 мм. На этапе обработки, помимо остальных данных, определялись количественные значения деформаций и время фильтрации и набухания.

После решения уравнений и получения экспериментальных данных мы исследовали особенности нашей модели, которые важны для объяснения поведения гидромеханической и массопереносной глины. Наша модель позволяет анализировать множество интересных гидромеханических ситуаций в реальных глиняных пластах. Также показано, что полученные решения хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Khramchenkov E., Khramchenkov M. Modeling of non-equilibrium mass-exchange processes in geo systems // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 2016 (86), pp. 1 –4.

Khramchenkov M.G. Rheological double-porosity model for clayey rocks // International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences. 2005. Vol. 42. Pp. 1006-1014.

Taron J., Elsworth D., Ki-Bok Min. Numerical simulation of thermal-hydrologic-mechanical-chemical processes in deformable, fractured porous media // International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences. 47 (2009), p. 842–854.

МАТЕРИАЛЫ

**IV Российского совещания по глинам и глинистым
минералам – ГЛИНЫ-2019**

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

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ИЗМЕНЕНИЕ ТРИОКТАЭДРИЧЕСКОЙ СЛЮДЫ В ОРГАНО-МИНЕРАЛЬНОМ ГОРИЗОНТЕ ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ЧЕТЫРЕХЛЕТНЕГО ПОЛЕВОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

**И.И. Толпешта¹, Т.А. Соколова¹, А.А. Воробьева¹,
Ю.Г. Изосимова¹**

Триоктаэдрические слюды менее устойчивы к выветриванию по сравнению с диоктаэдрическими, и поэтому в составе фракции < 1 мкм в верхних горизонтах подзолистых почв доминируют диоктаэдрические слюды и иллиты. Кислая реакция среды, наличие анионов органических кислот в условиях промывного водного режима способствуют быстрому растворению и(или) трансформации биотита и флогопита. Трансформация слюд приводит к изменению ряда важных почвенных свойств, которые определяют возможность миграции элементов в почвах и в ландшафте и доступность некоторых элементов питания для биоты.

Цель работы заключалась в оценке направления и глубины трансформации биотита в результате 4-х летнего пребывания в верхнем органо-минеральном горизонте подзолистой почвы

Биотит помещали в горизонт AEL под елью семилетнего возраста. Для оценки вклада в трансформацию биотита тонких корней растений, грибных гиф и почвенного раствора биотит (фракция < 1 мкм) помещали в почву в контейнерах, сделанных из материалов, имеющих различный диаметр пор: > 45 мкм (вариант 1), 45 мкм (вариант 2) и 0.45 мкм (вариант 3). Контейнеры в варианте 1 способны пропускать тонкие корни растений, гифы грибов и почвенный раствор, в варианте 2 – грибные гифы и почвенный раствор, а контейнеры в варианте 3 только почвенный раствор (Gobran et al., 2005; Nottingham et al., 2010; Heinemeyer et al., 2012).

Эксперимент проводили в 5-ти кратной повторности.

По окончании эксперимента тест-минерал извлекали из почвы, определяли состав и количество обменных Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} и Al , переводили в Са-форму и исследовали методом рентгендифрактометрии.

¹МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет почвоведения, Москва, sokolt65@mail.ru

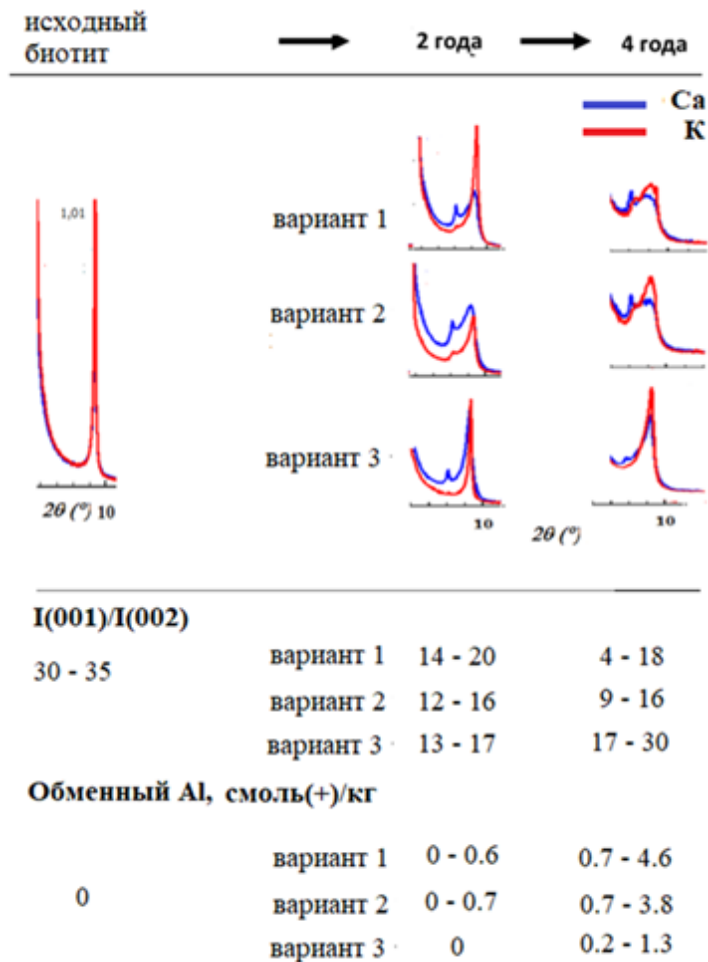


Рис.1. Изменение дифракционных картин препаратов в воздушно-сухом состоянии, отношения $I(001)/I(002)$ и содержания обменного Al в процессе трансформации биотита по данным 2-х и 4-х летнего экспериментов

Установлено, что:

- 1) после 4-х летнего пребывания в горизонте AEL подзолистой почвы биотит трансформировался в вермикулит, смешанослойный биотит-вермикулит и почвенный хлорит;

2) наиболее интенсивно вермикулитизация происходит при воздействии на биотит гиф грибов и тонких корней растений и в меньшей степени — почвенного раствора. Вермикулитизация сопровождается потерей межслоевого К и октаэдрических Mg и Fe и увеличением емкости катионного обмена;

3) процесс хлоритизации однозначно диагностирован при воздействии на биотит корней растений и грибных гиф;

4) за 4 года пребывания в почве процессы вермикулитизации и хлоритизации проходят до более глубоких стадий по сравнению с двухлетним периодом (рис. 1).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-04-00374).

Gobran G.R., Turpault M.-P., Courchesne F. Contribution of rhizospheric processes to mineral weathering in forest soils // Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere. 2005. P. 3 – 28.

Heinemeyer A., Wilkinson M., Vargas R., Subke J.-A., Casella E., Morison J. I., Ineson P. Exploring the "overflow tap" theory: linking forest soil CO₂ fluxes and individual mycorrhizosphere components to photosynthesis // Biogeosciences. 2012. V. 9. P. 79–95.

Nottingham A. T., Turner B. L., Winter K., van der Heijden M. G. A., Tanner E. V. J. Arbuscular mycorrhizal mycelial respiration in a moist tropical forest // New Phytologist. 2010. V. 186. P. 957–967.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТА КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ВЕДУЩИХ КОМПЛЕКСОВ ПОРОД ФУНДАМЕНТА ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА

Е.Ю. Сидорова¹, Л.М. Ситдикова, В.Г. Изотов, Н.М. Хасанова

Широкое развитие коры выветривания по породам кристаллического фундамента Волго-Уральской антеклизы, и, в частности, Южно-Татарского и Северо-Татарского сводов, было установлено по результатам изучения материалов бурения многочисленных поисковых, разведочных и глубоких скважин (Лапинская, Журавлев, 1967). Данные коры выветривания залегают на достаточно больших глубинах под мощными отложениями осадочного чехла, а разнообразие материнских пород фундамента, особенности формирования и вторичные процессы изменения кор выветривания определяют интерес к данной формации и ее уникальность. Основным критерием выделения коры выветривания в разрезах скважин является переход от неизмененных пород фундамента к выветрелым породам с увеличением степени изменения вверх по разрезу и соответственно наличие минералого-геохимической зональности в профилях выветривания.

Породы фундамента Южно-Татарского и Северо-Татарского сводов представлены метаморфическими (гнейсы, амфиболиты, кристаллические сланцы и др.) и в меньшей мере магматическими (габбро-диабазы, габбро-нориты и др.) комплексами. По количественному взаимоотношению главных породообразующих минералов метаморфические породы делятся на две формации – мафит-кремнекислую и глиноземисто-высокоглиноземистую. Разнообразие материнских пород фундамента во многом определяет особенности профиля выветривания и состав новообразованных гипергенных минеральных ассоциаций, и, в первую очередь, состав ассоциаций глинистых минералов. На базе количественного соотношения основных глинистых минералов данных кор выветривания – каолинита, хлорита, иллита и смешанолойной фазы иллит-сметтит, выделены ведущие парагенетические ассоциации глинистых минералов и установлено их

¹ ИГиНГТ КФУ, Казань, lena353@list.ru

распределение, как по профилю выветривания, так и в пределах изученных площадей (Сидорова, Ситдикова, 2013).

Значительное содержание пироксенов, оливина, амфиболов в составе магматических и метаморфических пород мафит-кремнекислой формации обуславливает развитие каолинит-хлоритовой, каолинит-иллитовой, хлорит-смешанослойной иллит-смектитовой, иллит-хлоритовой и др. ассоциаций глинистых минералов, отличительной особенностью которых является подчиненное значение каолинита в составе ассоциации. Типичными минералами для метаморфических пород глиноземисто-высокоглиноземистой формации являются кордиерит, силлиманит, реже гранат, что определяет развитие в основном хлорит-иллит-каолинитовой, иллит-каолинитовой и смешанослойной иллит-смектит-каолинитовой ассоциаций. При увеличении степени выветрелости пород в верхних зонах профиля выветривания содержание глинистой компоненты по метаморфическим породам разных формаций схоже и представлено ассоциациями с преобладанием каолинита. Отмечается, что для нижних зон профиля выветривания на начальных этапах гипергенного изменения пород фундамента состав ассоциаций глинистых минералов наиболее сложен и разнообразен.

Полученные данные свидетельствуют об однотипной направленности процессов выветривания по различным породам фундамента, что приводит к схожему составу продуктов выветривания. В большинстве изученных профилей каолинит преобладает среди глинистых минералов и является конечным продуктом выветривания, процентное содержание которого увеличивается в верхних зонах профиля. При этом структурно-морфологические особенности каолинита изменяются по профилю выветривания и зависят во многом от наличия в системе минералообразования различных компонент, в том числе, катионов железа и магния (Котельников и др., 2006). Степень совершенства кристаллической структуры изученных каолинитов оценивалась по нескольким параметрам, полученным при анализе рентгеновских дифрактограмм глинистой фракции (индексы HI, AGFI, IK и др., размер ОКР, интеркаляция ДМСО), а также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). При сопоставлении полученных данных по интеркаляции каолинитов ДМСО с рассчитанными индексами «кристалличности» и размерами ОКР, четкую зависимость между этими параметрами выявить достаточно трудно. В

целом, для большинства изученных образцов выделяется закономерность, при которой каолиниты с меньшими значениями ОКР и низкой степенью «кристалличности» обладают наибольшей способностью к разбуханию при взаимодействии с ДМСО. Степень совершенства кристаллической структуры каолинита по ЭПР-спектрам принято оценивать по интенсивности центральной линии триплета широких линий в области $g \approx 4.3$ (сигнал В), которая для каолинита с высокой степенью кристаллического совершенства должна быть слабее относительно боковых линий на фоне возрастания интенсивности сигнала А (узкие линии с $g \approx 2.0$) (Бортников и др., 2010). Данные по спектрам ЭПР также подтверждают, что каолинит с наилучшими структурно-морфологическими параметрами будет характерен для верхних зон профиля выветривания.

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.

Лاپинская Т.А., Журавлев Е.Г. Погребенная кора выветривания фундамента Волго-Уральской газонефтеносной провинции и ее геологическое значение. М.: Недра. 1967. 174 с.

Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М. Ассоциации глинистых минералов древних кор выветривания – потенциальных коллекторских зон кристаллического фундамента Татарского свода. Георесурсы. 2013. №5(55). С. 3-7.

СПЕЦИФИКА СОСТАВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В РИЗОСФЕРЕ ЕЛИ И КЛЕНА В ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

**Т.А. Соколова¹, И.И. Толпешта¹,
И.В. Данилин¹, Ю.Г. Изосимова¹**

В образцах, взятых в пятикратной повторности из горизонта AELao подзолистой почвы из ризосферы клена (*Acer platanoides*) и ели обыкновенной (*Picea abies*) и из того же горизонта соответствующих вмещающих почв, определяли кислотно-основные характеристики и состав глинистых минералов в илистой фракции. Содержание отдельных групп глинистых минералов определяли по модифицированной методике Э. А. Корнблума (Соколова и др., 2005). Результаты обрабатывали методами непараметрической статистики.

На участке под еловым древостоем и ризосфера, и вмещающая почва имеют достоверно более низкие значения pH. При этом значения pH в ризосфере ели достоверно ниже, чем во вмещающей почве, а в ризосфере клена значимых различий между этими показателями не выявлено.

Почва ризосферы обоих видов деревьев по сравнению с вмещающей почвой характеризуется более высоким содержанием слюды и иллитов в составе илистой фракции, что подтверждается данными рентген-дифрактометрии и результатами определения калия в 3М HCl-вытяжке при кипячении. Увеличение количества иллитов в ризосфере отмечается в почвах разных природных зон (Bourbia et al., 2013), что можно объяснить интенсификацией в ризосфере процессов физического дробления этих минералов, заключенных в составе более крупных фракций, под влиянием растущих корней (April, Keller, 1990) и усилением процесса иллитизации. Последнему способствует повышение концентрации калия, многократно отмечаемое в ризосфере различных древесных пород (Calvaruso et al., 2014, Turpault et al., 2005 и др.), особенно при наличии на корнях эктомикоризных грибов (Griffits, 1994).

В почве ризосферы ели и во вмещающей почве под еловым лесом в составе илистой фракции содержится больше лабильных минералов и меньше каолинита, слюды и иллитов, чем в почве ризосферы клена и во вмещающей почве под кленовой парцеллой. Эти различия частично

¹ Факультет почвоведения МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, sokolt65@mail.ru

можно объяснить пространственной неоднородностью состава глинистого материала покровного суглинки, и частично — спецификой функционирования разных древесных культур и связанного с ними микробного сообщества, определяющей более низкие значения pH в почве под еловым древостоем.

Почва ризосферы клена по сравнению с вмещающей почвой характеризуется более продвинутой стадией хлоритизации минералов группы почвенных хлоритов и соответственно — меньшим содержанием лабильных минералов вследствие благоприятных для процесса хлоритизации кислотно-основных условий. В почве ризосферы ели по сравнению с вмещающей почвой выявлена тенденция к более глубокой трансформации слюд и иллитов в лабильные структуры за счет более кислой реакции среды, способствующей мобилизации Al.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-29-05028 МК

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И., Глинистые минералы в почвах. Тула: Гриф и К. 2005. 336 с.

April R., Keller D. Mineralogy of the rhizosphere in forest soils of the eastern United States // Biogeochemistry. 1990. V. 9. P. 1–18.

Bourbia S.M., Barré P., Kaci M.B.N. et al. Potassium status in bulk and rhizospheric soils of olive groves in North Algeria // Geoderma. 2013. Vol. 197–198.

Calvaruso C., Collignon C., Kies A., Turpault M.-P. Seasonal evolution of the rhizosphere effect on major and trace elements in soil solutions of Norway spruce (*Picea abies*) and Beech (*Fagus sylvatica*) in an acidic forest soil // Open Journal of Soil Science. 2014. Vol.4. 3. 323-336.

Griffiths R.P., Baham J.E., Caldwell B.A. Soil solution chemistry of ectomycorrhizal mats in forest soil // Soil Biol. Biochem. 1994. Vol. 26. P. 331-337.

Turpault M.-P., Utérano C., Boudot J.-P., Ranger J. Influence of mature Douglas fir roots on the solid soil phase of the rhizosphere and its solution chemistry // Plant and Soil. 2005. Vol. 275.

ПРОФИЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В СОПРЯЖЕННЫХ ПОЧВАХ СОЛОНЦОВОГО КОМПЛЕКСА СЕВЕРНОГО ПРИКАСПИЯ

Е.Б. Варламов¹, М.П. Лебедева, Н.А. Чурилин, А.Е. Чурилина

Проведено исследование профильного распределения глинистых минералов в ряду почв трехчленного солонцового комплекса северо-западной части Северного Прикаспия, представляющей собой бессточную глинистую равнину с хорошо выраженным микрорельефом. Изучены почвы Джаныбекского стационара Института лесоведения РАН, генетические особенности которых ранее были хорошо изучены (Роде, Польский, 1961). Внутривертикальное изменение глинистого материала под влиянием почвообразования в почвах солонцового комплекса для разных регионов России представлено в ряде работ (Травникова, Мясников, 1973; Дементьева, 1975; Горбунов и др., 1975, Чижикова и др., 1973, 2017, 2018). Влияние почвообразовательных процессов (щелочного гидролиза, осолонцевания, осолодения) на изменение минералогического состава ила в поверхностном микрогоризонте бывшего пахотного горизонта в постагrogenных солонцах рассмотрено для старозалежных почв Болгарии (Toma, Shishkov, Kolev, 2014) и России (Варламов и др., 2017, 2018). Почвообразующими породами являются нижнехвалынские пылеватые суглинки, на которых развит трехчленный солонцовый комплекс: солончаковатые солонцы микроповышений (Разр. 02-15), светло-каштановые почвы микросклонов (Разр. 03-15) и лугово-каштановые почвы микрозападин (Разр.04-15). Особенностью данного сопряженного комплекса является расположение профилей солонцов мелких не только на микроповышении, но и в микропонижении около микрозападины (Разр. 01-15). Неоднородность растительного покрова обусловлена степенью засоления почв солонцовых комплексов. На микроповышении (Разр. 02-15), произрастают более галофитные виды, среди которых преобладает *Kochia prostrata* (L.) Schrad (*Bassia prostrata*) прутняка простертый (семейство Chenopodiaceae), в солонце (Разр. 01-15), в нижней части склона преимущественно разреженным покровом из черной полыни и прутняка. В западинах (Разр. 04-15), характерны степные виды, которые представлены многолетними травянистыми растениями

¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Москва, evgheni968@rambler.ru

(*Stipa sp. Divers.*, *Fmygdalus nana*) кроме них встречаются кустарники – (*Spiraea hypericifolia*, *S. crenata*) и другие. На микросклонах (Разр. 03-15) преобладает ромашник.

Целью работы было выявление особенностей распределения глинистых минералов в профилях сопряжённого ряда почв трехчленного солонцового комплекса по микрорельефу и специфического для изученной территории расположения солонца мелкого в западине нижней части склона.

Методы. Изучен состав глинистых минералов во фракции <1мкм. Фракционное разделение образцов проведено по методике Горбунова (1963) путем последовательного отмучивания. карбонаты легкорастворимые соли и аморфные вещества перед фракционированием удалялись. Минералогический состав исследовали с помощью универсального рентгендифрактометра HZG-4a. Режим съемки: излучение Cu, напряжение на трубке 30кВ сила тока 20мА, угловая скорость движения счетчика 2θ град/мин, расчеты производили с применением программного обеспечения Дифрактометр-авто, версия 2014, разработчик ООО «Ирис». Съемка ориентированных препаратов насыщенных магнем. выполнена для фракции <1мкм в трех состояниях образца: воздушно-сухом, сольватированном этиленгликолем, после прокаливания в течении 2-х часов при температуре 550°C. Качественный состав минералов установлен по известным рекомендациям (Рентгеновские методы и структура., 1965; Градусов, 1967; Соколова и др., 2005). Количественный анализ глинистых минералов проведен по соотношению основных минеральных фаз, метод (Biscaye. 1965).

Результаты. Для всех почв комплекса установлена одна ассоциация глинистых минералов: неупорядоченные смешанослойные образования (СО) с крупными блоками смектитовых пакетов, которые преобладают над иллитовыми; иллиты; обломочные совершенные каолиниты; магнезиально-железистые хлориты. Это свидетельствует об однотипности почвообразующих пород и единого источника сноса.

Элювиально-иллювиальное распределение илистой фракции сопровождается заметным изменением профильного содержания глинистых минералов во всех типах почв комплекса, но с разной степенью выраженности - она наибольшая в обоих разрезах солонцов по сравнению с другими типами почв комплекса. Но среди сравниваемых солонцов элювиально-иллювиальная дифференциация выражена сильнее в

солонце нижней части микросклона (в разр. 01-15), что мы связываем как с процессом лессиважа, так и процессом осолодения, выявленного на макро- и микроуровнях данного профиля.

Профильное распределение иллита в поверхностных горизонтах всех почв комплекса имеет одну и ту же закономерность - максимум в поверхностных горизонтах, что связывается нами с процессом иллитизации (Соколова и др., 2000). Распределение хлорита и каолинита характеризуется постепенным увеличением содержания с глубиной. В составе неупорядоченных иллит-сметитовых образований отмечено увеличение количества лабильных пакетов смектита с глубиной, но максимум их содержания во всех почвах выражен в срединных горизонтах. В зависимости от типа почв глубина максимального содержания СО варьирует от 15 см в солонцах до 50 см в лугово-каштановой почве. В изученном ряду почв отмечены особенности состояния кристаллической решетки СО. В солонцах выявлено максимальное проявление супердисперсного состояния смешанослойной фазы, которое проявляется в слабой выраженности пиков 1.8-2.4 нм и второго порядка 8.4 - 8.9. В других почвах оно выражено в существенно меньшей степени, но его наличие позволяет предполагать, что каштановая и лугово-каштановая почвы пережили ранее процесс осолонцевания (щелочного гидролиза). Под влиянием этого процесса изменение массы глинистого материала по профилю почв комплекса определяется различной скоростью реализации рядов деградационных трансформаций по слюдам и хлориту через смешанослойные фазы до смектита и иллита. Особенностью состава солонца мелкого в нижней части микросклона по сравнению с солонцом на микроповышении является его более легкий гранулометрический состав, более высокое содержание смешанослойных образований в солонцовом горизонте по сравнению с породой, более контрастное перераспределение минеральных фаз по генетическим горизонтам.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-016-00129 А), Президиума РАН по гранту в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы.

Варламов Е.Б., Лебедева М.П., Чурилин Н.А., Чурилина А.Е. Особенности профильного распределения минералов во фракциях разной размерности в солонце корковом светлом сухостепной зоны юга России // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. 2018. Вып. 93. С. 144-172. doi: 10.19047/0136-1694-2018-93-144-168

Дементьева Т.Г. Химико-минералогические особенности почв солонцового комплекса пустынно-степного Заволжья // Почвоведение. 1975. №4. С. 98-112.

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

Роде А.А., Польский М.Н. Почвы полупустыни Северо-Западного Прикаспия и их мелиорация // Тр. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 56. С. 3-21.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах: Учеб. пособие. М., 2005.

Соколова Т.А., Тесленко Л.Н., Романенков В.А. Гранулометрический состав и состав глинистых минералов в целинных и мелиорированных солонцах Северного Прикаспия // Биологические науки. 1989. № 12. С. 87-92.

Соколова Т.А., Сиземская М.Л., Сапанов М.К., Толпешта И.И. // Изменение содержания и состава солей в почвах солонцового комплекса Джанибекского стационара за последние 40-50 лет // Почвоведение, 2000, №11, С 1328-1339

Травникова Л.С. О географии и генезисе глинистого материала солонцовых почв. // Тез. докл. 5-го съезда ВОП. Вып.1. Минск. 1977. С.156-157.

Травникова Л.С. Минералогический состав фракции <1m некоторых солонцов черноземной и каштановой зон. // Бюлл. Почв. ин-та. Вып.2 С.52-60.

Чижикова Н.П., Градусов Б.П., Травникова Л.С. Особенности профилей глинистого материала почв Барабинской лесостепи в связи с их эволюцией. // Науч. докл. высш. шк. Биол. н. 1973. №8. С.99-106.

Biscaye P.E/ Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean// Geochem. Techn. Rept. N.Y. 1964.

Toma Shishkov. N. Kolev/ The soils of Bulgaria. Springer Dordrecht Heidelberg New York London. 2014. P/ 152.

МАТЕРИАЛЫ

**IV Российского совещания по глинам и глинистым
минералам – ГЛИНЫ-2019**

**СЕКЦИЯ С4: Глинистые минералы в корях выветривания,
почвах и палеопочвах, органо-глинистые
взаимодействия**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ИЗМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В СЛАБОРАЗВИТОЙ ПОЧВЕ ПОД ЛЕСОМ ЩЕЛИХОВСКОГО ЛЕСХОЗА ПОСЛЕ КОРЕННОЙ РЕМЕДИАЦИИ ЛОПАТИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АППАТИТОВ.

И.С. Солдатова¹, А.А. Пузикова²

Лопатинские карьеры располагаются между Воскресенском и Егорьевском на выровненном пространстве левобережья р. Москвы. Здесь добывается фосфатное сырье, используемое для получения минеральных удобрений. Карьеры тянутся с некоторыми перерывами почти на три десятка километров. Каждый из карьеров имеет длину 400-500 м и более с шириной в сотни метров и глубиной до 30 м. Борта карьеров крутые, и осыпаются, так как сложены рыхлыми породами (песками, песчаными глинами). В геологическом строении района принимают участие мезозойские отложения - преимущественно суглинки и пески юрского возраста, на которых участками залегают раннемеловые пески. В фосфоритовых слоях в большом количестве встречаются раковины аммонитов, иногда с великолепно сохранившейся блестящей перламутровой поверхностью раковин, а в верхних песчаных слоях в отдельных местах имеются в изобилии небольших размеров хорошо сохранившиеся белемниты мелового возраста. Прилегающая территория занята смешанными лесами. По мере выработки минерального сырья эти карьеры подвергались коренной ремедиации и в основном они возвращались гослесфонду под посадку лесов.

Объектами нашего исследования послужили образцы глинистого материала из почвенного профиля слабообразитой почвы ремедиационного участка бывшего отвала производственного карьера реплантационного (глауконитовым, предположительно) песком. Название почвы по классификация 2004/2008; WRB 2014. Пелозём техногенный стагниковый гумусово-слабообразитый супесчаный стратифицированный Technosols реферативная почвенная группа Spodic

¹ МФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, факультет ЛТ, Мытищи, stasid49@gmail.com

² МФ МГТУ им. Н.Э. Баумана, факультет ЛТ, Мытищи, inna.solodovnikova@mail.com

основной квалификатор FADS-2 код. Развитие почвы ограничивается её молодостью и датируется началом почвообразования с 1986 г после посадки леса. Растительное сообщество леса искусственной посадки представлено: ель, сосна, карельская береза, сибирский кедр. Деревья густо посажены в ряды, в настоящее время кроны частично смыкаются (ель, сосна).

Изучен состав глинистых минералов фракции <1мкм. Фракционное разделение образцов проведено по методике Горбунова (1963) путем последовательного отмучивания. Минералогический состав исследовали с помощью универсального рентгендифрактометра HZG-4a излучение Cu напряжение на трубке 30кВ сила тока 20мА, расчеты производили с применением программного обеспечения дифрактометр-авто, версия 2014, разработчик ООО «Ирис». Съемка ориентированных и насыщенных магнием препаратов выполнена в трех состояниях образца: воздушно-сухом, насыщенным этиленгликолем, после прокаливании в течении 2-х часов при температуре 550°C с целью уточнения особенностей кристаллохимического строения лабильных минералов. Качественный состав минералов установлен по известным рекомендациям (Рентгеновские методы и структура, 1965; Соколова и др., 2005).

Фракционирование показало, что верхний горизонт слаборазвитой почвы содержит незначительное количество тонкодисперсного материала фракции <1 мкм (не более 10%), а содержание ила в исходном песке мене 6 %.

Основными компонентами илистой фракции верхнего горизонта слаборазвитой почвы являются иллиты, смешанослойные образования ряда иллит-сметтит, плохоупорядоченные каолиниты. Кроме указанных компонентов присутствуют в значительных количествах соединения полуторных оксидов железа и алюминия. Также установлено в незначительных количествах присутствие тонкодисперсного кварца, и предположительно его аллотропной модификация α- кристобалит. Кроме указанных аморфных компонентов типа оксидов-гидроксидов железа и алюминия присутствуют минералы с деформированной структурой.

Присутствие этих соединений существенным образом сказывается на снижении интенсивности дифракционных диагностических пиков. Присутствие рассматриваемых соединений обуславливается нами наличием широкого общего рефлекса $4.4\text{\AA}$ рентгендифрактограммы ориентированного препарата илистого вещества, не обработанного перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона.

Основными компонентами илистой фракции исходной породы отвала также являются иллиты, смешанослойные образования ряда иллит-сметтит, плохоупорядоченные каолиниты. Кроме указанных компонентов присутствуют, в значительных количествах соединения полуторных оксидов железа и алюминия. Также установлено в незначительных количествах присутствие тонкодисперсного кварца. Кроме указанных аморфных компонентов типа оксидов-гидроксидов железа и алюминия присутствуют минералы с деформированной структурой. Присутствие этих соединений существенным образом сказывается на снижении интенсивности дифракционных диагностических пиков. Присутствие рассматриваемых соединений обуславливается нами наличием широкого общего рефлекса $4.4\text{\AA}$ рентгендифрактограммы ориентированного препарата илистого вещества не обработанного перекисью водорода и реактивом Мера и Джексона. Последние компоненты нами диагностированы по сильному остроконечному рефлексу $4.04\text{\AA}$

Таким образом, в ходе ремедиации территории Лопатинского карьера особый гранулометрический состав почвенного субстрата с дефицитом тонкодисперсного материала приводит к формированию под лесом слаборазвитой почвы.

Выводы:

Незначительное увеличение количества фракции <1 мкм верхнего горизонта почвы сопровождается увеличением не только смешанослойных минералов, иллита и каолинита, но и тонкодисперсной размерности кластогенных слоистых силикатов, а небольшой резерв

тонкодисперсных минералов говорит о преобладании в перемещенном материале кластогенных минералов тонкопылеватой размерности.

Интенсивная транспирация растениями доступной влаги из верхнего горизонта слабобразвитой почвы приводило к периодически возникающим явлениям незначительного набухания (во влажном состоянии) и значительной усадки, т.е. уплотнения при высыхании минерального субстрата, приводит к физическому дроблению исходного минералогического субстрата.

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории минералогии и микроморфологии Почвенного института им. В.В. Докучаева и особо заведующую Лебедевой М.П. за помощь, ценные советы и возможность выполнить изложенную работу.

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

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах: Учеб.пособие. М., 2005.

Biscaye P.E/ Mineralogy and sedimentation of the deep-sea sediment fine fraction in the Atlantic Ocean// Geochem. Techn. Rept. N.Y. 1964.

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ БИОТИТА В ПОЧВЕ

А.А. Воробьева¹, О.В. Доржиева², И.И. Толпешта¹

Для изучения выветривания биотита в почве и оценки вклада деятельности микроорганизмов, растений и почвенного раствора в процессы трансформации биотита был проведен полевой опыт. Чтобы уточнить и подтвердить механизмы трансформации, установленные с помощью рентгендифрактометрического анализа, был использован метод ИК-спектроскопии. Цель исследования - по ИК-спектрам оценить степень и направление трансформационных изменений биотита.

Объектом исследования была илистая фракция тест-биотита, инкубированная в горизонте AEL подзолистой почвы в течение четырех лет. Опыт был проведен в четырех вариантах, по пять повторностей в каждом. Минерал был помещен в почву в контейнерах из: 1) лутрасила, пропускающего через ячейки почвенный раствор, тонкие корни растений, грибные гифы и бактериальные клетки; 2) нейлонового полотна, сквозь которое в контейнер проникают почвенный раствор, гифы и бактерии; 3) из гидрофильной мембраны на фторопластовой основе МФФК-3Г с размером пор 0,45 мкм, пропускающими почвенный раствор и клетки бактерий. Четвертый вариант опыта был контрольным, т.е. не подвергался инкубации в почве в течение четырех лет. После четырех лет инкубирования минерал был извлечен из почвы и изучен методом рентгеновской дифракции на приборе ДРОН-3 с использованием медного анода. Изучение рентгенодифракционных картин и изменения состава обменных катионов показало, что после 4-х летнего пребывания в горизонте AEL подзолистой почвы биотит трансформировался в вермикулит, смешанослойный биотит-вермикулит и почвенный хлорит. Наиболее интенсивно вермикулитизация происходит при воздействии на биотит гиф грибов и тонких корней растений. Процесс хлоритизации однозначно диагностирован при воздействии на биотит корней растений и грибных гиф.

Для изучения трансформации биотита методом ИК-спектроскопии было выбрано по одному образцу, наиболее сильно отражающему

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва

² ИГЕМ РАН, Москва

характер трансформационных изменений минерала внутри каждого варианта. ИК-спектры поглощения были получены до и после удаления адсорбированной воды при помощи ИК Фурье-спектрометра VERTEX 80v фирмы Bruker. Съемка образцов производилась в средней области ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) в условиях вакуумной откачки с точностью 256 сканирований/образец и разрешением 4 см^{-1} .

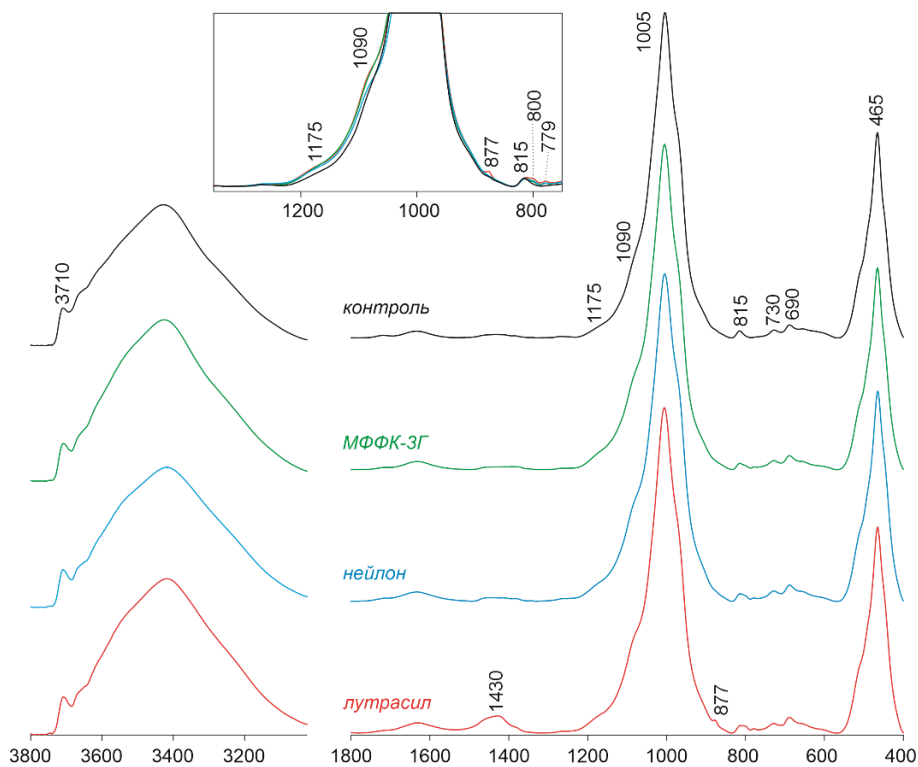


Рис. 1. ИК-спектры исходного тест-биотита и биотита разных вариантов после пребывания в почве

На ИК-спектрах изученных образцов (рис. 1) четко выделяются полосы поглощения в области валентных Si–O колебаний с максимумом 1005 см^{-1} и деформационных Si–O колебаний с максимумом 465 см^{-1} , которые являются характеристическими для биотита (Farmer, 1974).

На ИК-спектрах выделяются перегибы в области 1090 и 1175 см⁻¹. Это валентные колебания Si-O, свойственные диоктаэдрическим структурам (Farmer, 1974; Madejova & Komadel, 2001). Интенсивность этих отражений увеличивается во всех вариантах опыта по сравнению с контролем. Можно предположить, что в процессе трансформации биотита преимущественно разрушается октаэдрическая сетка и образуется аморфный кремнезем.

Полосы поглощения в области 1430 и 877 см⁻¹, отсутствующие в исходном образце, появляются на ИК-спектрах биотита после его пребывания в почве. Наибольшая их интенсивность наблюдается в варианте опыта с лутрасилом. Согласно литературным данным, эти полосы поглощения могут быть от карбоната кальция либо от ионов аммония (Madejova & Komadel, 2005). Хотя перед XRD-анализом все образцы переводились в Са-форму и, теоретически могло произойти образование карбоната кальция, отражения 0,303 нм на рентгендифрактограммах, свойственное карбонату кальция, не прописывается, то есть в значительных количествах карбонат кальция при такой обработке не образовался. А ион аммония, который всегда в определенных количествах присутствует в горизонте AEL исследованной почвы, вполне мог закрепиться на обменных позициях вермикулитизованных структур.

Интенсивность поглощения полос 800 см⁻¹ и 779 см⁻¹ увеличивается в ряду: контроль < МФФК-3Г < нейлон < лутрасил (рис. 1, врезка). Указанные полосы предположительно можно отнести к деформационным колебаниям Al-O-Al в октаэдрах (Farmer, 1974). Возможно, что увеличение интенсивности указанных полос связано с образованием почвенных хлоритов, которые, согласно XRD-анализу, наиболее интенсивно образуются в первых двух вариантах опыта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-04-00374).

Farmer V.C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical society, 1974. 539 p.

Madejová J. & Komadel P. Baseline studies of The Clay Minerals Society source. Clays: Infrared Methods. Clays and Clay Minerals. 2001. Vol. 49, No. 5, p. 410–432.

Madejová J. & Komadel P. Information available from infrared spectra of the fine fraction of bentonites: In "The application of vibrational spectroscopy to clay minerals and layered double hydroxides", J. Theo Klopogge ed. CMS Workshop Lectures, Vol. 13, The Clay Minerals Society, Aurora, CO. p. 65-98.

СОРБЦИЯ ИОНОВ Cu(II) ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ ДЕРНОВО-ГЛЕЕВОЙ ПОЧВЫ

**М.И. Пятова¹, И.И. Толпешта¹, Н.Ю. Барсова¹, Ю.Г. Изосимова¹,
М.М. Карпухин¹**

Каолинит и иллит являются преобладающими компонентами илистой фракции в горизонте АУ дерново-глеевой почвы.

Цель работы: выявить закономерности сорбции ионов Cu(II) на каолините, мусковите и их смеси до и после взаимодействия минералов с водорастворимым органическим веществом, выделенным из горизонта АУ дерново-глеевой почвы.

Объекты и методы: Объектом исследований являлись каолинит, мусковит и водная вытяжка из горизонта АУ дерново-глеевой почвы (разрез заложен в 94 квартале Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника (ЦЛГПБЗ)), содержащая 60 мг/л Сорг. Ниже приведена схема постановки эксперимента (рис.1,2).

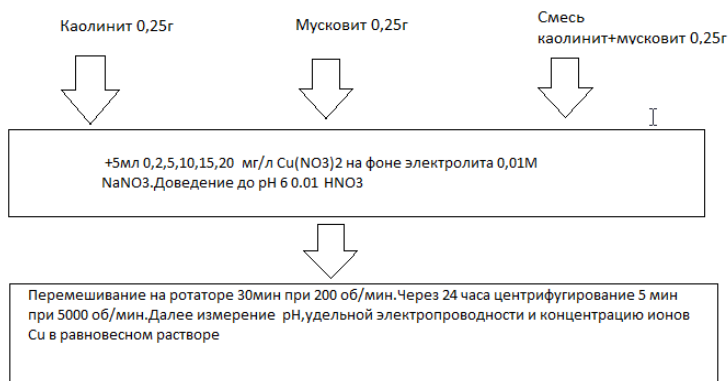


Рис. 1. Схема проведения эксперимента по сорбции Cu(II) на каолините, мусковите и смеси каолинита и мусковита (50:50)

Все сорбционные эксперименты проводили при одинаковой ионной силе, равной 0.01 м/л. Содержание Сорг. определяли методом Тюрина с фотометрическим окончанием на спектрофотометре UNICO

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, Факультет почвоведения, Москва, pyatova_maria@mail.ru

1201, pH определяли потенциометрически с использованием иономера METTLER TOLEDO SevenGo pro. Величину ионной силы в равновесных растворах контролировали путем измерения удельной электропроводности, которая во всех экспериментах составляла 1.02 смоль/см. Концентрацию Cu определяли с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110. Сорбционные эксперименты проводились в трехкратной повторности. По результатам сорбционных экспериментов строили изотермы сорбции ионов Cu(II).

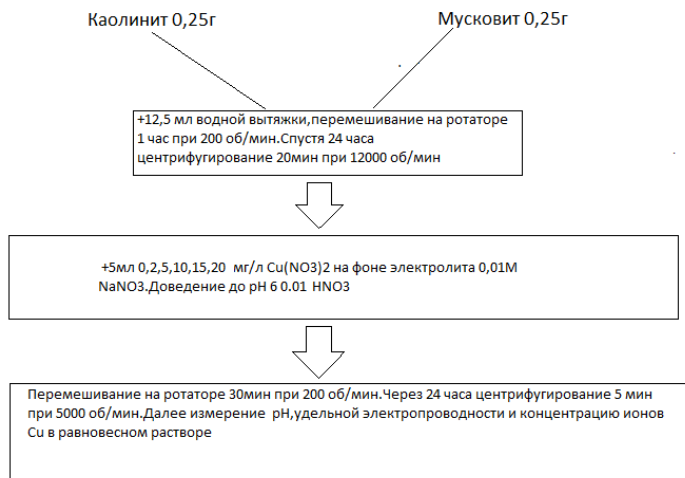


Рис. 2. Схема проведения эксперимента по сорбции Cu(II) на каолините и мусковите, предварительно обработанных водной вытяжкой.

Получили, что условиях проведенного эксперимента каолинит в целом сорбировал около 100% от внесенной меди. Изотерма сорбции каолинитом не описывается ни уравнением Фрейндлиха ($n > 1$), ни уравнением Ленгмюра ($R = 0.6$). Максимальное количество сорбированной меди каолинитом составило 352 мг/кг, а lg коэффициента распределения варьировал от 4.9 до 4.3 в разных повторностях опыта. Максимальная сорбция мусковита оказалась на 28 % меньше по сравнению с каолинитом. Изотерма сорбции мусковитом также не описывается ни уравнением Фрейндлиха ($n > 1$), ни уравнением Ленгмюра ($R = 0.5$). Максимальная сорбция в смеси каолинита и мусковита (в соотношении 50:50) также

уменьшилась на 28%, а изотерма сорбции не описывается вышеперечисленными уравнениями. Разницу в количестве сорбируемой меди вышеперечисленными минералами можно объяснить большей долей площади рН-зависимой поверхности у каолинита по сравнению с мусковитом. При добавлении к каолиниту водорастворимого органического вещества максимальная сорбция на каолините практически не изменилась. Изотерма сорбции удовлетворительно описывалась уравнением Фрейндлиха ($R^2 = 0.9$). K_f , характеризующий прочность связи, уменьшился практически на единицу. Параметр n варьировал в пределах 0.7–0.1 в разных повторностях опыта, что можно объяснить сильной разнородностью сорбционных центров и, возможно, незначительной сорбцией органического вещества на каолините. При добавлении водорастворимого органического вещества к мусковиту максимальная сорбция меди снизилась на 30%, что, вероятно, связано с блокировкой сорбционных центров на боковых сколах минералов. В целом механизмы сорбции ионов меди на модифицированных ВОВ поверхностях каолинита и мусковита остались не выясненными. Решение этого вопроса требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-29-05028 мк)

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕРА УСКОЛЬ (РЕСПУБЛИКА ХАКАСИЯ)

М.О. Хрущева¹, Т.С. Небера¹

Озеро Усколь территориально расположено в пределах Южно-Минусинской котловины, на левом берегу реки Енисей вблизи устья реки Абакан. Отложения водоема представлены аллювиально-делювиальными осадками, в основном, глинами и илами. Подстилающими породами служат пепловые туфы, песчаники с прослоями известняков самохвальской свиты нижнего карбона.

Опробование проводилось путем прохождения профиля, проходящего вкрест простираения продольной оси водоема. Точки отбора располагались через каждые 50 м друг от друга. В каждой точке отбиралось 10 образцов, от поверхности до глубины 1 метра (через каждые 10 см). Всего отобрано и проанализировано 80 образцов.

Работа основана на данных, полученных в результате проведения рентгенофазового анализа на оборудовании ЦКП «Аналитический центр геохимии природных систем» ТГУ. Анализ проводился на приборе X'Pert Pro (Panalytical). Дифрактограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения High Score и международной базы данных PDF-4 Minerals 2019.

Общий минеральный состав донных осадков озера Усколь представлен: кварцем, анальцимом, калиевыми полевыми шпатами, альбитом, кальцитом, гипсом, галитом и глинистыми минералами. На долю глинистых минералов приходится от 15 до 85% от всего объема образца. Тенденция к увеличению количества глинистых наблюдается по мере удаления от берега водоема.

Основной целью данной работы была диагностика глинистых минералов в разрезе осадков озера, так как именно они могут служить индикаторами палеоклимата и фациальных обстановок осадконакопления района (Sakharov at all, 1999; Солотчина и др., 2004).

Анализ глинистых минералов проводился в ориентированных препаратах с последующей их съемкой в воздушно-сухом состоянии,

¹ ТГУ, Томск, masha2904@mail.ru

после прокаливания при температуре 550°C в течение 2 часов и после насыщения глицерином.

В верхней части разреза встречаются в основном иллит и цеолит (анальцит). На глубине 40–60 см от поверхности встречается набухающий хлорит. С глубиной в разрезе появляются смешанослойные образования типа Na-ректорит (Дриц, Коссовская, 1990). Стоит отметить, что Na-монтмориллонит диагностируется по всему разрезу.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-35-90056.

Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука. 1990. 214 с.

Солотчина Э.П., Кузьмин М.И. Прокопенко А.А. и др. Глинистые минералы и палеоклиматические сигналы в голоцен-плейстоценовых осадках озера Байкал. Докл. РАН. Т. 398, №3. 2004. с.390-395.

Sakharov B.A., Lindgreen H., Salyn A.L., Drits V.A. Determination of illite-smectite structures using multispecimen X-ray diffraction profile fitting. Clays and Clay Minerals. 1999. V. 47. 555–566 pp.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛЕЙСТОЦЕНОВЫХ ПАЛЕОВЕРТИСОЛЕЙ ЦЕНТРА РУССКОЙ РАВНИНЫ

А.Е. Чурилина¹, И.В. Ковда¹

Вертисоли — почвы, преимущественно характерные для тропического и субтропического климата, в настоящее время эти почвы описаны и для семиаридного и аридного климата (Хитров Н.Б., Роговнева Л.В. 2014) и даже для ультраконтинентального климата (Kovda I. et al. 2017). Природа вертисолей наследуется от материнских пород. Именно они обуславливают одно из главных свойств этих почв — способность к усадке и набуханию за счет присутствия (а зачастую и доминирования) набухающих минералов группы смектитов. При этом важно чередование влажного и сухого сезонов. Во время сухих периодов в почве возникают трещины, которые позволяют атмосферным осадкам проникать сразу вглубь толщи, тем самым вызывая набухание лабильных минералов и относительно быстрое увеличение объема почвы. Это приводит к возникновению стресс-кутан, характерных поверхностей скольжения (сликенсайдов) и клиновидных агрегатов. Также возможно формирование характерного микрорельефа — гильгаи.

За последние 20 лет появилось много исследований, посвященных погребенным вертисолям (Caudill M.R. et al. 1997, Kovda I.V. et al. 2008, Борисов А.В. и др. 2008). Действительно, эти объекты представляют интерес для палеопочвоведения, так как при погребении данные почвы сохраняют некоторые морфологические признаки, а также глубины горизонтов, что объясняется высокой плотностью вертисолей.

Нами было исследовано обнажение на правом берегу р. Волги (Светлоярский район Волгоградской области) близ с. Райгород. На уровне 17,6 м от современной поверхности нами описана палеопочва (pRG), сформированная в тяжелом пылеватом суглинке.

Также в данной работе нами рассматривалась погребенная вертисоль (pNP) с сохранившимся палеомикрорельефом гильгаи (Новопоселковский карьер, Курская область). Анализировались образцы двух профилей с микроповышения и западины.

Так как набухаемость вертисолей и возникновение сликенсайдов неразрывно связаны с их минералогией, был проведен

¹ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, Москва, a.e.churilina@gmail.com

рентгендифрактометрический анализ ила (<1 мкм) рассматриваемых профилей.

Выделение фракции проводилось седиментацией по методике Горбунова (1971). Карбонаты, гипс, легкорастворимые соли предварительно удалялись. Изучен состав глинистых минералов в образцах во фракции <1 мкм рентгендифрактометрическим методом. Исследования проводились с помощью универсального рентгендифрактометра HZG-4A фирмы Carl-Zeiss Jena. Из образцов приготавливались ориентированные препараты на стеклянной подложке размером 20x20мм. Съемка проводилась в двух повторностях со смещением плоскости съемки на 90° с целью снижения влияния возможной неоднородности распределения препарата. Для диагностики особенностей смешаннослойной фазы лабильных минералов образцы снимали после сольватации этиленгликолем и после прокаливании при 550°C в течение 2 ч. Соотношение основных минеральных фаз илистой фракции рассчитано по методу Бискайя (Biscaye R.E. 1965). Диагностика минералов проведена по основным методическим разработкам (Рентгенография основных типов почвообразующих минералов, 1983; Градусов Б.П. 1967; Дриц В.А., Сахаров Б.А., 1976; Соколова и др. 2005).

Полученные результаты показали доминирование набухающей фазы во фракции ила (80% для почвы pRG и 70% для pNP), что характерно и для современных вертисолей. При пересчете содержания минералов на почву в целом доминирующей остается смешаннослойная фаза (в среднем 39% для pRG и 29% для pNP). Особенностью диагностированного смектита для обоих объектов является кальциевая форма катионного заполнения. Сопутствующие минералы - хлорит, несовершенный каолинит и сильногидратированный иллит. Стоит отметить, что для почвы pNP содержание иллита и каолинита оказалось выше (до 21% и 12% во фракции), тогда как в почве pRG его содержание не превышало 14% и 7% соответственно. Явных закономерностей в распределении основных минеральных фаз по всем изученным профилям (в том числе по палеомикрорельефу) выявлено не было.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-04- 00638a)

Борисов, А.В. Ковда И.В., Белинский А.Б., Ляхов С.В., Демкин В.А. Слитые погребенные палеопочвы Центрального Предкавказья в третьем тысячелетии до н.э.// Почвоведение. – 2008. – № 5.

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

Градусов Б.П. Рентгендифрактометрический метод в минералогических исследованиях почв. // Почвоведение. 1967. №10. С. 127-137.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов / Труды ГИН. Вып. 295. М.: Наука, 1976. 256 с.

Рентгенография основных типов почвообразующих минералов. / под ред. В.С. Власова (и др.). – Л.: Недра. 1983. – 359с.

Соколова Т.А., Дронова Т.Я., Толпешта И.И. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие. М.. 2005.

Хитров Н.Б., Роговнева Л.В. Вертисоли и вертикальные почвы Поволжья // Почвоведение. 2014. № 12. С. 1383–1403.

Caudill, M.R., Driese, S.G., and Mora, C.I., Physical compaction of vertic paleosols: Implications for burial diagenesis and palaeo- precipitation estimates: Sedimentology, v. 44, 1997, p. 673–685.

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

Kovda I., Goryachkin S., Lebedeva M., Chizhikova N., Kulikov A., Badmaev N. // Geoderma. – 2017. - No 288. – P. 184-195.

Kovda, I.V., Mora, C.I., Wilding, L.P. PaleoVertisols of the northwest Caucasus: (Micro)morphological, physical, chemical, and isotopic constraints on early to late Pleistocene climate. Journal of Plant Nutrition and Soil Science 171, 2008, 498e 508.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ИЛЛЮВИАЛЬНО-ЖЕЛЕЗИСТЫХ ПОДЗОЛОВ ОБЬ-ПУРОВСКОГО МЕЖДУРЕЧЬЯ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

**И.Н. Семенков¹, В.В. Крупская^{1,2,3}, С.В. Закусин^{1,1},
С.А. Гаранина^{1,1}, А.И. Якушев³, П.Р. Енчилик¹**

В таежных ландшафтах Западной Сибири, испытывающих антропогенное воздействие от нефтедобычи, слабо изучен минералогический состав подзолов, не представляющих серьезного интереса для сельского хозяйства.

Цель работы – исследование минералогического состава подзолов Обь-Пуровского междуречья.

Полевые работы проведены в 5 км к СВ от г. Ноябрьска в пределах вытянутой, пологой наклонной песчаной гряды высотой 0,5 м, покрытой бором на подзолах. Иллювиально-железистые подзолы хорошо дренированного междуречья под бором кустарничково-зеленомошно-беломошным сменяются на склонах глубино-глеевыми подзолами, а в краевой зоне болота – торфяной олиготрофной почвой по подзолу и подбуру (Семенков, 2019).

Величина pH в суспензии при постоянном помешивании (соотношение почва: раствор 1:2,5) измерена потенциметрически; содержание углерода органических веществ титриметрически с фенилантраниловой кислотой по И.В. Тюрину (в торфах и подстилках – по потерям при прокаливании); гранулометрический состав дифрактометрически в образцах, растертых пестиком с резиновым наконечником и обработанных 4% Na₃P₂O₇ в Эколого-геохимическом центре географического факультета МГУ. Валовой элементный состав определен рентген-флуоресцентным методом в ИГЕМ РАН на приборе «Axios» фирмы «PANalytical» (Нидерланды) с использованием стандартных российских образцов почв.

Минеральный состав (включая глинистые и неглинистые минералы) основных генетических горизонтов подзолов определен в 10 валовых образцах на геологическом факультете МГУ методом

¹ МГУ имени М.В.Ломоносова, Географический факультет, Москва, semenkov@geogr.msu.ru

² МГУ имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Москва, krupskaya@ruclay.com

³ ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

рентгеновской дифракции как наиболее корректный и информативный. Неориентированные препараты изучали при помощи рентгеновского дифрактометра «ULTIMA-IV» (фирма «Rigaku», Япония) в рабочем режиме 40 кВ, 40 мА и угловом диапазоне измерений 3–65° 2 θ на медном излучении при использовании полупроводникового детектора «DTeX/Ultra». Состав диагностировали посредством сопоставления экспериментальных и эталонных рентгенодифракционных картин спектров минералов из базы данных «PDF-2» в программном пакете «Jade-6.5» компании «MDI» с использованием методических рекомендаций (Дриц, Сахаров, 1976; Дриц, Коссовская, 1990; Moore, Reynolds, 1997). Количественный анализ рассчитан в результате полнопрофильной обработки рентгенодифракционных картин по методу Ритвельда (Bish, Post, 1983; Пущаровский, 2000) в программном продукте «BGMN».

Средние значения величины pH в горизонтах АУЕ, Е, ВН, ВF и С подзолов варьируют в пределах 4,1–5,3. Содержание углерода органических веществ уменьшается от 6,3% в АУЕ и до 0,1% в почвообразующей породе. В большинстве случаев в гранулометрическом составе преобладает мелкий песок и крупная пыль, реже – средний и крупный песок. Доля илистой фракции варьировала в пределах 1–10%. Валовое содержание элементов уменьшается в ряду (подстрочный индекс слева от черты – в оторфованной прослойке, справа – в почвообразующих песках в мг/кг): Si_{344000/416000} – Ca_{2860/429} – Fe_{1770/2140} – Al_{1390/7200} – K_{660/6680} – P_{543/44} – Mg_{464/270} – Mn_{108/58} – Zn_{102/<5} – Ti_{40/930} – Zr_{262/168} – Na_{26/1850} – Cu_{15/<5} – Ni_{15/<5} – Cr_{13/15} – Nb_{9/7} – V_{5/11} – Sr_{4/29} – Co_{<5/<5}.

В изученных подзолах Обь-Пуровского междуречья диагностированы в значимых количествах плагиоклазы, каолинит, калиевые полевые шпаты, кварц, иллит, хлорит и кальцит. Содержание иллита и кальцита варьировало в пределах 2–5% и 0–1% соответственно и не дифференцировано по профилю. Содержание каолинита, плагиоклазов и калиевых полевых шпатов увеличивалось с глубиной с 0,3 до 3,9%, с 3–5 до 7–12% и с 2 до 7–10% соответственно, а кварца – уменьшалось с 90 до 70–80%. Хлориты (вероятно, почвенные хлориты) в значимых количествах (0,3–1,5%) диагностированы в нижней части профиля: горизонтах ВF и С.

Исследование выполнено в рамках проекта РНФ № 17-77-20072.

Семенков ИН. Интенсивность биогенной аккумуляции тяжелых металлов в системе «почвы – растения» Обь-Пуровского междуречья // БИОГЕОХИМИЯ - НАУЧНАЯ ОСНОВА УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ И СОХРАНЕНИЯ ЗДОРОВЬЯ ЧЕЛОВЕКА. труды XI Международной биогеохимической школы, посвященной 120-летию со дня рождения Виктора Владиславовича Ковальского. ТГПУ им. Л.Н. Толстого Тула. 2019. с. 218-221.

Дриц ВА., Коссовская АГ. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990. 214 с.

Дриц ВА., Сахаров БА. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.

Пушаровский ДЮ. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.

Moore DM., Reynolds RCJr. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.

Bish DL., Post JE. Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method // American Mineralogist. 1993. V. 78. P. 932-940.

МАТЕРИАЛЫ
IV РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ГЛИНАМ И
ГЛИНИСТЫМ МИНЕРАЛАМ – ГЛИНЫ-2019

**СЕКЦИЯ С5: Глины и глинистые материалы в качестве
сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при
утилизации токсичных отходов**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ГЕОЛОГИЯ И ЗОНАЛЬНОСТЬ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН РОССИИ

В.В. Жигарев¹, В.В. Корнев²

Месторождения бентонитовых глин – это сложные природные образования, имеющие в каждом конкретном случае исключительные особенности геологического строения, требующие комплексного подхода при их эксплуатации с учетом геолого-минералогических, технологических и качественных особенностей полезного ископаемого.

Изучение месторождений бентонитовых глин требует длительной подготовки, представительного опробирования всех разновидностей бентонита с учетом специфики зональности месторождений, изучения пригодности для всех отраслей, включая перспективные, используя современные методики аналитических работ. В качестве характерного примера рассмотрены некоторые месторождения бентонитовых глин России (Республика Хакасия, Красноярский край).

Месторождения бентонитовых глин Республики Хакасия (10-й Хутор, Бентойское, Карасукское) приурочены к визейским образованиям единой геологической структуры – северо-западного крыла Черногорской мульды, которая находится в центральной части Минусинской котловины.

Описываемые месторождения относятся к пластовому геолого-промышленному типу. В пределах описываемых месторождений разведано шесть промышленных пластов бентонитовых глин (№№ 2, 4, 5, 6, 7, 8), которые по всем месторождениям имеют идентичное строение, морфологию, параметры, условия залегания и свойства полезного ископаемого.

Пласты имеют моноклинальное падение на юго-восток под углом 6-8°. Месторождения разведаны на глубину 25-30 м, при этом протяженность пластов по падению составляет 100-125 м. Мощность продуктивных пластов колеблется от 1 м до 5 м; суммарная по трем месторождениям протяженность пластов по простиранию составляет 9,6 км. В разрезе пласты бентонитовых глин разделяются вмещающими

¹ ООО «Компания Бентонит», г. Москва, zhigarev@bentonit.ru

² ООО «Бентонит Хакасии», г.Черногорск, korenev@b-kh.ru

породами, относящимися к внутренней вскрыше месторождений (Рис.1).

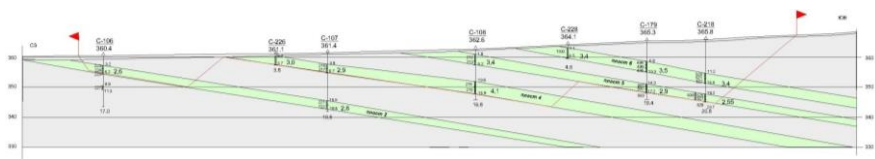


Рис.1 Месторождение бентонитовых глин «10-й Хутор». Южный карьер. Разрез по Р.Л. V (Продуктивные пласты 2, 4, 5 и 6).

Месторождения Северо-Западного крыла Черногорской мульды образованы за счет выветривания аргиллитовых пластов, сформированных в пределах Сарской свиты вулканогенно-осадочного генезиса. Пологое падение пластов монтмориллонитового состава к центральной части Северного крыла Черногорногорской мульды обуславливает строго прослеживаемую зональность минерального состава и технологических характеристик коры выветривания. В зависимости от характеристик определено их использование в тех или иных областях промышленности, с высокой долей надежности критериев при прогнозировании использования добываемого сырья.

Суммарные запасы бентонитовых глин по месторождениям 10-й Хутор, Бентойское и Карасукское составляют более 13-ти млн. т.

Камалинское месторождение формовочных глин расположено в Рыбинском районе Красноярского края. Оно приурочено к осадочным отложениям нижнего карбона, полого-падающих ($5-10^\circ$) в юго-восточном направлении.

Тело полезного ископаемого образует пластообразную залежь каолинит-гидрослюдисто-монтмориллонитовых глин с внутрипластовыми линзами алевролитов, глинистых песчаников и фарфоровидных аргиллитов. Переход от полезного ископаемого к вмещающим породам устанавливается только по результатам опробования. Мощность продуктивной залежи колеблется от 0 м на выходах под четвертичные отложения до 28,4 м, и в среднем составляет 13,6 м.

Мощность вскрышных пород колеблется от 1,4 до 24,3 м.

По преобладанию породобразующих минералов и гранулометрическому составу, на Камалинском месторождении выделяется два природных типа полезного ископаемого: глины алевритовые каолинит-гидрослюдисто-монтмориллонитового состава

и глины монтмориллонитовые коллоидные (бентонит восковидный). Основная масса (более чем 99%) глин Камалинского месторождения представлена уплотненными, полурыхлыми аргиллитоподобными породами.

Месторождение имеет сложное строение: качественные восковидные глины диагностируются тяжело, имеют крайне неравномерное распространение, залегают чаще всего на глубинах превышающих 20 метров в виде линз и прослоев, не достигающих промышленных мощностей не более метра (Рис.2). Учитывая все перечисленные особенности надежное технолого-геологическое картирование и достоверное прогнозирование использования сырья месторождения невозможно.

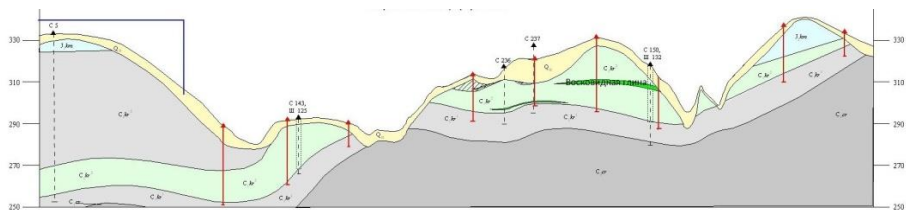


Рис.2 Камалинское месторождение. Северо-западный участок. Разрез профилю 5 (Линзы восковидных глин, встречающиеся в скважинах 150 и 237).

Суммарные запасы глин Камалинского месторождения составляют 34,1 млн. тн, из которых менее первых процентов представлены восковидными разновидностями. Месторождение не эксплуатируется.

По результатам анализа характеристик рассмотренных месторождений, очевидно, что все они имеют разное геологическое строение, генезис, структурную позицию, свойства полезного ископаемого, качественно-геологическую зональность. Все это обуславливает необходимость системного анализа всех особенностей каждого конкретного месторождения и оценки возможности подбора системы разработки этих месторождений, которая будет обеспечивать возможность извлечения полезного ископаемого удовлетворяющего требованиям промышленности.

ТРЕБОВАНИЯ К БАРЬЕРНЫМ ГЛИНИСТЫМ МАТЕРИАЛАМ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ И КОНСЕРВАЦИИ РАДИАЦИОННО-ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

Е.В. Захарова¹, К.В. Мартынов

Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» предусматривает масштабные работы по созданию объектов изоляции радиоактивных отходов (РАО): пунктов захоронения РАО (ПЗРО) и пунктов консервации радиационно-опасных объектов, в том числе промышленных уран-графитовых реакторов (ПУГР). Все объекты должны быть обеспечены барьерами безопасности из глинистых материалов. Нормативные требования к характеристикам барьерных материалов к настоящему времени не разработаны. Проектирование и строительство происходят параллельно с научно-техническими изысканиями, а иногда вынужденно опережают их, что закладывает на будущее потенциальную проблему реконструкции уже построенных объектов.

Однако, благодаря накопленному опыту по созданию глиняных барьеров безопасности (табл. 1), научно-техническому сопровождению этих работ, информации о мировых тенденциях, сложилась определенная практика в отношении требований к глинистым барьерным материалам, которая при условии ее развития и научного обоснования может стать базой для будущих нормативных документов.

Не все из показателей табл. 1 заслуживают включения в обязательный перечень требований. Так коллоидальность и водопоглощение, взятые из ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые», для барьерного материала не отражают какие-либо функциональные или технологические характеристики. То же относится к валовому химическому составу (содержания главных компонентов есть в перечне для ПУГР ЭИ-2; в таблице не указаны), который в отличие от минерального состава является косвенной характеристикой. В перечень нормативных требований целесообразно включить те показатели, от которых прямо зависят функциональные и технологические свойства материала:

¹ ИФХЭ РАН, Москва, markos@mail.ru

- минеральный состав: главные минералы и предельные содержания вредных примесей (карбонаты, сульфиды, органика и др.);
- доля в смеси глинистой фракции и гранулометрический состав неглинистых фракций;
- влажность, насыпная плотность и технологические характеристики (текучесть для сухих дисперсных материалов, компрессионные параметры материала в сухом и водонасыщенном состоянии и др.);
- удельная поверхность и емкость катионного обмена (ЕКО);
- коэффициенты сорбционного распределения (K_d) радионуклидов (Sr, Co, Cs, U, Pu, Am и др. в зависимости от класса и вида РАО) с учетом физико-химических условий конкретного объекта;
- для проектной плотности скелета барьерного материала: коэффициент фильтрации воды (K_f); коэффициент фильтрации газа в насыщенном водой материале (требуется разработка методики и оборудования); коэффициенты сорбционной емкости материала по радионуклидам; эффективные коэффициенты диффузии радионуклидов (как минимум, самодиффузии тритированной воды) с учетом физико-химических условий конкретного объекта, капиллярное всасывание, давление набухания (все перечисленные показатели, кроме K_f , пока в требованиях отсутствуют);
- склонность материала к образованию коллоидных частиц, их миграционные и сорбционные свойства по отношению к радионуклидам (требуется разработка методик);
- устойчивость при взаимодействии с природно-техногенной системой, в том числе при радиационном воздействии, при температурном воздействии в циклах водонасыщение-замерзание-оттаивание-высыхание (требуется разработка методик) и др.

Вероятно, этот перечень может быть продолжен, но для конкретного типа объекта не все показатели будут обязательными. Конкретные наборы показателей вместе с методиками их определения следует регламентировать, исходя из вида и класса РАО, вместе с особенностями самого объекта и вмещающей геологической среды. В

отношении численных значений показателей необходимо заметить, что они могут достаточно сильно различаться в зависимости от конструкции, расположения объекта, физико-химических условий среды. Из современных примеров, приведенных в табл. 1, видны отличия в значениях показателей для однотипных по классу РАО (3-4), но различных по конструкции и виду РАО Новоуральского ПЗРО и ПУГР АД. Поэтому численные значения должны рассчитываться на основании конкретного проекта и являться частью проектной документации объекта.

Таблица 1. Требования к глинистым барьерным материалам для существующих объектов согласно конкурсной документации на поставку (выборочно)

Показатель	Ед. изм.	АО «ОДЦ УГР» для ПУГР ЭИ-2, 2013 г	ФГУП «РАО» для Новоуральского ПЗРО, 2019 г.	ФГУП «ГХК» для ПУГР АД, 2019 г.
Доля монтмориллонита	% масс.	10-15	≥25	≥20
Доля каолинита	% масс.	82.0-89.5	≥35	≥40
Доля вермикулита	% масс.	0.5-3.0	-	≥3
ЕКО	мг-экв/100 г	≥25	≥25	≥25
K _d для Cs, U, Pu	см ³ /г	≥10 ³	-	-
K _d для Sr-90	см ³ /г	-	-	≥5 ·10 ²
K _d для изотопов Pu	см ³ /г	-	-	≥5 ·10 ³
K _d для Cs-137	см ³ /г	-	-	≥1 ·10 ³
Коллоидальность	%	-	≥10	-
Водопоглощение	у. е.	-	≥1.5	-
Остаток на сите № 0.1	% масс.	≤10	≤30	≤25
Остаток на сите № 0.5	% масс.	≤5	≤20	≤10
Остаток на сите № 1	% масс.	0	≤10	≤5
Проход через сито № 1	% масс.	≥85	≥40	≥60
Насыпная плотность	т/м ³	1.0-1.5	≥0.9	0.9-1.2
Влажность	% масс.	≤4	3-8	≤5
K _ф	м/с	-	≤10 ⁻¹⁰	≤5 ·10 ⁻¹¹
Функция текучести	у. е.	-	-	≥4

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОФИЛЬТРАЦИОННЫХ И
ПРОТИВОМИГРАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
БЕНТОНИТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ОБЪЕКТОВ
ЯДЕРНОГО НАСЛЕДИЯ**

**О.А. Ильина¹, Д.С. Лундин², Д.В. Проскурин³, А.С. Семенкова⁴,
В.А. Лехов³, А.Ю. Романчук³**

Федеральная целевая программа «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2016-2020 годы и на период до 2030 года» включает реализацию широкого ряда мероприятий, в том числе консервацию и ликвидацию объектов ядерного наследия и иных объектов мирного использования атомной энергии в России. Всего в России по результатам инвентаризации более двух тысяч объектов ядерного наследия, а пункты хранения РАО составляют почти половину из них. Пункты хранения жидких радиоактивных отходов (ЖРО): бассейны, водоемы, пульпохранилища, обычно размещались в природных водоемах, или строились специально. В качестве инженерного барьера безопасности (ИББ), в современном его понимании, они обычно имеют подстилающий экран, созданный из уплотненной местной глины или суглинка. Срок службы и изолирующие свойства такого экрана переменны и зависят от качества местных грунтов, но обычно не превышает 30 лет. Водопроницаемость экрана растет и объект может стать источником загрязнения окружающей среды. Одним из распространенных способов консервации пунктов хранения ЖРО является, заполнение свободного пространства будущего хранилища особых РАО материалом засыпки и строительство покрывающего экрана, препятствующего попаданию поверхностных вод в тело хранилища. Эти мероприятия увеличивают нагрузку на подстилающий слой и могут стать причиной увеличения его проницаемости и миграции загрязняющих веществ в почву и грунтовые воды. На стадии проектирования объекта консервации, имея результаты комплексного инженерно-радиационного обследования (КИРО) возможно подготовить мероприятия по ремонту и повышению изолирующей способности подстилающего слоя и

¹ ООО «Компания Бентонит», г. Москва, ilina@bentonit.ru

² ООО «БентИзол», г. Москва, lundin@bentizol.ru

³ ООО «Бентонит Кургана», г. Курган, proskurin@bentonit.ru

⁴ МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва, romanchuk.anna@gmail.com

нижележащих грунтов для предотвращения дальнейшей миграции радионуклидов.

Таблица 1 – Показатели качества материала «БентИнжект»

Показатель	Ед. измерения	Значение	
		Стена в грунте	Свая, сооруженная по jet-технологии
Плотность сухого грунта ¹	г/см ³	0,26-0,29	1,03-1,23
Активная пористость для трития		0,12	0,08-0,12
Коэффициент фильтрации ²	м/сут	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶	
Коэффициент распределения K _d урана ³	мл/г	10 ³	10
Коэффициент диффузии трития ⁴	м ² /сут	~2·10 ⁻⁵	

Примечания. Методика и параметры эксперимента:

¹ - ГОСТ 5180-2015

² - ГОСТ 25584-2016 п. 4.4 на приборе для глинистых грунтов

³ - Сорбция проводилась из высокосолевого раствора, содержащего нитрат- и сульфат-анионы, катионы кальция и натрия; начальное pH = 6,8

⁴ - Эксперимент проводился на модельной природной воде, pH 7,2-8,0

В строительстве существует ряд технологий, которые позволяют возводить подземные и заглубленные сооружения в условия плотной городской застройки без устройства открытого котлована. К этим технологиям относятся: «стена в грунте», jet-технологии, технологии глубинного перемешивания, инъецирования. Данные технологии могут быть успешно использованы для ремонта подстилающего слоя объектов ядерного наследия, предотвращения процессов миграции радионуклидов, попадания воды в тело хранилища и потери устойчивости и несущей способности грунтов основания объекта. С помощью этих технологий можно создавать вертикальные, горизонтальные и наклонные экраны безопасности на глубине до 40 м, толщиной продуктивного слоя от 0,8 до 1,8 м и новые противοфильтрационные экраны для исторических хранилищ с помощью технологии горизонтально-направленного бурения (ГНБ) и т.д. В качестве материала, сооружаемого в грунте противοфильтрационного и противомиграционного барьера, может быть использован композиционный состав на основе бентонитовой глины.

Компанией «БентИзол» для этих целей был разработан состав «БентИнжект». Технология производства работ была подтверждена полевыми испытаниями, где была сооружена «стена в грунте» и свая диаметром 1,3 м и глубиной 10,0 м по jet-технологии. Загущение материала и набор им свойств происходит за 8-12 ч. По результатам работ были отобраны керновые пробы с разной глубины. На этих пробах определяли фильтрационные показатели, сорбционные и диффузионные характеристики по отношению к исходному грунту (Табл. 1)

Разработчики планируют продолжить опробование технологий создания ИББ в грунтах для существующих исторических хранилищ РАО и исследование фильтрационных и сорбционных процессов в ИББ, сооружаемых из материала «БентИнжект».

МИКРОБНОЕ СООБЩЕСТВО БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И ЕГО ГЕОХИМИЧЕСКАЯ РОЛЬ В ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРАХ

**А.В. Сафонов^{1,2}, Н.М. Попова¹, Е.А. Спирина¹, Н.В. Филипова¹,
В.О. Жаркова¹, К.А. Болдырев²**

Бентонитовые глины являются перспективным материалом противифльтрационных защитных барьеров в хранилищах радиоактивных отходов за счет своих физико-химических особенностей. Использование бентонитовых глин предусмотрено в программах захоронения радиоактивных материалов в Швеции, Финляндии и России. При этом глины являются источником органического вещества, биогенных элементов и микроорганизмов в барьерных системах хранилищ. При попадании влаги, продуктов радиолитиза и коррозии стали в бентонитовых барьерах может происходить интенсификация микробной жизнедеятельности, приводящей к ряду нежелательных и потенциально опасных процессов: газообразованию, биокоррозии стали, и др.

В данной работе было изучено филогенетическое разнообразие микробных сообществ бентонитовых глин месторождения «10 Хутор» (республика Хакасия) и Динозавровое (Республика Казахстан) на основании данных высокопроизводительного секвенирования генов 16S рРНК.

Установлено, что доминантными группами в образцах были представители классов Bacilli и Clostridia, типичные органотрофные бактерии с аэробным или бродильным типом метаболизма. К роду Bacillus относятся анаэробные бактерии, способные использовать сульфат, нитрат или железо в качестве акцептора электронов и молекулярный водород в качестве донора. Около 20 % от всех семейств относилось представителям Gammaproteobacteria, включающих анаэробных бактерий рода Pseudomonas, восстанавливающих нитраты, уран, другие металлы и металлоиды. Стоит отметить, что микробный состав изученных бентонитов в целом был похож на результаты, полученные испанскими коллегами (Lopez-Fernandez et al., 2018).

Установлена роль бактерий рода Bacillus в биологической коррозии стали марки СТЗ при повышенных температурах в серии экспериментов. Определена активность процессов сульфатредукции в

¹ ИФХЭ РАН, Москва, alexeysafonof@gmail.com

² ИБРАЭ РАН, Москва

двух типах глин и подобраны методические подходы, позволяющие классифицировать глинистые материалы с точки зрения биологической безопасности при использовании в инженерных барьерах.

Lopez-Fernandez M., Vilchez-Vargas R., Jroundi F., et al. Microbial community changes induced by uranyl nitrate in bentonite clay microcosms Applied Clay Science, Volume 160, 2018, P. 206-216
DOI: 10.1016/j.clay.2017.12.034

КОМПРЕССИОННЫЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БАРЬЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.В. Мартынов¹, В.О. Жаркова, Е.В. Захарова

Для предотвращения распространения радиационного загрязнения из пунктов захоронения радиоактивных отходов и консервации радиационно-опасных объектов сооружаются защитные барьеры из глинистых материалов. Эти барьеры выполняют три функции: стабилизационную (обеспечение прочности и устойчивости конструкции сооружения), противofильтрационную (исключение адвекционного переноса радионуклидов) и противомиграционную (физико-химическая иммобилизация радионуклидов). Для обеспечения двух первых барьерных функций важными характеристиками являются параметры деформации и напорной фильтрации под нагрузкой, определяющие компрессионные и фильтрационные свойства глинистых материалов.

Деформация дисперсных материалов описывается с помощью компрессионных кривых – зависимостей изменения плотности скелета (сухой плотности, ρ_t) от давления на скелет (P_t) (рис. 1). Фильтрационные свойства дисперсных материалов характеризуют зависимости коэффициента фильтрации воды (K_f) от сухой плотности (рис. 2). Для глинистых материалов на компрессионные и фильтрационные свойства сильное влияние оказывают набухание смектитовых минералов в присутствии воды и взаимодействие поверхности глинистых минералов с поровой водой, вызывающее эффект капиллярного всасывания. Набухание и капиллярное всасывание характеризуются с помощью зависимостей давления набухания и капиллярного давления от сухой плотности (рис. 1). Обе зависимости могут быть получены из компрессионных кривых (Мартынов и др., 2019).

Описанные характеристики были изучены для дисперсных материалов, приготовленных из глин различного минерального состава: белого каолина КГПО23 и черной тугоплавкой каолиновой глины Т-2 (Кампановское м-е, Красноярский край), восковидного бентонита ВБ (Камалинское м-е, Красноярский край), бентонитового глинопорошка ХБП (м-е 10-й Хутор, Республика Хакасия), а также

¹ ИФХЭ РАН, Москва, markos@mail.ru

смесей последнего материала с Кампановскими каолинами в соотношении 30:70 масс. % (табл. 1).

Таблица 1. Минеральный состав, давление набухания и капиллярное давление (всасывание) для изученных материалов

Материал	Монтмориллонит	Каолинит	Иллит	Кварц	Полевые шпаты	Карбонаты	Набухание, МПа	Всасывание, МПа
КГПО23	5	48	2	27	10	2	$1.08 \cdot 10^{-18} \rho_T^{67.4}$	$1.08 \cdot 10^{-3} \rho_T^{17.7}$
Т-2	8	39	5	36	7	1	$3.84 \cdot 10^{-12} \rho_T^{41.5}$	$2.94 \cdot 10^{-3} \rho_T^{15.6}$
Б30К70	25	35	2	23	10	2	$6.56 \cdot 10^{-10} \rho_T^{35.2}$	$3.68 \cdot 10^{-3} \rho_T^{14.7}$
Б30Т70	19	37	3	31	9	-	$6.41 \cdot 10^{-10} \rho_T^{34.3}$	$2.72 \cdot 10^{-3} \rho_T^{15.0}$
ВБ	76	4	1	16	3	-	$7.39 \cdot 10^{-9} \rho_T^{43.9}$	$1.39 \cdot 10^{-2} \rho_T^{15.4}$
ХБГП	71	4	1	12	9	3	$2.12 \cdot 10^{-4} \rho_T^{22.3}$	$4.38 \cdot 10^{-2} \rho_T^{14.2}$

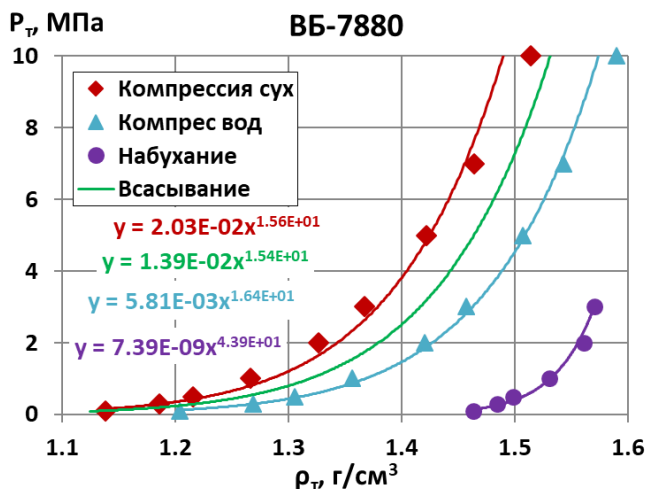


Рис. 1. Компрессионные кривые для сухого и водонасыщенного образцов и зависимости давления набухания и капиллярного всасывания от сухой плотности для бентонитового материала ВБ

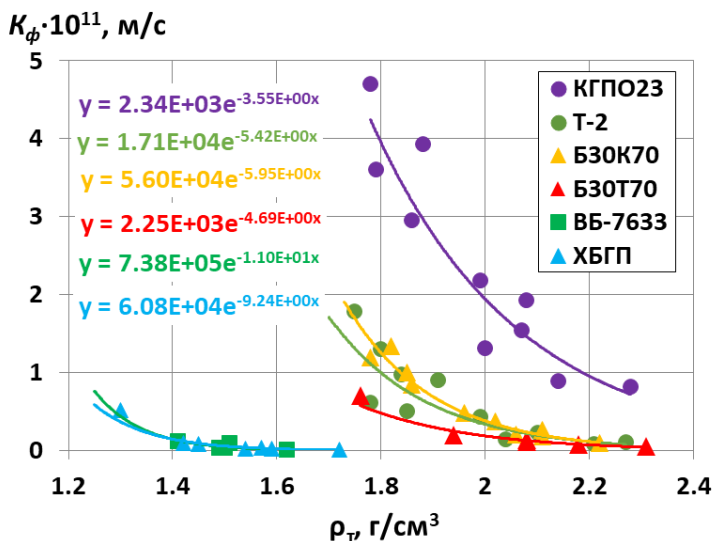


Рис. 2. Зависимости коэффициентов фильтрации воды для изученных материалов от сухой плотности

Параметры деформации и напорной фильтрации образцов под нагрузкой определялись в условиях одномерной деформации на автоматизированном испытательном комплексе АСИС (НПП «Геотек», Россия), обеспечивающим осевую статическую нагрузку до 50 кН, подачу жидкости с контролем ее объема и давления до 2 МПа в фильтрационный одометр размером 71.4/20 мм с датчиком величины линейной деформации образца. Методика экспериментов и расчета компрессионных и фильтрационных параметров описана в работах (Мартынов и др., 2018; Мартынов и др., 2019). Результаты определения зависимостей давления набухания и капиллярного давления (всасывания), а также коэффициентов фильтрации воды при комнатной температуре от сухой плотности для изученных материалов показаны на рисунках и в таблице.

Каолиновые материалы и смеси в диапазоне $P_T=1-8$ МПа уплотняются лучше ($\rho_T=1.7-2.3$ г/см³), чем бентонитовые материалы ($\rho_T=1.3-1.7$ г/см³). Давление набухания для бентонитовых материалов становится заметным при ρ_T от 1.3-1.4 г/см³, для каолиновых материалов и смесей – только от 1.7-1.8 г/см³. В первом случае оно выше как по абсолютной величине, так и для реальных плотностей материалов. Капиллярное давление по абсолютной величине выше для

бентонитовых материалов, но для реальных плотностей каолиновые материалы и смеси характеризуются более высокими значениями капиллярного всасывания. Коэффициенты фильтрации материалов в изученных диапазонах плотностей скелета для бентонитовых материалов и смеси Б30Т70 ниже 10^{-11} м/с, для каолинового материала Т-2 и смеси Б30К70 – ниже $2 \cdot 10^{-11}$ м/с, для КГПО23 – ниже $5 \cdot 10^{-11}$ м/с.

Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В. Фильтрация воды через глиняные барьеры безопасности ПЗРО. В кн.: «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 18–19 апреля 2018 года» под ред. Луканина О.А. М: ГЕОХИ РАН. 2018. с. 425-428.

Мартынов К.В., Жаркова В.О., Захарова Е.В. Определение давления набухания и капиллярного всасывания глинистых материалов для барьеров безопасности. В кн.: «Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 16–17 апреля 2019 года» под ред. Луканина О.А. М: ГЕОХИ РАН. 2019, с. 387-390.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ НАБУХАНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ФИЛЬТРАЦИИ КОМПАКТИРОВАННЫХ БЕНТОНИТОВ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В.А. Лехов¹, С.М. Кузьмич¹, В.В. Крупская^{1,2}

Принятая на данный момент концепция создания пунктов конечной изоляции радиоактивных отходов включает в себя создание инженерного барьера безопасности вокруг контейнеров с отходами. В качестве инженерного барьера планируется использование бентонита благодаря его свойствам: низкие значения коэффициента фильтрации, способность к набуханию, пластичность, низкие значения коэффициентов диффузии по отношению к предполагаемым для захоронения веществам и способность задерживать радионуклиды. Использование бентонита предполагается в виде компактированных блоков, создающихся путем уплотнения частиц породы прессом, что обеспечивает более высокую плотность по сравнению с засыпкой и последующим уплотнением, а также удобство монтажа барьера в хранилище. Предъявляемые требования к набуханию бентонита заключаются в равномерном заполнении им межблокового и пристеночного пространства после гидратации подземными водами. Формируемая в процессе гидратации трансформация структуры пористого пространства во многом определяет фильтрационные и миграционные параметры инженерного барьера (Shackelford and Moore, 2013), в связи с закрытием крупных пор, соединением двойных электрических слоев соседних частиц и т.д. Ряд работ (Villar et al., 2018; Villar and Lloret, 2008) показывает, что в процессе гидратации образец не становится равномерно увлажненным, влажность уменьшается от границы на которой осуществлялся контакт с подземной водой.

Экспериментальные определения выполнялись на порошке бентонита, отобранного на месторождении 10-Хутор, с диаметром частиц меньше 0,5 мм в контакте с дистиллированной водой при комнатной температуре. В экспериментальной установке порошок прессовался до сухих плотностей 1450 – 1850 кг/м³ в компактированные образцы диаметром 3 см и 1 см высотой. Экспериментальная ячейка представляет из себя поршень, установленный в корпус цилиндра, в

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва, v.lekhov@gmail.com, ksm-97@mail.ru

² ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

которой основание цилиндра и торец поршня снабжены входными и выходными отверстиями. Для измерения давления набухания шток поршня упирается в тензометрический датчик. Ячейка позволяет создать компактированный образец заданной сухой плотности и, не извлекая образец, приступить к определению давления набухания, а затем к фильтрационному эксперименту, что минимизирует нарушение структуры образца.

Определение давления набухания для образцов осуществлялось подводом жидкости к нижнему торцу образца (гидравлический градиент $I = 50$), для предотвращения формирования пор с заземленным воздухом. Интервал регистрации сигнала тензометрического датчика составлял одну минуту. В случае фильтрационного эксперимента, на нижнем торце образца при помощи насоса высокого давления НРР 5001 выставлялся постоянный напор, который был меньше, чем давление набухания для конкретного образца, что предотвращало пристеночную фильтрацию, и измерялся фильтрующийся расход жидкости раз в сутки, путем подключения градуированного пьезометра к верхнему торцу образца.

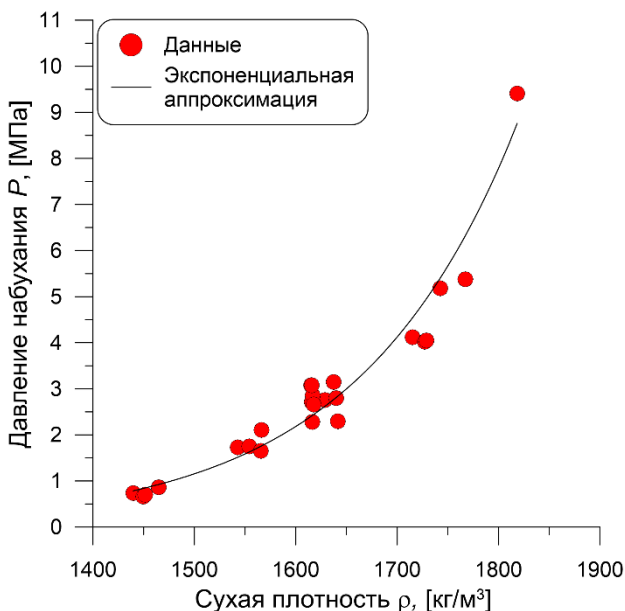


Рис. 1. Зависимость давления набухания от сухой плотности исследуемых компактированных бентонитов

Длительность экспериментов по определению давления набухания и коэффициентов фильтрации составляла не менее 7 суток. Остановка эксперимента осуществлялась по выходу регистрируемой характеристики в стационарный режим. Полученные величины давления набухания имеют экспоненциальную связь с сухой плотностью образцов (рис. 1), что хорошо согласуется с экспериментальными данными полученными по бентонитам других месторождений, описанными в опубликованной литературе (Villar and Lloret, 2008; Крупская и др., 2019), как и определенные значения коэффициентов фильтрации (Dixon, Graham, and Gray, 2011; Крупская и др., 2019).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 16-17-10270.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Радиоактивные отходы, 2019, в печати

Dixon, D. A., J. Graham, and M. N. Gray. Hydraulic Conductivity of Clays in Confined Tests under Low Hydraulic Gradients. Canadian Geotechnical Journal. 2011. 36(5), p. 815–25.

Shackelford, Charles D. and Stephanie M. Moore. Fickian Diffusion of Radionuclides for Engineered Containment Barriers: Diffusion Coefficients, Porosities, And Complicating Issues. Engineering Geology. 2013. 152(1), p. 133–47.

Villar, M. Victoria and Antonio Lloret. Influence of Dry Density and Water Content on the Swelling of a Compacted Bentonite. Applied Clay Science. 2008. 39(1–2), p. 38–49.

Villar, María Victoria, Rubén Javier Iglesias, Carlos Gutiérrez-Álvarez, and Beatriz Carbonell. Hydraulic and Mechanical Properties of Compacted Bentonite after 18 Years in Barrier Conditions. Applied Clay Science. 2018. 160, p. 49–57.

СТРУКТУРНЫЕ КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ МОНТМОРИЛЛИОНИТОВ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

**В.В. Крупская^{1,2}, С.В. Закусин¹, О.В. Доржиева¹, М.С. Чернов³,
Е.А. Тюпина⁴**

Глинистые минералы широко применяются в различных областях промышленности и народного хозяйства, в том числе в атомной энергетике в качестве основного компонента инженерных барьерных систем при захоронении радиоактивных отходов. Подобные системы используются в разных странах при захоронении радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокоактивных (ВАО) и предназначены для того, чтобы благодаря своим высоким сорбционным свойствам и низкой водопроницаемости обеспечить безопасность хранилища на сотни и десятки сотен лет.

Размещение бентонита в пространстве между контейнерами с отходами и горной породой стенок туннелей позволяет достичь следующего: ограничить доступ подземных вод к радиоактивным отходам (РАО), создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости, отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду. При этом важным вопросом в исследовании бентонитовых глин является модификация физико-химических свойств в результате термохимического воздействия.

Особенности тонкого строения монтмориллонита (основного компонента бентонитовых глин) приводит к формированию различий в свойствах бентонитов разных месторождений. В первую очередь на формирование свойств (физико-химических и физико-механических) сказываются особенности катионного распределения в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток, заряд слоя и его локализация, состав поглощенного комплекса и т.д.

¹ ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

² ИБРАЭ РАН, Москва

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

⁴ РХТУ, Москва

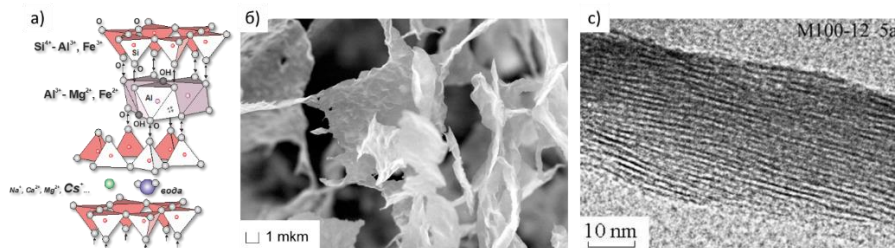


Рис. 1. Структура монтмориллонита (а), изображение частиц монтмориллонита месторождения Таганское под сканирующим (б) и просвечивающим (с) электронным микроскопом

Концепция создания глубинного захоронения РАО в Российской Федерации также включает использование бентонитовых глин в качестве компонента мультибарьерной системы инженерного барьера (Gupalo et al., 2005; Laverov et al., 2016). Согласно существующим концепциям бентонитовый барьер должен сохранять стабильными свои свойства в течение десятков тысяч и более лет. Таким образом, при анализе перспективности использования тех или иных бентонитовых глин необходимо рассматривать не только их сорбционные свойства в природном состоянии, но и возможную потерю показателей сорбционных и других свойств, необходимых для сохранения стабильности бентонитового барьера при условии агрессивного воздействия окружающей среды. Наиболее агрессивной средой для бентонитовых глин являются растворы кислот. В случае обработки кислотой происходит целый ряд процессов, которые ведут к значительному преобразованию структуры монтмориллонита и свойств бентонитовых глин (Kumar et al., 1995; Komadel, 2003; Okada et al., 2006; Tomić et al., 2011; Zakusin et al., 2016; Krupskaya et al., 2017).

Для решения вопроса использования тех или иных бентонитовых глин в качестве компонента инженерных барьеров при изоляции РАО на территории Российской Федерации были проведены исследования по выявлению наиболее устойчивых бентонитов к термохимическому воздействию. Повышение температуры вблизи радиоактивных отходов при их захоронении обусловлено повышенным тепловыделением за счет их радиоактивного распада. Термохимическое воздействие было смоделировано на примере воздействия растворов неорганических кислот, соляной и азотной при повышенных температурах.

Целью исследования являлось выявление механизма преобразования структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита в ходе термохимического воздействия на примере длительных обработок растворами кислот в различных температурных режимах. В качестве объектов исследования были выбраны образцы бентонитов из промышленно разрабатываемых месторождений.

Проведенные исследования по сорбции и десорбции радионуклидов Sr, Cs, U позволили выявить определяющее влияние доли тетраэдрического заряда на показатель десорбции этих радионуклидов. При обработке кислотой доля октаэдрического заряда снижается, и несмотря на повышение количества сорбируемых радионуклидов и их стабильных аналогов, степень их удержания веществом снижается за счет снижения удерживающей способности заряда слоя. Такое поведение характерно для всех кислотномодифицированных бентонитовых глин. Тетраэдрический заряд располагается ближе к межслоевому промежутку, формирует более сильное электростатическое поле на поверхности слоя и обеспечивает более крепкое удержание катиона ближе к поверхности. В большей степени присутствие тетраэдрического заряда сказывается на слабогидратированных катионах Cs и в меньшей степени на хорошогидратированных катионах Sr. Количество прочнофиксированных катионов увеличивается при увеличении доли тетраэдрического заряда более 2.5% и приводит к высокой сорбции радионуклидов при меньших емкостных показателях в целом. Подобные наблюдения свидетельствуют о том, что несмотря на то, что все изученные бентониты отличаются хорошей сорбционной способностью по отношению как к большинству катионов, так и к целому ряду радионуклидов, поведение последних отличается в зависимости от особенностей строения 2:1 слоя монтмориллонита.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МАТРИЦ РАЗНОГО СОСТАВА

К.А. Болдырев¹, П.Д. Блинов¹, С.А. Куликова²

В работе изложены подходы к моделированию выщелачивания натрий-алюминий-фосфатной (НАР) и магний-калий-фосфатной (МКФ) матриц с учетом основных протекающих химических процессов.

Долгосрочное хранение - одна из ключевых стадий управления радиоактивными отходами (РАО) с точки зрения радиационной безопасности. Подготовка РАО для этой стадии включает перевод отходов в стабильное состояние с использованием матриц разного состава. Наиболее распространенной в настоящее время стратегией обращения с высокоактивными (ВАО) и среднеактивными (САО) долгоживущими РАО является размещение отходов в геологических формациях на глубинах в несколько сотен метров. Бентонит рассматривается как один из наиболее перспективных материалов инженерных барьеров безопасности и запланирован в качестве одного из барьеров при изоляции РАО в планируемом пункте захоронения в Нижнеканском массиве. Вследствие этого оценка его влияния на процесс выщелачивания матриц является крайне актуальной.

В Российской Федерации промышленное отверждение ВАО с использованием НАР матрицы началось еще в 1987 (Boldyrev K.A. et al, 2019). В то же время к перспективным минералоподобным матрицам для иммобилизации ВАО, обеспечивающих невозможность попадания высокотоксичных долгоживущих радионуклидов, прежде всего актинидов, в окружающую среду, относят магний-калий-фосфатную матрицу $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (Vinokurov S.E. et al, 2018), получаемую при взаимодействии оксида магния с дигидрофосфатом калия в водном растворе при комнатной температуре и являющуюся синтетическим аналогом природного минерала К-струвита.

Растворение матриц описывалось уравнением:

$$R_i = S \times k \times \left(1 - \left(\frac{IAP(\text{Ведущая_фаза})}{K_s(\text{Ведущая_фаза})} \right) \right),$$

¹ ИБРАЭ РАН, Москва, kaboldyrev@gmail.com

² ГЕОХИ РАН, Москва

где: S - открытая площадь поверхности, м^2 ; k - константа скорости, $\text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; IAP (*Ведущая фаза*) - текущее произведение активности ионов ведущей фазы растворения матрицы (для NAP - AlPO_4 , для МКФ - $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); K_s (*Ведущая фаза*) - произведение активности при термодинамическом равновесии при растворении для ведущей фазы.

Экспериментальное исследование NAP матрицы с имитаторами радионуклидов, проводилось в статическом режиме в присутствии бентонита как основного материала барьеров. Экспериментальное отношение стекло/бентонит/вода было $0,5\text{г}/1\text{г}/20\text{см}^3$. Бентонит содержал Na - Ca -монтмориллонит (65-75%), каолинит (10-15%), хлорит (3-4%), иллит (1-2%), кварц (12-15%), K -полевой шпат (7-8%), кальцит, пирит (единичные зерна). Модель разработана в (Boldyrev K.A. et al, 2019). Сорбция описывалась моделью ионного обмена. Смоделированные и результаты эксперимента показывают хорошую сходимость (Рис. 1а).

При моделировании выщелачивания МКФ матрицы для процедуры калибровки использовались данные по растворению МКФ матрицы за три месяца. Значения параметров подбирались при помощи двух подходов - ручной калибровки и автоматической калибровки, реализующей алгоритмы оптимизации. Сопоставление модельных экспериментальных данных приведено на Рис. 1б.

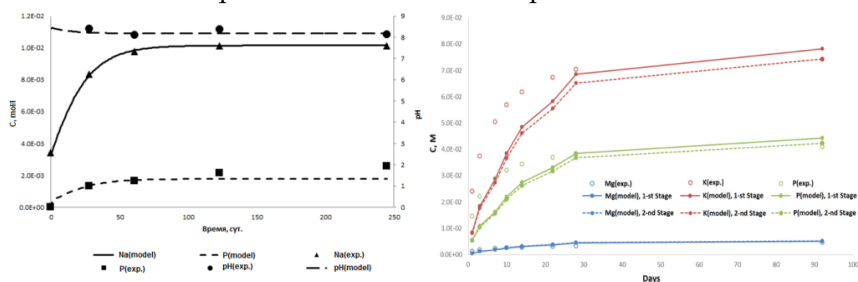


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и модельных данных для NAP -матрицы

Таким образом, в работе впервые созданы модели выщелачивания натрий-алюминий-фосфатной (NAP) и магний-калий-фосфатной (МКФ) матриц, учитывающие основные химические процессы - пересыщенность раствора и блокирование поверхности. Разработанные модели могут служить базисом для оценок безопасности.

Boldyrev K.A. et al. Numerical Modeling of Leaching of Aluminophosphate Glass in the Batch Mode in the Presence of Bentonite //Radiochem. – 2019. – Vol. 61, N 5. – P. 612-618.

Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. Magnesium Potassium Phosphate Compound for Radioactive Waste Immobilization: Phase Composition, Structure, and Physicochemical and Hydrolytic Durability //Radiochem. – 2018. – Vol.60, N.1. – P.70-78.

Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V. et al. Investigation of the leaching behavior of components of the magnesium potassium phosphate matrix after high salt radioactive waste immobilization // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – Vol.315, N 3. – P. 481-486

СОРБЦИЯ Cs(I), Eu(III), Np(V) НА ГЛИНАХ РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА

А.С. Семенкова^{1,2}, В.В. Крупская^{2,3}, А.Ю. Романчук¹

Актуальной проблемой ядерной энергетики является изоляция от биосферы радиоактивных отходов (РАО) различного состава. В соответствии с требованиями радиационной безопасности и международными нормами обращения с РАО, при их геологической изоляции требуется создание мультibarьерной системы безопасности. Одним из наиболее перспективных компонентов инженерных барьеров считаются бентонитовые глины. Кроме того, глинистые минералы являются компонентами многих типов почв. По этой причине исследование закономерностей взаимодействия радионуклидов с ними актуальны при прогнозировании распространения загрязнителей в окружающей среде при различных авариях на предприятиях ядерного-топливного цикла.

Для оценки способности различных бентонитовых глин удерживать радионуклиды необходима информация о механизмах химических реакций на границе раздела минерал / вода, протекающих в широком диапазоне условий окружающей среды, и физико-химических формах радионуклидов. Сложность изучения данной системы обусловлена в том числе неоднородностью и многокомпонентностью, как бентонита, так и водного раствора. В долгосрочной перспективе основными дозообразующими компонентами РАО будут долгоживущие радионуклиды, в том числе ^{237}Np , $^{241,243}\text{Am}$ (химическим аналогом которого является Eu), а также ^{135}Cs . Данные радионуклиды характеризуются высокой миграционной способностью и радиотоксичностью.

Были охарактеризованы сорбционные свойства глин промышленно разрабатываемых месторождений Катч, 10-й Хутор, Динозавровое, Зырянское, Даш-Салахлинское, Осторжанское (рис.1). Бентонитовые глины этих месторождений рассматриваются как кандидаты для создания барьеров безопасности при изоляции РАО.

¹ *Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, semenkova.radiochem@gmail.com*

² *ИГЕМ РАН*

³ *ИБРАЭ РАН*

В данной работе проведено термодинамическое моделирование сорбции Cs(I), Eu(III) и Np(V) на бентонитовых глинах в широком диапазоне экспериментальных условий. Предложенный подход может быть применен для прогнозного моделирования миграции радионуклидов на загрязненных территориях.

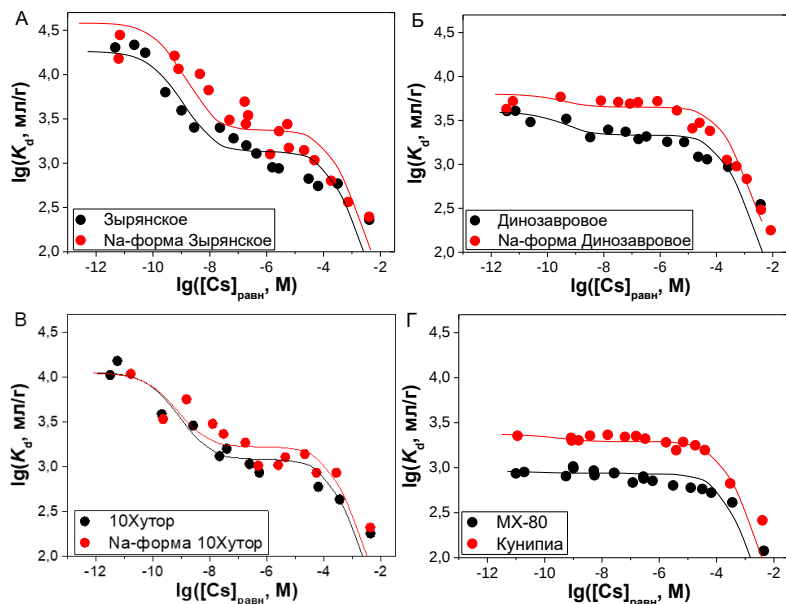


Рис. 1. Зависимость $\lg K_d$ Cs(I) от его равновесной концентрации в растворе при сорбции на бентонитах из различных месторождений и их Na-формах. Сплошными линиями показаны результаты моделирования. ($\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$, $[\text{глины}] = 1 \text{ г/л}$, $I = 0,01 \text{ М NaClO}_4$).

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-00049) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-29-12115).

МАТЕРИАЛЫ

**IV Российского совещания по глинам и глинистым
минералам – ГЛИНЫ-2019**

**СЕКЦИЯ С5: Глины и глинистые материалы в качестве
сорбентов и изолирующих барьеров безопасности при
утилизации токсичных отходов**

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА И СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ 10-Й ХУТОР (Р-КА ХАКАСИЯ)

**И.А. Морозов¹, В.В. Жигарев², С.В. Закусин¹, Т.А. Королева³,
Б.В. Покидько⁴, П.Е. Белоусов, В.В. Крупская¹⁵**

Бентонитами называют глинистые горные породы, не менее чем на 70% состоящие из минералов группы смектита, чаще всего — монтмориллонита. Бентониты используются в различных сферах народного хозяйства, таких как металлургия, строительство, сельское хозяйство, нефтегазовая отрасль, медицина и т.д.

Цель данной работы заключалась в исследовании минерального состава различных образцов бентонитов из различных пластов и участков месторождения 10-й Хутор (республика Хакасия), а также выявление закономерностей влияния минерального состава на величину емкости катионного обмена.

Месторождение 10-й Хутор находится в центральной части Южно-Минусинской впадины и имеет весьма простое тектоническое строение. Месторождение располагается в пределах развития образований сарской свиты, которая входит в состав континентальной туфо-песчано-глинистой угленосной формации каменноугольного возраста, выполняющей Черногорскую мульду Южно-Минусинской впадины. Черногорская мульда представляет собой плоскодонную синклиналь, занимающую площадь около 850 км². Угольная формация, выполняющая мульду, является бентонитоносной. Формация сложена туфами, туффитами, конгломератами, песчаниками, алевролитами, аргиллитами, известняками, углистыми породами с пластами и прослоями углей и бентонитов (Белоусов и др., 2017).

Для анализа были отобраны представительные образцы бентонитов из пластов 2, 4, 5 и 6, обрабатываемых на месторождении и проведены исследования минерального состава и емкости катионного обмена (ЕКО).

Минеральный состав бентонитов месторождения 10-й Хутор был рассчитан с использованием метода Ритвельда на основе результатов порошковой рентгеновской дифракции, что на настоящий момент

¹ ИГЕМ РАН, Москва, ivan.morozov@yandex.ru,

² ООО Компания Бентонит, Москва

³ МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Москва

⁴ РТУ МИРЭА, МИТХТ, Москва

⁵ ИБРАЭ РАН

является наиболее корректным для решения подобных задач (Doebelin N. and Kleeberg R., 2015). Рентгенодифракционные картины были получены с помощью прибора ULTIMA-IV (Rigaku, Япония) с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Величина ЕКО была получена в соответствии с ГОСТ 21283-93 по адсорбции катионного красителя метиленового голубого.

В результате проведенных исследований было выявлено, что в целом величина ЕКО достаточно хорошо коррелирует с содержанием монтмориллонита. Однако, следует понимать, что на величину ЕКО, определенную методом адсорбции МГ влияет не только содержание монтмориллонита, но и состав его поглощенного комплекса и плотность распределения его слоевого заряда.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».

Белоусов П. Е. Крупская В. В., Закусин С. В. и Жигарев, В. В. Бентонитовые глины месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия): особенности генезиса, состава и адсорбционных свойств. Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2017. Т. 18. №. 1. С. 135-143

Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. Journal of applied crystallography. 2015. Т. 48. №. 5. С. 1573-1580.

ГОСТ 21283-93 Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ КОНТАКТА НА СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГЛИН ПО ОТНОШЕНИЮ К РАДИОНУКЛИДАМ

Ю.В. Коневник¹, Е.В. Захарова¹

Сорбционные свойства – одна из важнейших характеристик материалов, используемых для сооружения защитных барьеров в зоне размещения радиационно-опасных объектов. Один из таких объектов – Пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) в данный момент проектируется на участке Енисейский Нижне-Канского Массива в Красноярском крае (Konevnik et al., 2018).

Согласно опубликованным на данный момент данным, в проектируемом хранилище в качестве компонентов многобарьерной системы безопасности будут использоваться различные барьеры на основе глинистых материалов, такие как противомиграционный барьер вокруг канистр с остеклованными ВАО на основе уплотненного бентонита и обратное заполнение тоннелей материалом на основе глин (Konevnik et al., 2019).

В представленной работе было исследовано сорбционное поведение глин, как природных, так и активированного бентонита. Увеличение температуры контакта с 20 до 90°C приводит к повышению значений коэффициентов распределения (K_d) изученных радионуклидов, а также к уменьшению времени, необходимого для достижения равновесия в системе.

Для большинства изученных глин и радионуклидов увеличение времени и температуры контакта приводит к увеличению доли прочнофиксированных форм радионуклидов. Наблюдаемое при этом перераспределение форм нахождения сорбированных радионуклидов в значительной мере зависит от минерального состава образца глины, предварительной обработки глины и от химических свойств исследуемого радионуклида.

Konevnik, Y.V., Zakharova, E.V., Martynov, K.V. et al. Influence of temperature on the sorption properties of rocks from the Nizhnekansky massif. // Radiochemistry, 2017, vol. 59, issue 3, pp 313-318.

Konevnik Y.V., Martynov K.V., Karaseva Y. Yu, Rodygina N.I., Zakharova E.V. The role of phosphate released from Na–Al–P glass under repository conditions in speciation and transport of americium. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2019, Vol 321, pp. 83-89.

¹ Институт Физической химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, leonenko@gmail.com

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ Cs И Sr НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗНОГО СОСТАВА ПРИ pH 3

**Ю.Г. Изосимова¹, И.А. Гурова¹, М.М. Карпухин¹,
И.И. Толпешта¹, С.В. Закусин², В.В. Крупская²**

Бентонитовые глины являются перспективными для использования в качестве компонентов инженерных барьеров безопасности. Механизмы взаимодействия радионуклидов с глиной зависят от химических свойств радионуклидов, типа глинистого материала и условий среды. В данной работе изучали закономерности сорбции нерадиоактивных катионов Cs и Sr на бентонитах в условиях постоянной ионной силы при pH 3.

Объекты: бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (Хакасия), Таганское (республика Казахстан), Зырянское (Курганская область), Даш-Салахлинское (Азербайджан).

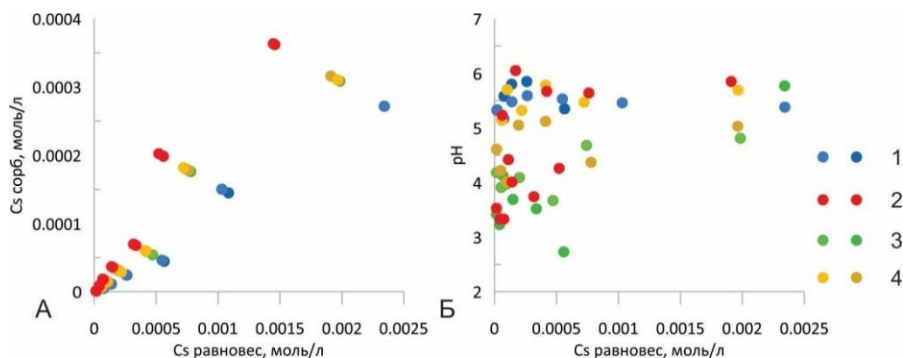


Рис. 1. А - Зависимость величины адсорбции ионов Cs⁺ (А) и равновесные значения pH суспензии бентонитов (Б) от концентрации цезия в равновесном растворе. 1 - 4 – бентонит из месторождений «10-й Хутор», Таганское, Зырянское и Даш-Салахлинское соответственно.

Сорбционные эксперименты проводили по схеме: к 0.45 г глины добавляли 45 мл растворов CsNO₃ (0.025, 0.125, 0.250, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 ммоль/л), перемешивали 5 часов. Отделяли твердую фазу от жидкой (7000 об/мин, 10 минут). Ионную силу поддерживали на постоянном

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ имени М.В. Ломоносова), факультет почвоведения, Москва, izosimova.julya@yandex.ru

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, krupskaya@ruclay.com

уровне добавлением 1 мл 1н NaCl. В центрифугах измеряли равновесные концентраций Cs, Sr; УЭП и pH. Эксперименты проводили в двух повторностях. Изотермы сорбции описывали с помощью моделей Фрейндлиха и Ленгмюра.

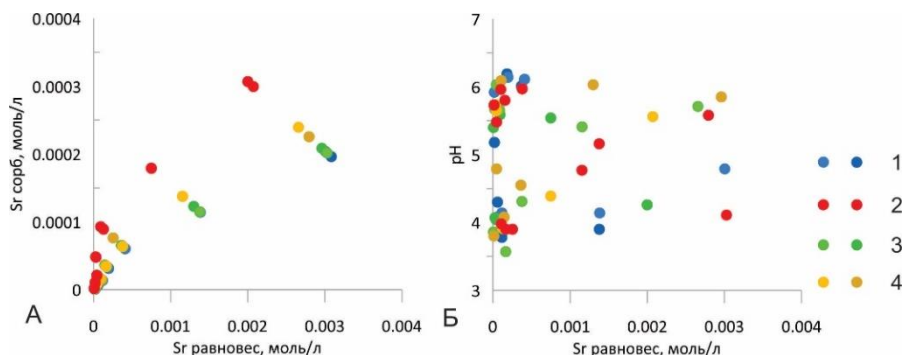


Рис. 2. Зависимость величины адсорбции ионов Sr^{2+} (А) и равновесные значения pH суспензии бентонитов (Б) от концентрации цезия в равновесном растворе. 1 - 4 – бентонит из месторождений «10-й Хутор», Таганское, Зырянское и Даш-Салахлинское соответственно.

Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к цезию в условиях проведенного эксперимента (при pH 3) обладает бентонит Таганского месторождения. Бентониты месторождений Зырянское и Даш-Салахлинское показали схожую сорбционную емкость. Меньше всех сорбировал бентонит месторождения 10-й Хутор (рис. 1а).

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_d) нерадиоактивных Cs и Sr на бентонитовых глинах разного состава.

Бентонит (месторождение)	Cs				Sr			
	K_{d1}	R^2	K_{d2}	R^2	K_{d1}	R^2	K_{d2}	R^2
10-й Хутор	0.08	0.99	0.12	0.97	0.18	0.97	0.05	0.99
Зырянское	0.13	0.98	0.15	0.88	0.22	0.92	0.05	0.99
Таганское	0.21	0.98	0.24	0.93	0.53	0.99	0.11	0.99
Даш-Салахлинское	0.15	0.98	0.16	0.93	0.22	0.97	0.58	0.99

Изотермы сорбции Cs можно разбить на два прямолинейных участка, соответствующих разным типам сорбционных центров, а прочность связи на них оценить с помощью коэффициентов K_{d1} и K_{d2}

соответственно (таблица 1). Сорбция Cs убывает в ряду бентонитов из месторождений: Таганское > Даш-Салахлинское > Зырянское > 10-й Хутор.

Сорбционные свойства по отношению к стронцию при pH 3 убывают в ряду бентонитов из месторождений Таганское > Даш-Салахлинское $\geq$ Зырянское > 10-й Хутор (таблица 1, рис. 2а).

Для всех глин характерно увеличение равновесных значений pH во время эксперимента, что можно объяснить высокой буферной способностью глин, pH которых варьирует от 7.6 до 9.3 по отношению к кислотному воздействию (рис. 1б, 2б).

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ №18-29-12115-мк.

МАКСИМАЛЬНАЯ СОРБЦИЯ Cs и Sr НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗНОГО СОСТАВА

**И.А. Гурова¹, Ю.Г. Изосимова¹, М.М. Карпухин¹, И.И.
Толпешта¹, С.В. Закусин², В.В. Кругская²**

Бентонитовые глины используются для создания изоляционных барьеров вокруг захоронений радиоактивных отходов. Сорбционные возможности бентонита в отношении радионуклидов определяются его минеральным составом и свойствами монтмориллонита, которые отличаются для бентонитов из разных месторождений. В работе изучали бентонитовые глины месторождений 10-й Хутор (республика Хакасия), Таганское (республика Казахстан), Зырянское (Курганская область), Даш-Салахлинское (республика Азербайджан).

Сорбционные эксперименты проводили по схеме: к 0,3 г глины добавляли 30 мл растворов CsNO₃ (50, 200, 350, 500, 700, 800, 900, 1000, 1100 мг/л), перемешивали 24 часа. Отделяли твердую фазу от жидкой (7000 об./мин, 10 минут). Фоновый электролит для поддержания постоянной ионной силы не использовали. В центрифугах измеряли равновесные концентрации Cs, Sr; УЭП и pH. Эксперименты проводили в двух повторностях. Изотермы сорбции описывали с помощью моделей Фрейндлиха и Ленгмюра.

Уравнением Фрейндлиха лучше всего описываются изотермы сорбции, полученные для бентонитов месторождений 10-й Хутор, Таганское и Зырянское. Для изотермы бентонита месторождения Даш-Салахлинское коэффициент детерминации оказался меньше, по сравнению с другими глинами и варьировал от 0,865 до 0,931 (табл. 1).

Наиболее прочно цезий закрепляется на бентонитах месторождений Зырянское и 10-й Хутор, величины K_F для которых составляют 0,013 и 0,008 соответственно (табл. 1). Бентониты месторождений Таганское и Даш-Салахлинское удерживают цезий слабее, и характеризуются близкими величинами K_F , равными около 0,005 (табл. 1). На основании сравнения величины n , в определенной степени отражающей однородность сорбционных центров, можно заключить, что большей однородностью характеризуются сорбционные центры на поверхности бентонита м-й Зырянское и 10-й

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ имени М.В. Ломоносова), факультет почвоведения, Москва, gurovairene@gmail.com

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, krupskaya@ruclay.com, zakusinsergey@gmail.com

Хутор ($n \approx 0,6$), по сравнению с двумя другими бентонитами ($n \approx 0,4$) (табл. 1).

Таблица 1. Параметры уравнений сорбции ионов Cs^+

Бентонит (месторождение)	Повторность	Параметры уравнения Фрейндлиха			Параметры уравнения Ленгмюра			Q_{max} , % от $EKONH_4Cl$
		K_F , (моль/г)(л/м	n	R2	K_L , л/моль	Q_{max} , ммоль/г	R2	
10-й Хутор	1	0.007	0.55	0.992	879	0.41	0.976	59.99
	2	0.008	0.57	0.986	849	0.41	0.986	59.80
Таганское	1	0.005	0.39	0.994	1623	0.55	0.977	91.30
	2	0.005	0.41	0.996	1591	0.56	0.976	93.99
Зырянское	1	0.013	0.61	0.990	832	0.50	0.987	65.50
	2	0.012	0.61	0.992	801	0.50	0.983	64.37
Даш- Салахлинское	1	0.004	0.38	0.931	1946	0.47	0.995	78.69
	2	0.006	0.47	0.865	1205	0.52	0.981	87.10

Изотермы сорбции ионов Cs^+ , полученные для бентонитов м-й 10-й Хутор, Таганское и Зырянское описываются уравнением Ленгмюра несколько хуже, чем уравнением Фрейндлиха. Для бентонита м-я Даш-Салахлинское наблюдается обратная зависимость (табл. 1). В целом коэффициенты детерминации для модели Ленгмюра получились высокими, более 0,976 (табл. 1). Наибольшее сродство к цезию проявили бентониты Таганского и Даш-Салахлинского м-й, величины K_L для которых составляют 1591 - 1623 и 1205-1946 соответственно (табл. 1). Остальные бентониты закрепляют цезий менее прочно. Параметр Q_{max} убывает в ряду бентонитов м-й Таганское > Зырянское $\approx$ Даш-Салахлинское > 10-й Хутор (табл. 1). Бентонит м-я Таганское потенциально может сорбировать ионы Cs^+ в количестве, соответствующем 91 - 94 % от $EKONH_4Cl$, м-я Даш-Салахлинское - 80-86 %, м-я Зырянское $\approx$ 66% и м-я 10-й Хутор - около

60 %. Изотермы сорбции Sr^{2+} , полученные для всех глин, удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха с достаточно высоким коэффициентом детерминации (табл. 2).

Таблица 2. Параметры уравнений сорбции ионов Sr^{2+}

Бентонит (месторож- дение)	Повторность	Параметры уравнения Фрейндлиха			Параметры уравнения Ленгмюра			Q _{max} , % от ЕКО
		K _F , (моль/г) (л/моль)	n	R ²	K _L , л/ моль	Q _{max} , ммоль/г	R ²	
10-й Хутор	1	0.0021	0.40	0.988	555	0.38	0.943	111.21
	2	0.0022	0.40	0.981	539	0.39	0.915	113.77
Таганское	1	0.0022	0.35	0.996	760	0.47	0.958	156.04
	2	0.0023	0.35	0.989	722	0.48	0.929	161.13
Зырянское	1	0.0030	0.47	0.964	544	0.36	0.968	94.31
	2	0.0035	0.39	0.952	551	0.38	0.910	97.84
Даш- Салахлинское	1	0.0028	0.42	0.966	756	0.41	0.968	137.28
	2	0.0026	0.41	0.929	816	0.40	0.965	134.00

Прочность связи ионов стронция, которую характеризует коэффициент K_F, убывает в ряду бентонитов м-й: Зырянское > Даш-Салахлинское > Таганское = 10-й Хутор. Сорбционные места на всех бентонитах неоднородны в отношении сорбции ионов цезия. Параметр n в уравнении Фрейндлиха для всех глин не превышает 0,5 единиц.

Уравнение Ленгмюра описывает изотермы сорбции ионов Cs^{2+} с несколько меньшими, по сравнению с сорбцией Cs^{+} , но высокими и значимыми коэффициентами детерминации (табл. 2). Коэффициенты K_L оказались самыми высокими для бентонитов м-й Таганское и Даш-Салахлинское и убывали в ряду: Таганское = Даш-Салахлинское > 10-й Хутор = Зырянское. Рассчитанные величины Q_{max} имеют наибольшие значения для бентонита м-я Таганское (около 0,48 ммоль/г). Для всех остальных бентонитов величины Q_{max} оказались близкими (около 0,38 - 0,40 ммоль/г). Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ №18-29-12115-мк.

СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИНАХ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

**И.Р. Тонян¹, А.С. Семенкова¹, С.В. Закусин², О.В.Доржиева²,
Б.В. Покидько³, В.В. Крупская^{1,2}, А.Ю. Романчук¹**

Захоронения высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) предусматривает наличие защитной системы в виде инженерных барьерных систем, предназначенных для обеспечения безопасности хранилища на сотни тысяч лет. Для данных целей предполагается использовать бентонитовые барьеры, которые позволяют предотвратить поступление радионуклидов в подземные воды, отвести тепло от ВАО в окружающую геологическую среду, а также запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости. Подобные свойства обеспечены благодаря высокому содержанию монтмориллонита - глинистого минерала группы смектита, содержание которого в исследуемых глинах превышает 50% (Крупская и др., 2016).

Так как ^{137}Cs является важным продуктом деления облученного уранового топлива, исследования сорбции на бентонитовых глинах различных месторождений были проведены именно с данным радионуклидом. Кроме того, цезий, который попал в почву и воды вследствие ядерных аварий, представляет угрозу в связи с высокой биотоксичностью.

После попадания Cs(I) в окружающую среду, происходит его сорбция на почвах по механизму ионного обмена:



где $\equiv\text{X}$ обозначает сорбционные центры на поверхности глины.

В данной работе была исследована сорбция Cs(I) на бентонитах месторождений Зырянское и Динозавровое, а также их безжелезистых фракциях. Были построены изотермы сорбции в широком диапазоне концентраций $[\text{Cs(I)}] = 10^{-11} - 10^{-2}$ М. Полученные результаты сорбционных экспериментов были описаны с применением термодинамической модели (2SPNE SC/CE). Обратимость сорбции была исследована для обоих образцов бентонитовых глин при концентрациях Cs(I) $2 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ М.

¹ МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, iton612@yandex.ru

² ИГЕМ РАН

³ МИТХТ

По результатам экспериментов было показано существование 2х типов сорбционных центров в глинах Динозаврового и Зырянского месторождений, определены их концентрации ($3 \cdot 10^{-9}$ М и $1 \cdot 10^{-5}$ М для Динозаврового месторождения и $3,9 \cdot 10^{-11}$ М и $6,1 \cdot 10^{-5}$ М для Зырянского соответственно).

Было отмечено (рис.1), что при высоких концентрациях цезия (10^{-7} - 10^{-5} М), лучше сорбирует глина Динозаврового месторождения, а при низких (10^{-11} - 10^{-9} М) - Зырянского. Более высокие K_d при сорбции следовых концентраций цезия на образце Зырянского месторождения могут быть обусловлены более высоким тетраэдрическим зарядом на поверхности данного образца. В работах (Крупская и др., 2019; Крупская, Белоусов, 2019) показано, что наиболее высокое значение тетраэдрического заряда определено для Зырянского месторождения, наименьшее – для Динозаврового (26,8% и 0,5% соответственно).

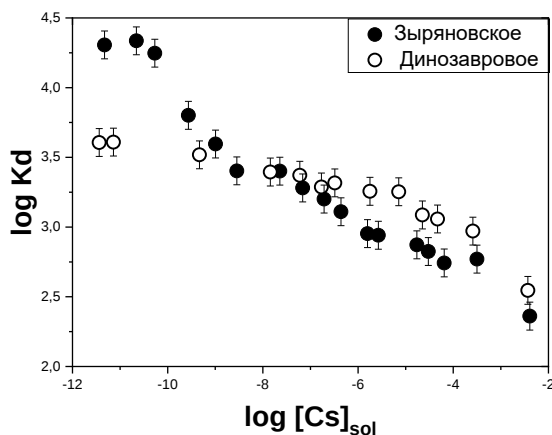


Рис. 1. Изотермы сорбции цезия на бентонитах месторождений Зырянское и Динозавровое.

Эксперименты по десорбции модельным раствором дождевой воды с образцов природных бентонитов показали, что при концентрациях $Cs(I)$ $2 \cdot 10^{-9}$ и $1 \cdot 10^{-6}$ в течение двух недель значения сорбции не меняются. По-видимому, это обусловлено прочным связыванием $Cs(I)$ с FES.

Крупская В.В.; Закусин С.В.; Тюпина Е.А.; Чернов М.С. Особенности Сорбции Цезия В Бентонитовых Барьерных Системах При Захоронении Твердых Радиоактивных Отходов. *Горный Журнал* **2016**, 0009, 81–87.

Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А., Доржиева О.В., Белоусов П.Е.. Буферные свойства бентонитовых барьерных систем для изоляции радиоактивных отходов в ПГЗРО в Нижне - Канском массиве. Радиоактивные отходы. **2019**.

Крупская В.В. & Белоусов П.Е. Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья. Георесурсы **2019**.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 16-13-00049) и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант 18-29-12115).

Влияние pH среды на поверхностные характеристики бентонитов

А.В. Прядко¹, Е.А. Тюпина^{1,2}, В.В. Крупская^{3,4}

Использование бентонитовых глин как компонента многобарьерной системы при захоронении радиоактивных отходов актуально как для низко- и среднеактивных отходов в приповерхностных хранилищах, так и для высокоактивных отходов, которые планируют размещать в глубинных формациях. Кроме того на стадии подготовки к выводу из эксплуатации и закрытию пункта захоронения жидких радиоактивных отходов в местах бурения скважин полигонов должны быть воссозданы природные условия, существовавшие до бурения или приближенные к таковым. Такими материалами являются цементы и бетоны различного состава, а также бентониты (Верецагин и др., 2013). В результате длительной эксплуатации бентонитовые глины могут испытывать воздействие высокорекреационных растворов разной кислотности, что может привести к понижению их изоляционных свойств.

В ряде работ было рассмотрено влияние pH среды как на строение бентонитов, так и на их свойства, в частности сорбционные по отношению к радионуклидам для решения разных задач (Raúl Fernández et al., 2006; Zakusin S.V. et al., 2016; Тюпина Е.А. и др., 2010; Тучкова А.И. и др., 2012; V. V. Krupskaya et al., 2019).

Целью данной работы является исследование преобразования поверхностных характеристик перспективных природных бентонитовых глин месторождений Таганское и 10-й Хутор в ходе их кислотной и щелочной модификации, имитирующей агрессивное воздействие высокорекреационных растворов в течение длительного времени, что позволит выявить закономерности изменения удельной поверхности и порового пространства при термохимическом воздействии и спрогнозировать сорбционную способность исследуемых бентонитов при их возможном разрушении.

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ), Москва, tk1972@mail.ru

² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва, krupskaya@ruclay.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова (МГУ им. М.В. Ломоносова), геологический факультет, Москва

Измерение поверхностных характеристик образцов проводили на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 К). Адсорбтом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объёма измерительных ячеек использовался гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчёт поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Образцы предварительно откачивали в вакууме на установке Flo-Vac Degasser при 100°C в течение разного времени.

В табл. 1 представлены результаты изменения поверхностных характеристик бентонитовых глин месторождений Таганское и 10-й Хутор в ходе их кислотной и щелочной модификации.

Из табл. 1 видно, что происходит трехкратное увеличение удельной поверхности (S) глин обоих месторождений в ходе их кислотной модификации. При воздействии же щелочи, значение S для месторождения Таганское падает, а для месторождения 10-й Хутор практически не изменяется. Аналогичные зависимости прослеживаются в значениях объемов пор и их среднего размера.

Таблица 1. Преобразование поверхностных характеристик бентонитов при воздействии 13 М HNO_3 и 0,5 М KOH при $T=90^\circ C$

Метод Образец/ месторождение	ВЕТ Площадь поверхности S , м ² /г	DFT Объем пор, см ³ /г /средний размер пор, нм	Т-метод Halsey Объем микропор, см ³ /г	Площадь поверхности S , м ² /г		
				микропор	остальная	суммарная
Таганское пр.	110	0,11/2	0,04	68	42	110
Таганское к.	280	0,30/4	0,10	172	109	280
Таганское щ.	71	0,08/2	0,03	41	30	71
10-й Хутор пр.	26	0,07/6	0	0	26	26
10-й Хутор к.	95	0,15/4	0,02	32	63	95
10-й Хутор щ.	31	0,07/5	0	0	31	31

Анализируя полученные данные, можно сказать, что щелочная среда оказывает существенно меньшее влияние на поверхностные характеристики исследуемых бентонитов, чем кислотная. При этом видно, что бентонит месторождения 10-й Хутор является более устойчивым к воздействию щелочной среды. Можно предположить, что сорбционная способность к радионуклидам и набухаемость будут снижаться в силу изменения структуры бентонитов при воздействии обеих сред, однако степень влияния среды на изменение данных характеристик требует дополнительного исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270.

Верещагин П.М., Рыбальченко А.И., Архипов А.Г. Основные положения технологии вывода из эксплуатации и закрытия пунктов глубинного захоронения жидких радиоактивных отходов. Материалы Российской конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях», Москва, 15-16 октября 2013. М.: Издательская группа «Граница», 2013. С. 20-21.

Raúl Fernández, Jaime Cuevas, Laura Sánchez, Raquel Vigil de la Villa, Santiago Leguey. Reactivity of the cement–bentonite interface with alkaline solutions using transport cells. Applied Geochemistry, V. 21, №6, 2006. P. 977–992.

Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V., Zhuhlistov A.P., Tyupina E.A. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 6. С. 874-883.

Тюпина Е.А., Магомедбеков Э.П., Тучкова А.И., Тимеркаев В.Б. Сорбционная очистка жидких органических радиоактивных отходов от ^{137}Cs . Перспективные материалы. Специальный выпуск (8). ООО «Интерконтакт Наука», 2010. С. 329-333.

Тучкова А.И., Тюпина Е.А., Рахимов М.Г. Влияние щелочной активации глинистых минералов на их сорбционную способность к извлечению Cs-137 из отработавшего масла. Успехи в химии и химической технологии: сб. научн. тр. Том XXVI, № 6 (135). М.: ПХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 92-95.

Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A. et al. Transformation of structure and adsorption properties of montmorillonite under thermochemical treatment. Geochemistry International. Vol. 57, no. 3, 2019. P. 314–330.

МИКРОБНЫЕ СООБЩЕСТВА ТЕХНОГЕННЫХ СУГЛИНКОВ ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ В РАЙОНЕ ШЛАМОХРАНИЛИЩА АЭХК

**Н.М. Попова¹, А.В. Сафонов¹, К.А. Болдырев²,
А.Е. Богуславский³, В.В. Крупская⁴**

В результате функционирования шламохранилищ предприятий ядерно-топливного цикла происходит инфильтрация макрокомпонентов отходов (нитрат-, сульфат-ионы, кальций, аммоний) в подземные воды. Миграция катионов и анионов в верхних водоносных горизонтах приводит к появлению новых минеральных фаз и преобразованию пород грунтов, а также изменяет соотношение естественных доноров и акцепторов электронов в естественных олиготрофных микробных сообществах, существенно ускоряя биогеохимические процессы. Особую роль в данных процессах играют микробные биопленки –полисахаридные образования на породах (экзопалисахаридный матрикс) в которых обитает метаболически-активное микробное сообщество, защищенное от воздействия окружающей среды. Биопленки могут существенно изменять сорбционные характеристики пород и активно формировать локальные восстановительные зоны, за счет потребления окислителей, что может сказываться на миграции урана и других высокотоксичных загрязнителей.

В данной работе изучены микробные сообщества биопленок на породах водоносных горизонтов, загрязненных нитрат-ионами и ураном в ближней зоне шламохранилища АО «АЭХК» (г. Ангарск). Содержание нитрат-ионов в ряде точек отбора достигало 10-15 г/л.

В основе работы лежал длительный эксперимент по изучению динамики развития биопленок на суглинистых породах после глюкозной активации микрокосма в герметично закупоренных флаконах. Более интенсивное развитие микробных биопленок происходило на породе с длительным техногенным воздействием и привело к активации микрофлоры цикла азота и серы (денитрифицирующие, сульфатвосстанавливающие бактерии).

¹ ИФХЭ РАН, Москва, missis_96@mail.ru

² ИБРАЭ РАН, Москва

³ ИГМ СО РАН, Новосибирск

⁴ ИГЕМ РАН, Москва, krupskaya@ruclay.com

Образование биопленки приводило к накоплению органического углерода на поверхности грунтов.

Методом нейтронно-активационного анализа установлена потеря алюминия и кремния и увеличение содержания железа в образцах. Полученные данные позволяют сделать вывод о биогенном преобразовании глинистой фракции пород и переотложении фаз железа и кальция. Изменения фазового состава и структурных характеристик глинистых минералов были зафиксированы методами химического и рентгеноструктурного анализов.

Микробное воздействие на породы приводит к разнонаправленному изменению их сорбционной емкости по отношению к урану. Образование экзополисахаридного матрикса, в целом увеличивает сорбционную емкость пород за счет появления новых функциональных групп. При этом, при сильном микробном обрастании частичное разрушение глинистой фракции и значительное перекрытие биопленкой естественных сорбционных центров может приводить к уменьшению сорбции урана. При работе с породами, подвергшимся нитратному воздействию микробные преобразования приводили к увеличению их сорбционной емкости, что, помимо меньшего разрушения глинистой фракции, можно объяснить переотложением биогенных фаз кальция и железа в экзополисахаридном матриксе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-05-00707 А

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОБРАЗЦАХ БЕНТОНИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ 10-Й ХУТОР И ТАГАНСКОЕ

**Д.Д. Кошелева¹, Л.А.Поздняков¹, И.И. Толпешта¹,
А.Л. Степанов¹, В.В. Крупская²**

Бентонитовые глины за счет особенностей своего состава и строения обладают большой площадью удельной поверхности и большим объемом порового пространства, что определяет их способность к значительной сорбции радионуклидов и тяжелых металлов и позволяет их использовать в качестве одного из барьеров при создании пунктов захоронений радиоактивных отходов. В процессе функционирования инженерного барьера, указанные свойства бентонитов могут изменяться вследствие трансформации поверхности минерала под действием химических и физических факторов, а также в результате функционирования микроорганизмов.

Цель работы заключалась в оценке микробного дыхания в образцах бентонитовых глин, отобранных из месторождений 10-Хутор (Хакасия) и Таганское (республика Казахстан).

Поскольку кислотно-основные свойства среды, в которую устанавливаются бентонитовые барьеры, могут существенно варьировать, то на первом этапе работы провели оценку буферных свойств бентонитов по отношению к кислоте и к основанию. К навеске глины приливали растворы HCl и NaOH с pH 1, 2 и 10 в соотношении глина:раствор 1 : 1.

Установлено, что бентонит из месторождения «10-й Хутор» уже через сутки нейтрализует исходные растворы с pH 1 и с pH 2 до pH 6,89 и pH 8.32 соответственно (рис. 1 А и Б), а значение pH щелочного раствора уменьшается до 8,12 (рис. 1 В).

Бентонит из месторождения Таганское обладает меньшей способностью к нейтрализации кислоты по сравнению с бентонитом месторождения 10-й Хутор. В результате взаимодействия этого бентонита с раствором, имеющим pH 1, в течение суток величина pH суспензии составила 1,82 единицы (рис. 2 А). Раствор с pH 2 через сутки проведения эксперимента полностью нейтрализовался (рис. 2 Б). Значение pH щелочного раствора через 24 часа проведения

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, koshadashcheleva@gmail.com

² ИГЕМ РАН, Москва, kрупskaya@ruclay.com

эксперимента оказалось близко к таковому у бентонита из месторождения 10-й Хутор).

Из полученных данных можно заключить, что за 24 часа в суспензиях глин (за исключением суспензии бентонита из месторождения Таганское в экспериментах с рН 1) в условиях проведенного эксперимента устанавливаются равновесные значения рН, варьирующие в диапазоне от 6,89 до 8,32 единиц.

Принимая во внимание результаты первого этапа работы, эксперименты по оценке микробного дыхания проводили, используя растворы со значениями рН 5, 6, 7, 8 и 10 без добавления и в присутствии глюкозы. Бентониты, обработанные растворами при соотношении твердая: жидкая фаза равном 0,8, термостатировали при 26 °С. Через сутки в газовой фазе измеряли концентрации CO_2 и CH_4 .

Установлено, что микробиологическая активность в бентоните из месторождения Таганское, оцениваемая по количеству выделившегося в процессе дыхания микроорганизмов углекислого газа оказалась значительно выше, по сравнению с бентонитом из месторождения 10-й Хутор (таблица 1).

Таблица 1. Количество CO_2 и CH_4 , выделившегося в процессе инкубирования бентонитов

мкг/г в сутки	рН заливаемого раствора				
	5	6	7	8	10
Бентонит из месторождения «10-й Хутор»					
CO_2	1,7* (17)**	2* (7,1) **	2,3* (7,1)**	1,2* (9,6)**	2,1* (6,1)**
CH_4	0,005* (0,005)**	0,005* (0,005)**	0,005* (0,005)**	0,01* (0,005)**	0,005* (0,005)**
Бентонит из месторождения «Таганское»					
CO_2	10,5*(54,5)**	12*(28,3)**	9,7*(38,1)**	13,9*(67,1)**	15,9*(58)**
CH_4	0,005* (0,005)**	0,005* (0,005)**	0,005* (0,005)**	0,01* (0,005)**	0,01* (0,005)**

*без добавления глюкозы

** с добавлением глюкозы

Во всех вариантах опыта с бентонитом из месторождений 10-й Хутор и Таганское субстрат-индуцируемое дыхание, оцениваемое по количеству выделившегося углекислого газа, оказалось интенсивнее, по сравнению с базальным дыханием в 2 – 10 и 2 – 5 раз соответственно.

Количества выделившегося CH_4 , были незначительными и сопоставимы в обеих глинах. Внесение глюкозы практически не

повлияло на активность метаногенов (таблица 1). Можно предположить, что в исследованных образцах эта группа микроорганизмов либо присутствует в незначительных количествах, либо представлена водород-окисляющими бактериями, для функционирования которых органическое вещество не требуется.

Из полученного экспериментального материала можно заключить, что бентонит из месторождения Таганское обладает большей микробиологической активностью по сравнению с бентонитом из месторождения 10-й Хутор.

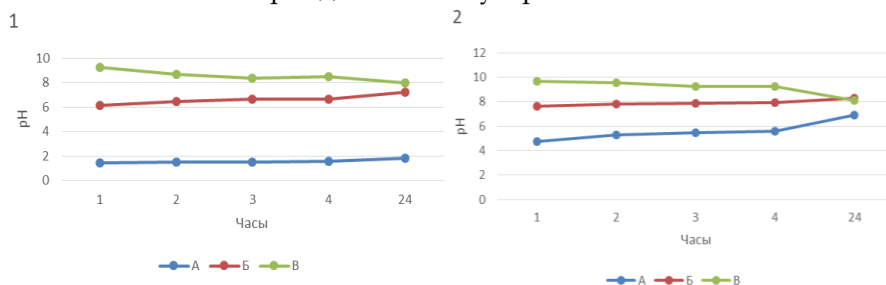


Рис. 1. Динамика изменения значений pH суспензии бентонитов из месторождений «Таганское» (1) и «10-й Хутор» (2) при взаимодействии с растворами с pH 1 (А), 2 (Б) и 3(В).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270.

МОДИФИКАЦИЯ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПЕРТЕХНЕТАТ-ИОНОВ

А.В. Макаров¹, А.В. Сафонов, И.М. Прошин, Е.В. Захарова

Использование большинства природных материалов, в том числе и глин, в инженерных барьерах малоэффективно для предотвращения распространения высокорастворимых радионуклидов в анионной форме, в частности пертехнетат-иона, обладающего длительным периодом полураспада ($2,11 \cdot 10^5$ лет). В нашей работе была оценена возможность улучшения иммобилизационных свойств глинистых барьерных композиций для технеция за счет введения активированных углей в их состав. В качестве добавок использовались промышленные активированные угли марок: БАУ – берёзовый активированный уголь, АГ-3 – активированный графит и КАУ – кокосовый активированный уголь. В качестве барьерных материалов были выбраны природная (ХП) и активированная (Na-X) глины месторождения 10-й Хутор, а также глина марки ПИК (смесь каолинита, бентонита и вермикулита). Содержание добавок варьировалось от 0,5 до 5 масс. %.

Таб. 1. Степень сорбции технеция на модифицированных барьерных материалах

Образец Добавка	Степень сорбции (S, %)				
	ХП	Na-X	ПИК	ХП+0,5FeS O ₄	Na- X+0,5FeSO ₄
Отсутствует	0,14	0,05	1,89	-	-
0,5БАУ	3,41	0,09	26,26	-	-
1БАУ	13,08	0,19	53,41	-	-
5БАУ	51,75	20,25	91,30	-	-
0,5АГ-3	57,13	0,07	89,28	-	-
1АГ-3	73,76	0,26	96,66	-	-
5АГ-3	94,87	79,67	97,58	-	-
0,5КАУ	46,97	0,41	92,50	68,34	5,76
1КАУ	66,88	7,05	93,59	88,93	22,39
5КАУ	91,88	83,09	98,07	97,08	91,61

¹ ИФХЭ РАН, Москва, ya.alexmakar@yandex.ru

Также была проведена оценка влияния двухвалентного железа в качестве стабилизирующего и восстанавливающего агента.

Установлено, сорбционная ёмкость для Тс глинистых материалов без добавок была невысока, а добавление всех видов углей значительно повышало его сорбционные свойства. Максимальная степень сорбции зафиксирована в присутствии глинистого материала ПИК, минимальная - при использовании активированного бентонита. Максимальный коэффициент межфазного распределения композитного материала на основе ПИК составил $2,03 \cdot 10^3$ см³/г для образца с 5 масс. % АГ-3. Добавление сульфата железа (II) к смеси активированных углей приводило к некоторому увеличению степени сорбции технеция.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-03-00617

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ГЛИН ПРИ СООРУЖЕНИИ ВНУТРЕННЕГО САМООТВЕРЖДАЮЩЕГОСЯ БАРЬЕРА

В.О. Жаркова¹, А.Ю. Бомчук, Я.Ю. Карасева, Е.В. Захарова

Согласно ФЦП ЯРБ до 2030 года планируется вывод из эксплуатации 82 ядерно и радиационно опасных объектов (<http://фцп-ярб2030.рф>). При этом для предотвращения утечек радионуклидов и других загрязняющих веществ в окружающую среду необходимо сооружение внутренних и внешних защитных барьеров, обладающих противодиффузионными и противомиграционными свойствами.

Технология создания внутренних барьеров определяется как геометрическими параметрами хранилища, так и видом размещенных в нем твердых или отвержденных радиоактивных отходов. В случае, когда бесполостное заполнение свободного пространства посредством засыпки сухого глинопорошка невозможно, предлагается для создания внутреннего барьера использовать самоотверждающуюся глинистую суспензию (Андрющенко, Захарова, 2016; Захарова и др., 2018).

Данная работа является продолжением экспериментов по подбору глинистых материалов для сооружения внутреннего самоотверждающегося барьера в хранилищах, заполненных радиоактивными отходами. В качестве объектов исследования были выбраны природный и активированный бентонит Динозаврового месторождения и природная тугоплавкая глина Кампановского месторождения. Предварительно оценивались сорбционные характеристики выбранных материалов по отношению к радионуклидам Sr, Cs, U. Рассмотрены три варианта жидкой фазы для глинистой суспензии – вода, гелеобразующие композиции, содержащие 125 г/л и 60 г/л жидкого стекла. Установлено, что для получения суспензий с необходимыми реологическими свойствами содержание жидкой фазы для природных глин больше в случае гелеобразующих композиций, а для активированного бентонита – при использовании водного раствора. После омоноличивания образцов на них проводились сорбционные и диффузионные эксперименты.

¹ ИФХЭ РАН, Москва, v.zarkova11@gmail.com

Андрющенко Н.Д., Захарова Е.В. Разработка состава самоотверждающегося барьерного материала на основе глин. В кн.: «ФИЗИКОХИМИЯ – 2016: XI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. 6-8 декабря, 2016. Сборник тезисов докладов». М: ИФХЭ РАН. 2016. с.88-89

Захарова Е.В., Мартынов К.В., Андрющенко Н.Д., Ершова Я.Ю., Жаркова В.О. МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЗАХОРОНЕНИИ РАО. В кн.: «IX Российская конференция с международным участием Радиохимия 2018: Сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, 17 – 21 сентября 2018 г». Санкт-Петербург. 2018. с.49-50.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ^{137}Cs ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Н.А. Маковская¹, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева

При создании инженерных барьеров для обеспечения безопасного захоронения радиоактивных отходов (РАО) на практике в ряде стран (США, Франция, Швеция, Россия и др.) используются глины. Существуют общие подходы к выбору глинистых материалов для их использования в качестве компонентов инженерных барьеров в пунктах захоронения РАО: глины позволяют ограничить доступ подземных вод к РАО, создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов при вероятной разгерметизации контейнеров с РАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости (самозалечивание).

Анализ литературных данных (Линге и др., 2018; Крупская и др., 2018) и сравнение практик использования глинистых материалов при сооружении защитных барьеров для хранения/захоронения РАО позволил определить перечень основных показателей глин для оценки их свойств и пригодности использования в составе подстилающего экрана ПЗРО Белорусской АЭС: число пластичности – не менее 20; коэффициент фильтрации для глин в уплотненном состоянии – не менее 10^{-5} м/сут; общее содержание глинистой фракции (размер частиц $<0,005$ мм) – не менее 50 %; содержание монтмориллонита – не менее 30 %; катионная обменная емкость – не менее 20 мг-экв/100 г.

Цель работы – исследование глинистых материалов Республики Беларусь для оценки пригодности использования в качестве защитного барьера пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) Белорусской АЭС.

Для образцов глин, отобранных из эксплуатируемых месторождений Республики Беларусь, исследованы физико-химические свойства, представленные в таблице 1. Согласно полученным данным для всех исследованных образцов глин число пластичности составляет более 20 %, а содержание глинистой фракции превышает 50 %. Однако по таким показателям качества как емкость

¹ ОИЭЯИ – Сосны, НАНБ, Минск, Республика Беларусь, ferapontova@tut.by

катионного обмена (ЕКО), содержание монтмориллонита и содержание карбонатных минералов установленным требованиям отвечают только образцы глин из месторождений «Кустиха», «Городное» и «Марковское». Исследования по определению коэффициента фильтрации проводились для глины в неуплотненном состоянии. Наибольшее значение коэффициента фильтрации установлено для образца глины из месторождения «Марковское» ($1,7 \cdot 10^{-4}$ м/сут). Таким образом, перспективными по качеству и пригодности для использования в составе подстилающего экрана ПЗРО являются глины из месторождений «Городное», «Кустиха» и «Марковское» Республики Беларусь.

Таб 1. Физико-химические свойства глин

№ п/п	Наименование месторождения	ЕКО, мг-экв/100 г	Число пластичности, %	Коэффициент фильтрации м/сут	Содержание		
					глинистой фракции ($<0,005$ мм), %	монтмориллонита, мас. %	Карбонатных минералов, %
1	Кустиха	28.9	27.9	$2.6 \cdot 10^{-3}$	78.2	44.6	0
2	Городное	20.3	23.4	$4.7 \cdot 10^{-2}$	59.1	39.4	0
3	Михайловка	15.6	21.7	$2.5 \cdot 10^{-4}$	71.5	12.1	14.4
4	Щебрин	13.3	23.7	$7.6 \cdot 10^{-4}$	66.6	15.5	27.0
5	Марковское	24.2	24.1	$1.7 \cdot 10^{-4}$	55.7	32.2	0
6	Лукомль-1	19.5	23.9	$2.1 \cdot 10^{-4}$	71.7	10.1	8.2

Сорбционные характеристики отобранных образцов глин Республики Беларусь определяли при сорбции микроколичеств радионуклида ^{137}Cs из дистиллированной воды в статических условиях при соотношении т:ж = 1:100 в течение 24 ч (достаточно для установления сорбционного равновесия). На основании полученных данных рассчитывали значения степени сорбции (S , %) и коэффициента распределения (K_d , л/кг). С использованием метода последовательной десорбции ^{137}Cs различными реагентами (дистиллированная вода, 1М NH_4COOH и 1М HCl) определены

водорастворимая, обменная и кислоторастворимая формы нахождения ^{137}Cs в глинах. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таб. 2. Сорбционные характеристики образцов глины в отношении ^{137}Cs

№ п/п	Наименование месторождения	S ^{137}Cs , %	K _d ^{137}Cs , л/кг	Содержание форм ^{137}Cs , %		
				водо- раств.	Обмен- ная	Кислото- раств.
1	«Кустиха»	97,8	$5,0 \cdot 10^3$	0,9	15,2	5,7
2	«Городное»	97,9	$4,7 \cdot 10^3$	1,3	13,0	2,8
3	«Марковское»	98,2	$6,4 \cdot 10^3$	1,4	8,1	2,7

Согласно полученным результатам, степень сорбции ^{137}Cs для исследованных образцов глин существенно не отличается и составляет около 98 %. Большая часть ^{137}Cs десорбируется раствором 1М NH_4COOH . Содержание фиксированной формы ^{137}Cs после последовательных обработок различными реагентами составляет 76,0, 80,8 и 86 % соответственно для образцов глин из месторождений «Кустиха», «Городное» и «Марковское».

Таким образом, анализ установленных качественных показателей, характеризующих пригодность глин для использования в составе подстилающего экрана ПЗРО, показал, что по физико-химическим показателям и сорбционным свойствам в отношении ^{137}Cs перспективными являются глины из месторождений «Городное», «Кустиха» Гомельской области и «Марковское» Брестской области Республики Беларусь.

Линге И.И., Иванов А.Ю., Казаков К.С. О системных мерах по расширению применения материалов на основе глин на объектах атомной отрасли. Радиоактивных отходы. 2018. № 4(5), с. 33-41.

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

СПИСОК ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ УЧАСТНИКОВ

СПИСОК ЛЕКТОРОВ И ЧЛЕНОВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
2	Kuligiewicz	Artur	-	Cracow	a.kuligiewicz@gmail.com	IGS PAS
3	Noli	Foteini		Thessaloniki	noli@chem.auth.gr	AUTh
4	Svensson	Per Daniel	-	Växjö	daniel.svensson@skb.se	SKB
5	Szczerba	Marek	-	Cracow	ndszczer@cyfronet.pl	ING PAN
6	Белоусов	Петр	Евгеньевич	Москва	pitbl@mail.ru	ИГЕМ РАН
7	Доржиева	Ольга	Валерьевна	Москва	dorzhievaov@gmail.com	ИГЕМ РАН
8	Дриц	Виктор	Анатольевич	Москва	victor.drits@mail.ru	ГИН РАН
9	Зайцева	Татьяна	Сергеевна	Санкт-Петербург	z-t-s@mail.ru	ИГГД РАН
10	Закусин	Сергей	Вячеславович	Москва	zakusinsergey@gmail.com	ИГЕМ РАН
11	Звягина	Белла	Берковна	Москва	zbella2001@yahoo.com	ГИН РАН
12	Покидько	Борис	Владимирович	Москва	pokidko2000@mail.ru	РТУ МИРЭА
13	Калиничев	Андрей	Геннадьевич	Нант	kalinich@subatech.in2p3.fr	IMT-Atlantique, НИУ ВШЭ
14	Кремлева	Алена	Витальевна	Мюнхен	kremleva@tum.de	TUM
15	Крупская	Виктория	Валерьевна	Москва	krupskaya@ruclay.com	ИГЕМ РАН
16	Сахаров	Борис	Александрович	Москва	sakharovba@gmail.com	ГИН РАН

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
17	Соколова	Татьяна	Алексеевна	Москва	sokolt65@mail.ru	МГУ
18	Морозов	Иван	Аркадьевич	Москва	mnhjl1995@gmail.com	ИГЕМ РАН
19	Морозова	Александра	Руслановна	Москва	alexgalib@yandex.ru	ИГЕМ РАН
20	Толпешта	Инна	Игоревна	Москва	sokolt651@mail.ru	МГУ
21	Тюпина	Екатерина	Александровна	Москва	tk1972@mail.ru	РХТУ
22	Чернов	Михаил	Сергеевич	Москва	chernov@geol.msu.ru	МГУ
23	Чупаленков	Никита	Михайлович	Москва	chupalenkovnm@gmail.com	ФГБУ «ВИМС»

Список участников Школы и Сопевания

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
24	Азаралин	Никита	Олегович	Тюмень	riddig@bk.ru	Корэтест Сервис
25	Азаралина	Ульяна	Юрьевна	Тюмень	Ulyana.scherbackova@yandex.ru	СургутНИПИнефть Сургутнефтегаз
26	Александров	Максим	Александрович	Тюмень	maaleksandrov@tnnc.rosneft.ru	ООО "ТННЦ"
27	Александров	Дмитрий	Олегович	Новосибирск	lex_2706@mail.ru	ИНГГ СО РАН
28	Аликина	Юлия	Александровна	Санкт-Петербург	morozowa_u_a@mail.ru	ИХС РАН
29	Асочакова	Евгения	Михайловна	Томск	ev.asochakova@gmail.com	ТГУ
30	Белая	Алина	Сергеевна	Москва	a.belaya@zeolit.ru	ООО "ЦТР"
31	Белова	Ксения	Юрьевна	Москва	ksysha_3350@mail.ru	ГЕОХИ РАН

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
32	Блинов	Иван	Александрович	Миасс	blinov@mineralogy.ru	ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН
33	Богачев	Владислав	Вадимович	Москва	vlad_men_91@mail.ru	Гермес строй
34	Богуславский	Михаил	Александрович	Москва	mboguslavskiy@yandex.ru	МГУ
35	Болдырев	Кирилл	Александрович	Москва	kaboldyrev@gmail.com	ИБРАЭ РАН
36	Бомчук	Анастасия	Юрьевна	Москва	bomchuk.a@gmail.com	ИФХЭ РАН
37	Бондарчук	Иван	Борисович	Тюмень	bondarvan@gmail.com	Корэтест Сервис
38	Булатов	Тимур	Дамирович	Москва	Timur.Bulatov@skoltech.ru	Сколтех
39	Варков	Евгений	Владимирович	Тюмень	zhenis_91@mail.ru	СургутНИПИнефть Сургутнефтегаз
40	Варламов	Евгений	Борисович	Москва	evgheni968@rambler.ru	Почвенный институт
41	Вахрушев	Леонид	Петрович	Москва	vahrushev@bentonit.ru	Компания Бентонит
42	Верлова	Татьяна	Александровна	Санкт-Петербург	tatiana.verlova@gmail.com	СПбГУ
43	Воробьев	Александр	Борисович	Белгород	vorobjev5@yandex.ru	АО ЗАС
44	Воробьева	Анастасия	Антоновна	Москва	vorobyova_96@list.ru	МГУ
45	Вторушина	Элла	Александровна	Ханты-Мансийск	maximandella@mail.ru	НАЦ РН
46	Гараева	Анастасия	Николаевна	Казань	Anastya-solnce@mail.ru	КФ(П)У
47	Голубева	Ольга	Юрьевна	Санкт-Петербург	olga_isc@mail.ru	ИХС РАН
48	Горева	Александра	Вадимовна	Москва	sandra_ne@mail.ru	ИПНГ РАН
49	Градов	Олег	Валерьевич	Москва	o.v.gradov@gmail.com	ФИЦ ХФ РАН

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
50	Гребенников	Андрей	Григорьевич	Москва	grebennikov@bentonit.ru	Компания Бентонит
51	Грушичев	Антон	Геннадьевич	Тверь	anton@tgph.ru	Тверьгеофизика
52	Гурова	Ирина	Анатольевна	Москва	gurovairene@gmail.com	МГУ
53	Даниленко	Ирина	Владимировна	Новосибирск	ira27021980@mail.ru	ИГМ СО РАН
54	Данилин	Игорь	Вячеславович	Москва	danilin.i@mail.ru	МГУ
55	Дара	Ольга	Марковна	Москва	olgadara@mail.ru	ИО РАН
56	Даричев	Валерий	Владимирович	Подольск	sdfdf@mail.ru	АО ЗАС
57	Дарьин	Андрей	Викторович	Новосибирск	avd@igm.nsc.ru	ИГМ СО РАН
58	Ерофеева	Ксения	Геннадьевна	Москва	xenin.erofeeva@ya.ru	ИГЕМ РАН
59	Жаркова	Виктория	Олеговна	Москва	v.zarkova11@gmail.com	ИФХЭ РАН
60	Жигарев	Василий	Валерьевич	Москва	zhigarev@bentonit.ru	Компания Бентонит
61	Житова	Елена	Сергеевна	Петропавловск-Камчатский	zhitova_es@mail.ru	ИВиС ДВО РАН
62	Захарова	Елена	Васильевна	Москва	zakharova@ipc.rssi.ru	ИФХЭ РАН
63	Зыкова	Екатерина	Дмитриевна	Москва	eisigefinsternis@gmail.com	РГГРУ (МГРИ)
64	Ивановская	Татьяна	Андреевна	Москва	ivanovskayatata@mail.ru	ГИН РАН
65	Идрисова	Елизавета	Камилевна	Москва	E.Idrisova@skoltech.ru	Сколтех
66	Изосимова	Юлия	Геннадьевна	Москва	ulashka_86@mail.ru	МГУ
67	Ильина	Ольга	Александровна	Москва	ilina@bentonit.ru	Компания Бентонит

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
68	Ильичев	Павел	Алексеевич	Москва	pilichiev@bk.ru	МГУ
69	Исаева	Галина	Андреевна	Пермь	galina.isaeva@pnn.lukoil.com	ПермНИПИнефть
70	Кадакина	Алена	Валерьевна	Москва	Alyonakad50@gmail.com	МГУ
71	Казак	Андрей	Владимирович	Москва	A.Kazak@skoltech.ru	Сколтех
72	Казак	Екатерина	Сергеевна	Москва	Kanigu@mail.ru	МГУ
73	Калашникова	Татьяна	Александровна	Санкт-Петербург	tatyana.kalashnikova.1996@mail.ru	ИХС РАН
74	Канаки	Алексей	Владимирович	Томск	KanakiAV@tomsknipi.ru	ТомскНИПИнефть
75	Карамов	Тагир	Ильгизович	Москва	tagir.karamov@skoltech.ru	Сколтех
76	Карасева	Яна	Юрьевна	Москва	ershovajana@gmail.com	ИФХЭ РАН
77	Карелина	Надежда	Дмитриевна	Москва	karelina-98@list.ru	ИГЕМ РАН
78	Квиткина	Анна	Константиновна	Пушино	aqvia@mail.ru	ИФХИБПП РАН
79	Козлова	Елена	Владимировна	Москва	e.kozlova@skoltech.ru	Сколтех
80	Кондрашова	Елена	Сергеевна	Томск	KondrashovaES@tomsknipi.ru	ТомскНИПИнефть
81	Коневник	Юлия	Витальевна	Москва	leonenko@gmail.com	ИФХЭ РАН
82	Корзинова	Анастасия	Сергеевна	п. Борок	korzinova-nasty@yandex.ru	ГО Борок ИФЗ РАН
83	Королева	Татьяна	Александровна	Москва	tanakoro@yandex.ru	МГУ
84	Кравченко	Ольга	Валерьевна	Петропавловск-Камчатский	kovina86@mail.ru	ИВиС ДВО РАН
85	Краевский	Сергей	Владимирович	Москва	skraevsky@mail.ru	ФНКЦ ФХМ ФМБА

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
86	Крига	Игорь	Викторович	Москва	kriga@zeolit.ru	ЦТР
87	Кузнецов	Андрей	Сергеевич	Москва	andrey.kuznecov.91@ mail.ru	РГУНиГ
88	Куклина	Валерия	Михайловна	Ханты-Мансийск	kuklinavm@gmail.com	НАЦ РН
89	Куликова	Светлана	Анатольевна	Москва	kulikova.sveta92@mail.ru	ГЕОХИ РАН
90	Куст	Павел	Германович	Москва	pavelkust@yandex.ru	Почвенный институт
91	Латышева	Ирина	Валерьевна	Москва	irkalatysheva@gmail.com	ГИН РАН
92	Лехов	Владимир	Алексеевич	Москва	v.lekhov@gmail.com	МГУ
93	Лисковая	Людмила	Валентиновна	Мирный	LiskovayaLV@mail.ru	АК АЛРОСА
94	Ляпина	Ольга	Александровна	Боровичи	olya.lapina.78@gmail.com	БКО
95	Макаров	Алексей	Владиславович	Москва	ya.alexmakar@yandex.ru	ИФХЭ РАН
96	Маковская	Наталья	Александровна	Минск	ferapontova@tut.by	ОИЭЯИ-Сосны
97	Мартынов	Константин	Валентинович	Москва	markos@mail.ru	ИФХЭ РАН
98	Меренкова	Софья	Ивановна	Москва	koshelevasof@mail.ru	МГУ
99	Микляев	Михаил	Федорович	Тверь	miklyaev_m@tgph.ru	НПЦ Тверьгеофизика
100	Микляев	Петр	Сергеевич	Москва	peterm7@inbox.ru	ИГЭ РАН
101	Михалкина	Ольга	Геннадьевна	Москва	likana2004@mail.ru	Газпром ВНИИГАЗ
102	Можеровский	Анатолий	Викторович	Владивосток	manatoly@poi.dvo.ru	ТОИ ДВО РАН
103	Мороз	Татьяна	Николаевна	Новосибирск	moroz@igm.nsc.ru	ИГМ СО РАН
104	Мусаэлян	Роман	Эдуардович	Москва	romaniero1@gmail.com	Почвенный институт

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
105	Нестеров	Дмитрий	Сергеевич	Москва	dsnesterovmsu@gmail.com	МГУ
106	Низамеев	Максим	Сергеевич	Ханты-Мансийск	nizameevm@bk.ru	НАЦ РН
107	Новиков	Вячеслав	Сергеевич	Новосибирск	snovikov50@icloud.com	ИГМ СО РАН
108	Новикова	Людмила	Анатольевна	Воронеж	yonk@mail.ru	ВГЛТУ
109	Орлова	Надежда	Александровна	Москва	NAOrlova@rusgeology.ru	АО "Центральное ПГО"
110	Павлова	Ирина	Аркадьевна	Екатеринбург	htko@yandex.ru	УрФУ
111	Панкратов	Денис	Александрович	Москва	pankratov@radio.chem.msu.ru	МГУ
112	Панюшева	Кристина	Александровна	г. Полевской	kristallina.77@mail.ru	Компания Пиастрелла
113	Петрова	Татьяна	Борисовна	Москва	alpinzayac@mail.ru	МГУ
114	Плотникова	Оксана	Олеговна	Москва	mrs.plotnikova@mail.ru	Почвенный институт
115	Попова	Надежда	Михайловна	Москва	missis_96@mail.ru	ИФХЭ РАН
116	Проскурин	Денис	Владимирович	Москва	proskurindv@mail.ru	Компания Бентонит
117	Прохорова	Ирина	Юрьевна	Боровичи	akovalenko@aobko.ru	БКО
118	Прядко	Артем	Викторович	Москва	pryadko-a1557@yandex.ru	РХТУ
119	Пузикова	Анастасия	Алексеевна	Москва	stasid49@gmail.com	МФ МГТУ
120	Пушкарева	Дарья	Андреевна	Москва	dariapushkareva@mail.ru	Газпром ВНИИГАЗ
121	Пятова	Мария	Игоревна	Москва	pyatova_maria@mail.ru	МГУ
122	Ромушкевич	Раиса	Андреевна	Москва	r.romushkevich@skoltech.ru	Сколтех

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
123	Рубцова	Мария	Николаевна	Иркутск	rubtsova83@inbox.ru	ИЗК СО РАН
124	Рудинская	Анна	Ивановна	Москва	rudinskaya94@gmail.com	ИГ РАН
125	Рудмин	Максим	Андреевич	Томск	rudminma@tpu.ru	НИ ТПУ
126	Рященко	Тамара	Гурьевна	Иркутск	ryashenk@crust.irk.ru	ИЗК СО РАН
127	Сафарова	Елисавета	Александровна	Москва	safarovaelisaveta@gmail.com	ИПНГ РАН
128	Сафонов	Алексей	Владимирович	Москва	alexeysafonof@gmail.com	ИФХЭ РАН
129	Секерина	Лия	Александровна	Балабаново	aval22@yandex.ru	РТУ МИРЭА
130	Семенов	Иван	Николаевич	Москва	ivan.from.murygino@yandex.ru	МГУ
131	Семенова	Анна	Сергеевна	Москва	semenkova.radiochem@gmail.com	МГУ, ИГЕМ
132	Сёмин	Павел	Викторович	Москва	semin@bentonit.ru	Компания Бентонит
133	Сергеева	Анастасия	Валерьевна	Петропавловск-Камчатский	valraf2009@yandex.ru	ИВиС ДВО РАН
134	Сивальнева	Ольга	Владимировна	Москва	sivalneva.o@gubkin.ru	РГУ нефти и газа
135	Сидорова	Елена	Юрьевна	Казань	lena353@list.ru	ИГиНГТ КФУ
136	Симакова	Юлия	Станиславовна	Сыктывкар	yssimakova@rambler.ru	ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН
137	Ситдинов	Виль	Даянович	Уфа	SitdikovVD@bashneft.ru	РН-БашНИПИнефть
138	Ситдикова	Ляля	Мирсалиховна	Казань	sitdikova8432@mail.ru	ИГиНГТ КФУ
139	Солдатов	Инна	Сергеевна	Москва	inna.solodovnikova@mail.ru	МФ МГТУ

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
140	Соловьёва	Анна	Владимировна	Тюмень	avsolovyova@tnnc.rosneft.ru	ТННЦ
141	Сорокоумова	Яна	Владиславовна	Москва	yana1992@gmail.com	МГУ
142	Софинская	Оксана	Александровна	Казань	ushik2001@mail.ru	КФУ
143	Спиридонов	Эрнст	Максович	Москва	ernstspiridon@gmail.com	МГУ
144	Спирина	Елена	Александровна	Москва	sprnlm@yandex.ru	ИФХЭ РАН
145	Степанова	Светлана	Дмитриевна	Боровичи	sweta.sstepanova@yandex.ru	АО БКО
146	Степанова	Анна	Геннадиевна	Москва	stepanova@zeolit.ru	ООО "ЦТР"
147	Таныкова	Наталья	Геннадьевна	Сургут	tanykova@yandex.ru	СурГУ
148	Тарарушкин	Евгений	Викторович	Москва	etarakushkin@hse.ru	САММА НИУ ВШЭ
149	Тимофеева	Мария	Николаевна	Новосибирск	timofeeva@catalysis.ru	ИК СО РАН
150	Ткач	Николай	Тимофеевич	Москва	tkachgeo@gmail.com	МГУ
151	Тонян	Ирина	Рубеновна	Москва	iton612@yandex.ru	МГУ
152	Торопов	Андрей		Москва	torop990@gmail.com	МГУ
153	Тюгай	Земфира	Николаевна	Москва	zemfira53@yandex.ru	МГУ
154	Усманов	Рустем	Маратович	Казань	almightyhero@mail.ru	КФУ
155	Ухова	Наталия	Николаевна	Иркутск	nat_ukhova@crust.irk.ru	ИЗК СО РАН
156	Фастов	Сергей	Анатолевич	Москва	zmtpp@mail.ru	МТиНМ
157	Харитонов	Галина	Владимировна	г. хабаровск	gkharitonova@mail.ru	ИВЭП ДВО РАН

	Фамилия	Имя	Отчество	Город	Эл. почта	Название организации
158	Хаустова	Надежда	Александровна	Москва	Nadezhda.Khaustova@skoltech.ru	Skoltech
159	Ходырев	Владимир	Михайлович	Москва	info@zeolit.ru	ЦТР ООО
160	Хрущева	Мария	Олеговна	Томск	masha2904@mail.ru	НИ ТГУ
161	Чурилин	Никита	Александрович	Москва	nikitachur@ya.ru	Почвенный институт
162	Чурилина	Александра	Евгеньевна	Москва	a.e.churilina@gmail.com	Почвенный институт
163	Шалдыбин	Михаил	Викторович	Томск	ShaldybinMV@tomsknipi.ru	ТомскНИПИнефть
164	Шеремецкая	Елена	Дмитриевна	Москва	sheremetskaya@gmail.com	МГУ
165	Шишкина	Юлия	Владимировна	Москва	ula.shishkina@mail.ru	МГУ

Группа компаний Бентонит объединяет российские и зарубежные предприятия по добыче, переработке бентонитовой глины и производству продукции на ее основе.



Сырьевую базу составляют пять месторождений бентонита с суммарными запасами около 140 млн т:

- ➡ три лучших месторождения России: Зырянское, 10-й Хутор и Карасукское;
- ➡ Даш-Салахлинское месторождение (Азербайджан) – одно из самых качественных природно-натриевых месторождений бентонита в мире;
- ➡ Таганское месторождение (Казахстан), где добывают глину с содержанием монтмориллонита до 97%.

В атомной отрасли бентонит используют при создании инженерных барьеров безопасности благодаря низкой гидравлической проводимости, гарантированным самогерметизирующимся свойствам, уменьшению некапиллярной пористости, ограничению микробной деятельности, обеспечению требуемого положения контейнера с РАО.



Компания Бентонит видит своей главной миссией полное удовлетворение и предвосхищение потребностей клиентов в качественной, экологически чистой, инновационной и соответствующей мировым стандартам продукции на основе бентонита.

ООО «Компания Бентонит»

125009 Москва, ул. Тверская, 12, стр. 1, офис 24

Телефоны: +7 495 626 51 49

E-mail: info@bentonit.ru

Научное издание
Глины и глинистые минералы:
VI Российская Школа по глинистым минералам
“ARGILLA STUDIUM-2019”,
IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам
«ГЛИНЫ-2019».

Москва, 07-15 ноября 2019 года.

www.argillas.ru; www.ruclay.com

Глины и глинистые минералы: VI Российская Школа по глинистым минералам “Argilla Studium-2019”, IV Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2019». Москва, 07-15 ноября 2019 года.

Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2019. 320 с.

Подписано в печать 30.10.2019. Формат А5.

Тираж 250 экз. Заказ № 185781

Редакция и дизайн издания: В.В. Крупская



Отпечатано в типографии "ПринтФормула"
121351, Москва, уд. Боженко, д. 10, корп. 2
e-mail: info@print-formula.ru, www.print-formula.ru