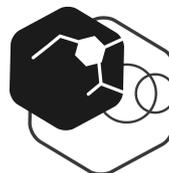


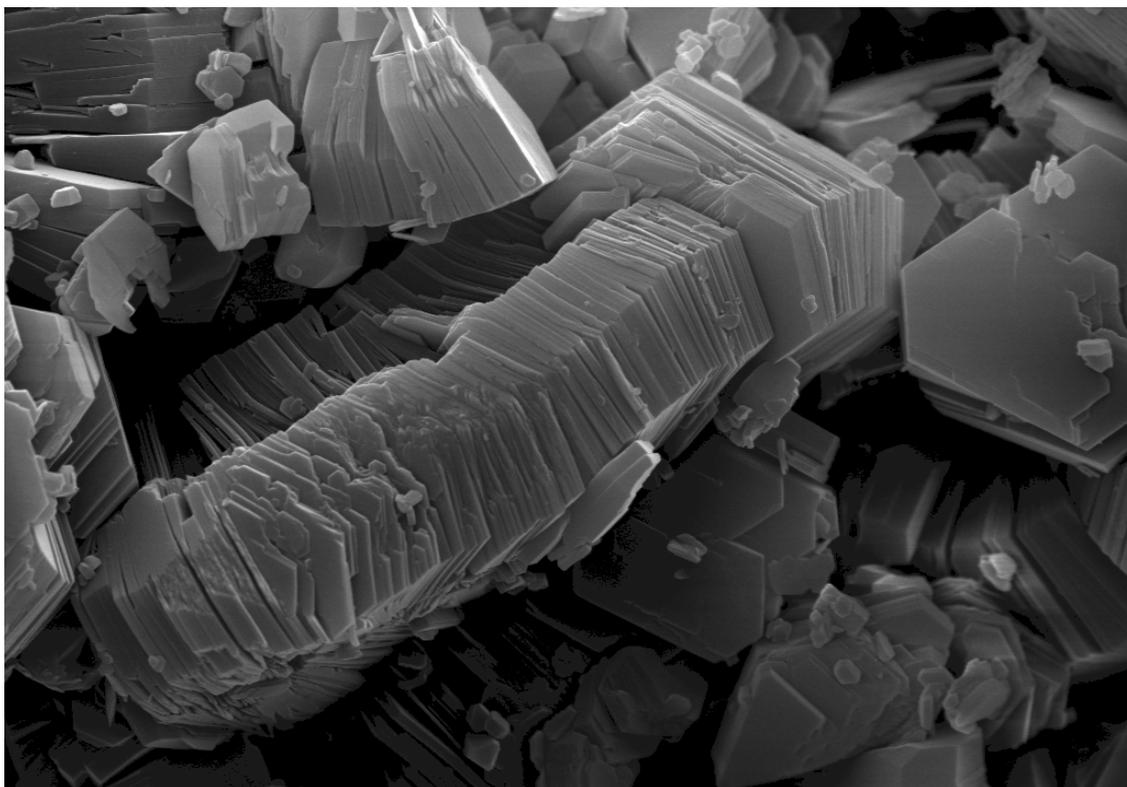


I РОССИЙСКОЕ РАБОЧЕЕ СОВЕЩАНИЕ,
ПОСВЯЩЕННОЕ 90-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ
Б.Б. ЗВЯГИНА

ГЛИНЫ 2011
Первое Российское Совецание



Глины, глинистые минералы и слоистые материалы



12-13 мая 2011г., ИГЕМ РАН,
Москва, 119017, Старомонетный пер., 35
<http://www.ruclay.com>

Материалы I Российского рабочего совещания «Глины, глинистые минералы и слоистые материалы», посвященного 90-летию со дня рождения Б.Б. Звягина. 2-е издание – Москва, ИГЕМ РАН, 2011, 161 с.: ил

В сборнике представлены материалы I Российского рабочего совещания "Глины, глинистые минералы и слоистые материалы". Доклады посвящены актуальным вопросам изучения глинистых минералов и слоистых материалов, их структуры, строения и свойств, методам исследования, особенностям геологии, минералогии и геохимии, а также применению глинистых и слоистых материалов в современных отраслях промышленности, нанотехнологиях и нефтегазовой отрасли. 2-е издание включает материалы авторов докладов секции С4, которые не вошли в первое издание.

Совещание посвящено 90-летию со дня рождения крупного российского исследователя в области кристаллохимии глинистых минералов и слоистых материалов Бориса Борисовича Звягина (14.04.1921–18.09.2002), профессора, доктора физико-математических наук, крупного специалиста в области электронно-дифракционного анализа и структурной кристаллографии, лауреата Премии Президиума АН СССР по кристаллографии им. Е.С. Федорова (1986) и высшей награды Общества исследователей глин (Clay Mineral Society) США (2000). С его именем связано становление и развитие электронографического метода для исследования слоистых минералов.

Совещание носит междисциплинарный характер и призвано объединить специалистов из различных областей фундаментальной и прикладной наук, работающих с глинистыми минералами и слоистыми материалами. Материалы совещания ориентированы на геологов, химиков, технологов, специализирующихся на изучении слоистых веществ, а также на студентов ВУЗов соответствующих специальностей.

Редакторы: Крупская В.В., Алексеева Т.А., Звягина Б.Б., Зайцева Т.С., Пинский Д.Л.

Рисунок на обложке: снимок РЭМ, минерал - каолинит, Камчатка, авторы – Соколов В.Н., Чернов М.С.

I Российское рабочее совещание «Глины, глинистые минералы и слоистые материалы», посвященное 90-летию со дня рождения Б.Б. Звягина

Подписано в печать 19.05.2011. Формат А4

Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО "Формула печати"

г. Москва, ул. Поклонная, 15

e-mail: secretary@ruclay.com; www.ruclay.com

© Учреждение Российской Академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), 2011

© Российская группа по изучению глин и глинистых минералов

ПАМЯТИ Б.Б. ЗВЯГИНА (1921-2002)

Борис Борисович Звягин, выдающийся ученый и уникальный человек, являлся одним из широко признанных мировым научным сообществом лидеров в области минералогии, кристаллографии и дифракции электронов. Его фундаментальные исследования обеспечили современный уровень знаний о кристаллических структурах и кристаллохимии слоистых минералов и, в частности, слоистых силикатов и глинистых минералов, во многом является результатом его фундаментальных исследований.

Б.Б. Звягин родился в городе Невеле 14 апреля 1921 г. в небогатой еврейской семье. Благодаря блестящим способностям, которые он проявил с самых младших классов школы, в 1939 г. он был принят на Физический факультет Московского Университета.

Б.Б. Звягин окончил физфак МГУ по кафедре теоретической физики в 1944 г. В 1949 г. по окончании аспирантуры при Почвенном институте АН СССР он защитил кандидатскую диссертацию, посвященную электронографическому исследованию структуры монтмориллонита. С 1950 по 1962 г. Б.Б. Звягин работал во Всесоюзном Геологическом институте (ВСЕГЕИ) в Ленинграде в должности старшего научного сотрудника. В 1963 г. он стал доктором физико-математических наук, защитив в Институте Кристаллографии АН СССР диссертацию «Электронография и структурная кристаллография глинистых минералов». С 1963 г. и до конца своих дней Б.Б. Звягин трудился в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН в качестве заведующего лабораторией высоковольтной электронографии, а в последние годы – главного научного сотрудника. В 1977 г. Б.Б. Звягину было присуждено звание профессора.

Среди многих научных направлений, в развитие которых Б.Б. Звягин внес неоценимый вклад, особо следует выделить метод электронографии и его применение к структурному изучению слоистых минералов: Б.Б. Звягин был одним из основоположников этого направления, и его исследования в этой области справедливо считаются пионерскими. Он был первым, кто разработал и успешно применил метод электронографии косых текстур как независимый и мощный инструмент структурного анализа слоистых минералов. Это была сложная задача. Электронограммы косых текстур резко отличаются от картин рентгеновской дифракции. Одна из главных проблем заключалась в интерпретации электронограмм от текстур для различных глинистых минералов. Б.Б. Звягин показал, что метод электронографии косых текстур особенно эффективен при изучении слоистых силикатов и глинистых минералов, и разработал простые дифракционные критерии их однозначной идентификации. Глубокое понимание соотношений между структурными и дифракционными характеристиками различных полтитипов позволило Б.Б. Звягину выявить структурные особенности многих малоизученных в то время минералов, таких как двуслойный галлуазит, лизардит 2Н1, цис-вакантный иллит 1М, диоктаэдрическая слюда 2М2, триклинный кукцит, Cu- и Zn-содержащие глинистые минералы, молибдениты, графиты, окислы и гидроокислы железа, а также слоистых силикатов со сложными или необычными структурами, например, феррипирофиллита и гидроферрипирофиллита, Ti-биотита 4М, шестислойный Unst-type-серпентин, чапманит и висмутоферрит.

В 1957 г. Б.Б. Звягин впервые применил метод электронографии косых текстур для уточнения структур глинистых минералов – каолинита и селадонита. Это был замечательный результат. В то время большинство кристаллографов полагали, что дифракция электронов не может использоваться в структурном анализе из-за влияния динамических эффектов, и единственным методом уточнения кристаллических структур считался монокристалльный рентгеноструктурный анализ. Начиная с 1957 г., Б.Б. Звягин и его сотрудники уточнили структуры многочисленных слоистых силикатов (накрит, различные полтитипы мусковита, фенгита, парагонита, биотита и др.).

Одним из главных направлений деятельности Б.Б. Звягина было развитие метода электронной дифрактометрии, позволившее существенно повысить точность измерения интенсивности и тем самым поднять структурный анализ минералов на новый уровень. В частности, эта методология была использована для определения положений и связей протонов в структурах брусита и лизардита 1Т.

Б.Б. Звягин был автором пионерских исследований во многих областях теоретической и экспериментальной структурной минералогии. Он разработал оригинальную методологию систематического вывода регулярных полтитипов каолинитов, хлоритов, серпентинов, слюд, палыгорскитов и других слоистых силикатов. В частности, Б.Б. Звягин впервые выявил особенности полтитипных модификаций талька и пирофиллита и показал, что тальк имеет однослойную триклинную структуру, а пирофиллит встречается в виде полтитипов 2М или 1Тс. Он успешно применил свой методологический подход к анализу полтитипного разнообразия не только слоистых силикатов, но и

других слоистых и псевдослоистых минералов, таких как астрофиллит, ленточно-цепочечные силикаты и силикаты со сложными тетраэдрическими слоями, оксибораты, графиты, сульфиды, высокотемпературные сверхпроводники и др. Система символической записи, предложенная Б.Б. Звягиным для описания политипов, весьма рациональна и эффективна. Сравнивая свой подход с подходом Звягина, Бэйли отмечал, что система Звягина представляет собой «более сложную, но более точную аналитическую схему символов, описывающих структуру».

В последнее десятилетие своей жизни Б.Б. Звягин уделял особое внимание развитию модулярного анализа кристаллических структур. Он предложил аналитический метод рассмотрения, описания и вывода модулярных структур, который включает в качестве компонентов полиморфизм, политипию и теорию OD-структур. Б.Б. Звягин занимал ведущие позиции в этой новой научной области современной структурной минералогии. В частности, он разработал фундаментальные обобщения модулярных систем для биопириболов, сапфиринов, ферритов, шпинеллоидов, а также для системы сложных силикатов рейерит-гиролит-федоритоподобных силикатов. Одна из последних работ Б.Б. Звягина была посвящена анализу систематики и номенклатуры слюд с точки зрения модулярной кристаллографии.

Б.Б. Звягина отличала необычайная творческая активность. Он является автором и соавтором 400 научных публикаций по теоретическим аспектам дифракции электронов, политипии и полиморфизма, модулярной кристаллографии, а также структурной кристаллохимии слоистых силикатов, глинистых минералов и других минералов со слоистой и псевдослоистой структурой. Глубокое проникновение в суть предмета, ясность, логика и краткость изложения – вот черты, которые были присущи работам Б.Б. Звягина. Его книга «Электроннография и структурная кристаллография глинистых минералов», опубликованная в 1964 г. и переведенная на английский язык в 1967 г., стала своего рода «библией» для многих отечественных и зарубежных специалистов в области науки о глинах. Под руководством Б.Б. Звягина были подготовлены и успешно защищены 10 кандидатских диссертаций; впоследствии трое его учеников стали докторами наук. За выдающиеся достижения в кристаллографии и структурной минералогии Б.Б. Звягину была присуждена высшая награда Академии Наук СССР в области кристаллографии – Золотая медаль им. Федорова, а также премия им. Вайнштейна по электронной кристаллографии. В 2000 г. американское Общество по глинистой минералогии (The Clay Minerals Society) присудило Б.Б. Звягину престижную премию им. Бэйли.

Б.Б. Звягин обладал уникальными человеческими качествами. Борис Борисович любил жизнь во всем ее многообразии. К каждой научной проблеме, которой он занимался, он относился с необыкновенным энтузиазмом – она полностью поглощала его. Он страстно любил музыку и высоко ценил дружбу. Эти два качества обогащали как его жизнь, так и жизнь близких ему людей. Его благородное отношение к людям, доброта и постоянная готовность помочь делали его необычайно привлекательным и незаменимым в глазах коллег и друзей. Для нас мир без Б.Б. Звягина стал беднее; но его имя по праву занимает достойное место в истории науки.

Дриц В.А.
Д.г.-м.н., проф.,
ГИН РАН

I РОССИЙСКОЕ РАБОЧЕЕ СОВЕЩАНИЕ «ГЛИНЫ, ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ И СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ» ОРГАНИЗОВАНО ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



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



Российское
минералогическое
общество
www.minsoc.ru



Российская группа по
изучению глин
www.issp.serpukhov.su/clay_ru/
www.ruclay.com

КОМПАНИИ – СПОНСОРЫ СОВЕЩАНИЯ:



ООО Компания «Брукер»
wwwbruker.ru



"И-Глобалэддж Корпорейшн"
www.e-globaledge.ru



"Ригаку Корпорейшн"
www.e-globaledge.ru



ООО Компания «Бентонит»
www.bentonite.ru



ООО "Аналитические Экс-Рэй Системы" -
официальный агент PANalytical B.V. в РФ
www.analytical.ru



Компания «Симас»
www.simas.ru



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

ПРЕДСЕДАТЕЛИ:

Академик Бортников Н.С., директор ИГЕМ РАН
К.г.-м.н. Алексеева Т.В. (ИФХиБПП РАН), секретарь Российской группы по изучению глин

СЕКРЕТАРЬ: К.г.-м.н. Крупская В.В. (ИГЕМ РАН)

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Мацкова Н.В., Закусин С.В., Плотинская О.Ю., Калинин П.И.

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ:

Алексеев А.О. (ИФХиБПП РАН), Зайцева Т.С. (ИГГД РАН), Звягина Б.Б. (ГИН РАН), Изотов В. Г. (КГУ), Кривовичев С. В. (СПбГУ), Осипов В.И. (ИГЭ РАН), Пинский Д.Л. (ИФХиБПП РАН), Савко А.Д. (ВГУ), Сахаров Б.А. (ГИН РАН), Ситдикова Л.М. (КГУ), Соколова Т.А (МГУ) , Солотчина Э. П. (ИГМ СО РАН), Холодов В.Н. (ГИН РАН)

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ:

Учреждение Российской академии наук Институт геологи рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН). 119017 г. Москва, Старомонетный пер., д. 35
Тел.: +7 (499) 230-82-96, факс: +7 (495) 951-15-87



РЕЖИМ РАБОТЫ СОВЕЩАНИЯ

Программа Совещания включает пленарные лекции, устные и стендовые доклады. Продолжительность пленарных докладов – 25 минут и 5 минут на вопросы, секционных докладов – 15 минут и 5 минут на вопросы.

Заседания будут происходить параллельно в Аудитории ИГЕМ РАН и во флигеле Института. Схема размещения залов заседаний приведена ниже.



Одна из важных задач Совещания - проведение собрания Российской группы по изучению глин и глинистых минералов, на котором будут обсуждаться организационные вопросы Группы, создание комиссии по глинам и глинистым минералам при Российском минералогическом обществе; подготовка и проведение международной конференции "Глины, глинистые минералы и слоистые материалы - СМЛМ" в 2012-2013 г.; форма и содержание официального сайта Российской группы по глинам и глинистым минералам и многое другое. Собрание состоится 13 мая в 18¹⁰ перед закрытием Совещания.

**НАУЧНАЯ ПРОГРАММА ПЕРВОГО РОССИЙСКОГО РАБОЧЕГО СОВЕЩАНИЯ
"ГЛИНЫ, ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ И СЛОИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ"**

МОСКВА, ИГЕМ РАН, 12-13 МАЯ 2011



12 МАЯ 2011

- 9:00 10:00 **РЕГИСТРАЦИЯ УЧАСТНИКОВ СОВЕЩАНИЯ (ХОЛЛ ИГЕМ РАН)**
- 10:00 10:30 **ОТКРЫТИЕ СОВЕЩАНИЯ (КОНФЕРЕНЦ-ЗАЛ)**

ПЛЕНАРНЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, 12 МАЯ 2011

КОНФЕРЕНЦ-ЗАЛ ИГЕМ РАН

- 10:30 11:00 ***Сахаров Б.А.***
Количественное определение фазового состава и структурных параметров глинистых минералов методом моделирования дифракционных картин
- 11:00 11:30 ***Холодов В.Н.***
Трансформация глинистых минералов элизионных систем и их геологические проявления (классические дайки, "горизонты с включениями", грязевые вулканы, залежи нефти и газа)
- 11:30 11:50 **Кофе-пауза**

КОНФЕРЕНЦ-ЗАЛ ИГЕМ РАН

- 11:50 12:20 ***Осипов В.И.***
Плотность глинистых минералов
- 12:20 12:50 ***Соколова Т.А.***
Роль биоты в выветривании глинистых минералов
- 12:50 13:00 ***Пучков А.В.***
Дифрактометрическое и спектрометрическое оборудование Ригаку
- 13:00 13:10 ***Мохов А.В.***
Представление аналитического просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100
- 13:10 14:30 **Обед, экскурсия по ИГЕМ РАН**

СЕКЦИОННЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, 12 МАЯ 2011

Конференц-зал

Секция С1: Кристаллохимия глинистых минералов и слоистых материалов; современные методы диагностики и исследования

председатели: Сахаров Б.А., Солотчина Э.П.

- 14:30 14:50 Якубович О.В.**
Смешано слоистые силикаты: полисоматическая серия макалуайта-буркхардтита
- 14:50 15:10 Самотоин Н.Д.**
Энантиоморфные формы каолинита и их значение
- 15:10 15:30 Звягина Б.Б. *, Дриц В.А.**
Метод структурного моделирования и его применение при анализе кристаллохимических закономерностей в диоктаэдрических слюдах
- 15:30 15:50 Ивановская Т.А.**
Глауконит-иллитовые минералы в песчано-глинистых и карбонатных отложениях (верхний протерозой, Северная и Восточная Сибирь)
- 15:50 16:10 Кофе-пауза**
- 16:10 16:30 Ситдикова Л.М.**
Типоморфизм глинистых минералов компрессионных и декомпрессионных зон глубоких горизонтов земной коры
- 16:30 16:50 Солотчина Э.П. *, Солотчин П.А., Жданова А.Н.**
Глинистые минералы донных осадков озер Внутренней Азии – индикаторы палеоклимата
- 16:50 17:10 Залуцкий А. А. *, Седьмов Н. А., Кузьмин Р.Н.**
Мёссбауэровская спектроскопия соединений железа в почвенно-минеральных системах Земли и Марса

Флигель

Секция С4: Коры выветривания, почвы и палеопочвы

Председатели: Соколова Т.А., Алексеева Т.В.

- 14:30 14:50 Подковыров В.Н.**
Глинистые минералы лахандинской серии рифея как индикаторы процессов выветривания и диагенеза пород
- 14:50 15:10 Чижикова Н.П.**
Поведение палыгорскита почв при почвообразовании и орошении
- 15:10 15:30 Алексеев А.О. *, Калинин П.И., Алексеева Т.В., Бругноли Э.**
Особенности геохимии илистой фракции палеопочв как индикатора динамики биосферных процессов
- 15:30 15:50 Толпеица И.И. *, Соколова Т.А., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г.**
Особенности минералогического состава глинистых минералов в почвах геохимически сопряженных элементарных ландшафтов подзолистой зоны
- 15:50 16:10 Кофе-пауза**
- 16:10 16:30 Лесовая С.Н. *, Полеховский Ю.С, Горячкин С.В, Крупская В.В., Погожев Е.Ю.**
Почвы на ультраосновных породах горных тундр Полярного Урала (Массив Рай-Из).
- 16:30 16:50 Сидорова Е.Ю. *, Ситдикова Л.М.**
Эволюция глинистых минеральных комплексов погребенных кор выветривания Татарского свода
- 16:50 17:10 Бондаренко Н.А. *, Любимова Т.В., Овчинников А.В.**
Гипергенные изменения аргиллитов Черноморского побережья С-З Кавказа

* - ФИО докладчика

17:10 19:30

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ (ХОЛЛ ИГЕМ РАН)

СЕКЦИОННЫЕ ЗАСЕДАНИЯ, 13 МАЯ 2011

Конференц-зал

Секция С5: Глинистые минералы для решения вопросов нефтегазовой отрасли: от коллекторов до буровых растворов

Председатели: Изотов В.Г., Ситдикова Л.М.

- 10:00 10:20 **Коробов А.Д. ***, Коробова Л.А., Соколова А.Л.
Аутигенное глинообразование как показатель нефтегазоносности осадочных пород Западной Сибири
- 10:20 10:40 **Сухарев А.И.**
Смектит-гидрослоистые образования вторичного цемента песчаников и продуктивность газоконденсатных залежей неокома Большехетской синеклизы (Западная Сибирь).
- 10:40 11:00 **Бружес Л.Н. ***, Изотов В.Г., Ситдикова Л.М., Садрлиманов А.Р.
Нано- и мезопористые коллектора углеводородов юрских отложений Среднеобской группы месторождений
- 11:00 11:20 **Изотов П.В.**
Эволюция глинистых флюидоупоров битумных месторождений при термических методах воздействия на пласт
- 11:20 11:40 **Топорков В.Г., Денисенко А.С. *, Рахманин М.Ю.**
Использование метода ЯМР при оценке процессов дегидратации набухающих минералов глин для восстановления проницаемости пластов коллекторов
- 11:40 12:00 **Кофе-пауза**
- 12:00 12:20 **Косачев И.П. *, Изотов В.Г., Ситдикова Л.М., Изотов П.В., Магдеев И.М.**
К проблеме каталитического синтеза углеводородов в глинистых минеральных комплексах
- 12:20 12:40 **Ситдикова Л.М. *, Изотов В.Г., Талипов И.Ф.**
Типизация коллекторов юрского нефтеносного комплекса Западно-Сибирской НПП по вещественному составу и структуре глинистых комплексов
- 12:40 13:00 **Бондаренко Н.А. *, Дембицкий С.И., Шнурман Г.А.**
Флюидогенерационная оценка глин чокракского разреза Западно-Кубанского прогиба
- 13:00 13:20 **Хавкин А.Я.**
Регулирование наноявлений в глинах как основа повышения нефтеотдачи
- 13:20 13:40 **Воеводин Л.И.**
Опыт ООО «Компания Бентонит» по оценке потенциального качества бентонитового сырья.
- 13:40 15:00 **Обед**

Флигель

Секция С3: Свойства глин, глинистых минералов и слоистых материалов; органико-глинистые взаимодействия; практическое использование и др.

Председатели: Осипов В.И., Пинский Д.Л.

- 10:00 10:20 **Соколов В.Н. *, Чернов М.С.**
Наночастицы глинистых минералов
- 10:20 10:40 **Пинский Д.Л. *, Курочкина Г.Н.**
Особенности кинетики сорбции органических молекул алюмосиликатами с различным соотношением SiO₂ и Al₂O₃
- 10:40 11:00 **Соколов В.Н. *, Осипов В.И.**
Влияние органического вещества на процессы структурообразования глинистых осадков
- 11:00 11:20 **Тимофеева М.Н. *, Ханхасаева С.Ц.**
Применение модифицированных природных алюмосиликатов в катализе
- 11:20 11:40 **Алексеева Т.В. *, Золотарева Б.Н., Колягин Ю. Г.**
Фракционирование гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските
- 11:40 12:00 **Кофе-пауза**

- 12:00 12:20 **Костин А.В. ***, Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И.
Бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области как сорбент ионов свинца (II) и кадмия (II)
- 12:20 12:40 **Курочкина Г.Н. ***, Пинский Д.Л.
Формирование минералоорганической матрицы при адсорбции полиакриловой кислоты и полиакриламида глинистыми минералами
- 12:40 13:00 **Покидько Б.В. ***, Мельникова М.М., Плетнев М.Ю.
Реологические свойства водных дисперсий натриевых монтмориллонитов различных месторождений: влияние особенностей строения и добавок электролита
- 13:00 13:20 **Шкинев В.М. ***, Линник В.Г., Данилова Т.В., Крупская В.В., Шкурела Е.И.
Химические элементы в микро- и наночастицах природных ландшафтов
- 13:20 13:40 **Чижилова Н.П., Харитонова Г.В., Коновалова Н.С. ***, Манучаров А.С.
Агрегация глинистых минералов под воздействием растворимых солей
- 13:40 15:00 **Обед**

Конференц-зал

Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология, генезис и синтез.

Председатели: Холодов В.Н., Савко А.Д., Зайцева Т.С.

- 15:00 15:20 **Холодов В.Н.**
Осадочные полезные ископаемые и их роль в развитии литологической науки
- 15:20 15:40 **Бортников Н.С., Новиков В.М. ***, Савко А.Д., Жегалло Е.А., Крайнов А.В., Бушуева Е.Б., Дмитриев Д.А.
Структурно-морфологические особенности каолинита как отражение различных стадий литогенеза глинистых пород Воронежской антеклизы
- 15:40 16:00 **Васильев А.Л., Копылов А.В., Наседкин В.В. ***
Новые данные об иллитизации палыгорскитов на примере Борщевского месторождения
- 16:00 16:20 **Крупская В.В. ***, Закусин С.В., Мацкова Н.В., Чернов М.С.
Уточнение генезиса палыгорскита в отложениях стешевского времени серпуховского яруса нижнего карбона в районе Московской синеклизы
- 16:20 16:40 **Кофе-пауза**
- 16:40 17:00 **Зайцева Т.С. ***, Горохов И.М., Турченко Т.Л., Мельников Н.Н., Константинова Г.В.
Изотопная систематика разноразмерного глинистого материала: аргиллиты толпаровской свиты венда Южного Урала
- 17:00 17:20 **Дмитриев Д.А. ***, Савко А.Д.
Тугоплавкие глины Воронежской антеклизы
- 17:20 17:40 **Харитонова Г.В., Сиротский С.Е., Чижилова Н.П., Коновалова Н.С. ***, Манучаров А.С., Уткина Е.В.
Микроэлементы во фракциях донных отложениях р. Амур
- 17:40 18:00 **Асадулин Эн.Э. ***, Крупская В.В., Закусин С.В.
О минеральном составе кор выветривания как основного источника естественного коллоида в подземных водах р-на озера Карачай
- 18:00 18:10 **Перерыв**

18:10 19:10

ЗАКРЫТИЕ СОВЕЩАНИЯ

19:30 22:00

ТОВАРИЩЕСКИЙ УЖИН (ФЛИГЕЛЬ)

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ: 12 МАЯ 2011

Секция С1: Кристаллохимия глинистых минералов и слоистых материалов; современные методы диагностики и исследования

- 1 **Дайняк Л.Г.***, Русаков В.С., Сухоруков И.А., Звягина Б.Б., Дриц В.А.
Сравнение квази-непрерывных распределений квадрупольных расщеплений (QSD) для месобауэровских спектров глауконитов и профилей QSD, моделированных на основе кристаллохимической модели
- 2 **Никулин И.И.**
Кристаллохимические зависимости слоистых силикатов
- 3 **Салынь А.Л.***, Линдгрин Х., Дриц В.А.
Структурные преобразования каолинита при его частичной дегидроксиляции и сухом растирании
- 4 **Лазоренко Г.И., Каспржицкий А.С.***
Теоретическое исследование физических свойств монтмориллонитовых глин с добавками химических соединений
- 5 **Наумкина Н.И.***, Трофимова Ф.А., Власов В.В.
Рентгенографический анализ изменения структурных параметров монтмориллонита при механоактивации
- 6 **Исламова Г.Г.***, Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.
Количественная диагностика смектитов по сорбции органических веществ
- 7 **Богатырев Б.А.***, Диков Ю.П.
Результаты изучения поверхности минералов семейства каолинита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии
- 8 **Шинкарев (мл.) А.А.***, Лыгина Т.З.
Фазовая и структурная неоднородность органосмектитов в природных объектах

Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология, генезис и синтез

- 9 **Букина Т.Ф.***, Яночкина З.А., Коробов А.Д.
Изменение глинистого вещества в поздне триасовых и юрских бассейнах Прикаспийского региона
- 10 **Зинчук Н.Н.***
Особенности серпентинизации кимберлитов и её прикладное значение
- 11 **Викентьев И.В.***, Русинова О.В., Крупская В.В., Диков Ю.П., Кряжев С.Г., Магазина Л.О., Пилоян Г.О.
Глинистые минералы, ассоциирующие со стратиформными телами Галкинского вулканогенного Zn-Au-Ag колчеданного месторождения (Северный Урал)
- 12 **Закусин С.В.***, Крупская В.В., Мацкова Н.В., Якушев А.И.
Глинистые минералы Дашковского месторождения (Московская область): минералогия, генезис, палеогеографическая реконструкция.
- 13 **Вагих Мохаммед Абдель Мохни М.***, Савко А.Д.
Глины фосфатоносных толщ Египта
- 14 **Чернов М.С.***, Соколов В.Н., Крупская В.В., Рычагов С.Н.
Гидротермальные глины геотермальных полей южной части полуострова Камчатка
- 15 **Ерощев-Шак В.А.***, Богатырев Б.А.
Особенности состава, структуры и морфологии минералов семейства каолинита вулканогенно-осадочного и гидротермального генезиса
- 16 **Богатырев Б.А.***, Жуков В.В.
Геологические и физико-химические условия образования и закономерности распространения минералов семейства каолинита
- 17 **Кузнецова Е.П.***, Мотенко Р.Г., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В.

Связь минерального состава и скорости преобразования вулканического стекла

18 **Седьмов Н.А.** *, Залуцкий А.А.

Магнитные микрочастицы из глубоководных глин

Секция С3: Свойства глин, глинистых минералов и слоистых материалов; органо-глинистые взаимодействия; практическое использование и др.

19 **Савиных М.И., Фролова Л.Н.** *

Белая глина в России

20 **Хайдаров Р.А., Коришунов А.Н., Гайнуллин Р.И., Хасанова Ф.Х., Валиева А.Н.** *

Керамические изделия с использованием техногенных отходов

21 **Киселева И.А.** *, **Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В., Бугельский Ю.Ю.**

Термохимическое изучение дегидратации нонтронита.

22 **Мацкова Н.В.** *, **Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В., Вигасина М.Ф., Герасин В.А., Стесяков А.С.**

Реологические свойства палыгорскит – монтмориллонитовых суспензий

23 **Доржиева О.В.** *, **Закусин С.В., Крупская В.В., Покидько Б.В.**

Влияние структурных особенностей минералов группы каолинита на емкость катионного обмена каолиновых глин

24 **Макеева Т.Г.** *, **Егоров Ю.М.**

Экспериментальное наблюдение фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно- и полиминеральных глинистых грунтах.

25 **Ковальчук О.Е.** *, **Лисковая Л.В., Богуш И.Н., Иванов А.С., Корнилова В.П.**

О возможных механизмах налипания глинистых частиц на алмазы

Секция С4: Коры выветривания, почвы и палеопочвы

26 **Никулин И.И.**

Бертьерин в богатых железных рудах Большетроицкого месторождения КМА

27 **Зинчук Н.Н.**

О составе глинистых минералов в продуктах выветривания различных пород алмазоносных регионах

28 **Симакова Ю.С.** *, **Лютюев В.П., Лысюк А.Ю.**

Характеристика распределения железа в глинах коры выветривания Каталамбинского рудного поля

29 **Понамарёва М.М.**

Минералы богатых руд золотосодержащей коры выветривания железистых кварцитов Старооскольского месторождения КМА.

30 **Гаген-Торн О.Я.**

Особенности состава глин воронковской свиты верхнего венда

31 **Татьянченко Т.В.** *, **Алексеева Т.В.**

Особенности минералогического и химического составов палеопочв курганной группы «Калмыкия» (Ергенинская возвышенность) и их связь с динамикой климата во второй половине голоцена

32 **Крылов А.А.**

Глинистые минералы верхне-четвертичных осадков поднятия Менделеева, Американо-Азиатский бассейн Северного Ледовитого океана

33 **Погребной В.Т.**

Провинция сапонитовых и анальцим-сапонитовых глин на западном склоне Украинского щита

34 **Шеин Е.В., Харитонова Г.В., Дембовецкий А.В., Федотова А.В., Коновалова Н.С., Сиротский С.Е.**

Микроструктурность почв Бэровских бугров

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ
ПЕРВОГО РОССИЙСКОГО СОВЕЩАНИЯ
«Глины, глинистые минералы и слоистые материалы»
Глины-2011



Москва,
12-13 мая, ИГЕМ РАН

ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящий сборник входят материалы I Российского рабочего совещания "Глины, глинистые минералы и слоистые материалы", которое мы посвящаем 90-летию Бориса Борисовича Звягина (1921-2002) – выдающего советского и российского ученого, признанного мировым научным сообществом лидера в области минералогии и кристаллографии слоистых минералов.

Данное Совещание, одним из организаторов которого является Российская группа по изучению глин, продолжает серию конференций, инициированных группой, которые состоялись в Воронеже (2004), Пущино (2006) и Звенигороде (2009). Наши усилия направлены на возрождение традиций Межведомственной Комиссии по изучению глин, созданной в 1957г. при Отделении геолого-географических наук АН СССР. Первым председателем Комиссии был Федор Васильевич Чухров (1908-1988) – академик, выдающийся советский геохимик и минералог, директор ИГЕМ РАН. В период с 1969 по 1972 гг. Ф.В. Чухров являлся президентом Международной ассоциации по изучению глин (AIPEA).

Во время работы совещания рассмотрены все аспекты строения, состава, свойств, условий нахождения в природе и практического использования глин, глинистых минералов и слоистых материалов по следующим направлениям:

Секция 1. Кристаллохимия глинистых минералов и слоистых материалов; современные методы диагностики и исследования.

Секция 2. Минералогия и геохимия. Геология, генезис и синтез.

Секция 3. Свойства глин, глинистых минералов и слоистых материалов; органо-глинистые взаимодействия; практическое использование и др.

Секция 4. Коры выветривания, почвы и палеопочвы.

Секция 5. Глинистые минералы для решения вопросов нефтегазовой отрасли: от коллекторов до буровых растворов.

Совещание собрало более 100 участников со всей территории Российской Федерации. Оргкомитет благодарит всех участников Совещания за проявленный интерес и поддержку, которая, мы уверены, обеспечит его успешное проведение. Желаем Вам плодотворной работы!

С уважением,
секретарь Российской группы по изучению глин
сопредседатель Совещания
Алексеева Т.В.

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ



КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ МЕТОДОМ СИМУЛИРОВАНИЯ ДИФРАКЦИОННЫХ КАРТИН

Сахаров Б.А.

Геологический институт РАН, г. Москва, sakharovba@gmail.com

Характерными особенностями глинистых минералов являются их высокая дисперсность, наличие разнообразных дефектов, фазовая и структурная неоднородность. Все эти особенности в той или иной степени проявляются на экспериментальных рентгеновских дифракционных картинах. Поэтому надежная расшифровка порошковых дифрактограмм глинистых минералов в значительной степени предопределяет последующую интерпретацию изучаемых геологических объектов.

Обычно экспериментальные и рассчитанные дифракционные картины сравнивают таким образом, чтобы получить близкое совпадение позиций дифракционных максимумов, игнорируя их интенсивности. Однако в многофазных смесях в присутствии смешанослойных минералов такой подход не дает возможности оценить степень соответствия сравниваемых картин, и как следствие этого, надежность определения структурных и вероятностных параметров для структурной модели той или иной глинистой фазы. Более того, как правило, дифракционные картины рассчитывают только для одного состояния образца - насыщенного этиленгликолем, полагая при этом, что в разбухающих межслоях глинистых минералов всегда формируются два слоя молекул гликоля. В лучшем случае структурные параметры таких фаз могут быть определены этим методом только качественно.

В соответствии с нашим опытом более точный метод заключается в том, чтобы сравнивать не только экспериментальные и рассчитанные положения рефлексов и их интенсивности, но также профили дифракционных картин, оценивая степень их совпадения. Однако такой подход требует, чтобы в расчеты дифракционных картин были включены все структурные и инструментальные параметры, характеризующие как особенности строения того или иного глинистого минерала, так и условия конкретного рентгеновского эксперимента. Поэтому надежная интерпретация порошковых дифракционных картин глинистых минералов в значительной степени зависит от возможностей применяемой компьютерной программы, моделирующей экспериментальную дифракционную картину, в которой учтены все эти параметры.

Нами создан комплекс компьютерных программ, который по своим возможностям не имеет аналогов в мире. С их помощью можно рассчитывать дифракционные картины для любой периодической или смешанослойной структуры, а также для любой структуры с дефектами упаковки, содержащие как базальные рефлексы 00l, так и рефлексы hkl. При моделировании структуры глинистого минерала нет никаких ограничений на: число, типы и распределение чередующихся слоев или дефектов упаковки; структурные параметры слоев (координаты атомов, химический состав, параметры и симметрию в элементарных ячейках); размеры, распределение и форму кристаллов (областей когерентного рассеяния). Расчеты включают основные инструментальные факторы реального эксперимента (геометрические условия регистрации рентгеновских лучей, поляризацию, освещение, поглощение, ориентацию частиц в образе и т.п.) Программы позволяют учитывать влияние различий в структуре слоев, находящихся внутри кристалла и на его внешних поверхностях; микронапряжения, связанные с вариациями толщин слоев и/или трансляций в плоскости слоев; проявление частичной когерентности микрокристаллов в распределении интенсивности рассеяния в области малых углов дифракции; статистическую конфигурацию молекул воды и/или обменных катионов в разбухающих межслоях и т.п. С помощью этих программ можно проводить расчеты дифракционных эффектов от практически любых структурных моделей слоистых и псевдо-слоистых кристаллов, включающих самые разнообразные нарушения – смешанослойность, дефекты упаковки, микронапряжения, конечный размер и разную форму областей

когерентного рассеяния и т.п. Наряду с этими определениями можно проводить количественный анализ глинистых фаз, который включает определение весовых концентраций как дефектных, так и периодических структур. Можно выявлять степень фазовой и структурной неоднородности изучаемых образцов. Помимо рентгеновских дифракционных картин можно рассчитывать нейтронографические дифракционные картины.

Надежное определение ассоциации глинистых минералов и их структурных характеристик в образце возможно только путем сравнения профилей рассчитанных и экспериментальных дифракционных картин для нескольких состояний одного и того же образца (мы назвали этот подход *multispecimen simulation*). Для этого требуется, чтобы образец был подвергнут нескольким различным обработкам, например, насыщению катионами Ca, Mg, Na, K, а его дифракционные картины должны быть получены для препаратов в воздушно-сухом и насыщенном гликолем состояниях. В этом случае каждая дифракционная картина рассматривается, как независимый тест по определению фазового состава и структурных параметров глинистых минералов. Затем должны быть выполнены три основных принципа этого подхода. 1. Для каждого препарата одного и того же образца должно быть получено близкое совпадение между положениями, интенсивностями и профилями дифракционных максимумов на рассчитанных и экспериментальных кривых. 2. Это совпадение должно быть получено для разных дифракционных картин в рамках одной и той же статистической модели каждой глинистой фазы. 3. Содержание каждой фазы должно быть почти одинаковым для дифракционных картин, сравниваемых в разных состояниях образца.

Применение данного подхода позволило установить новое разнообразие природных глинистых минералов в отношении их структурных особенностей, состава, однородности-неоднородности; обеспечило новый взгляд на структурный механизм их образования и преобразования в различных геологических обстановках; выявило новые природные процессы. С методической точки зрения изучение реальной структуры глинистых минералов методом симулирования дифракционных картин показало с одной стороны его высокую эффективность, а с другой стороны продемонстрировало существенные трудности, главным образом связанные с тем, что дифракция оказалась слабо чувствительным инструментом к «разрешению» структурных дефектов.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ЭЛИЗИОННЫХ СИСТЕМ И ИХ ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ (КЛАСТИЧЕСКИЕ ДАЙКИ, «ГОРИЗОНТЫ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ», ГРЯЗЕВЫЕ ВУЛКАНЫ, ЗАЛЕЖИ НЕФТИ И ГАЗА)

Холодов В.Н.

Геологический институт РАН, Москва, rostislav@yandex.ru

Среди осадочных пород четко выделяются две группы – пластические породы (глины, угли, эвапориты, соли, мергели, сланцы и др. и жетские – песчаники, известняки, доломиты, гравелиты и конгломераты. Породы первой группы при погружении вглубь элизионных бассейнов легко уплотняются, отдают флюиды (воду, жидкие и газообразные углеводороды, рудосодержащие растворы) и создают сверхвысокие пластовые давления (СВПД), которые являются главной движущей силой элизионных систем и определяют их флюидодинамику.

Поведение глинистых минералов и связанного с ними рассеянного органического вещества (РОВ) при погружении в область высоких T и P было изучено нами на примере майкопских отложений Предкавказья. Здесь в мезозойско-кайнозойских толщах р. Сулак и сверхглубокой краснодарской скважины были систематически опробованы глинистые интервалы разрезов и методом Бредли-Бискайя в них установлено соотношение хлорита-каолинита, иллита и смектита. Оказалось, что на глубинах 3,0-3,7 км смектит переходит в смешанослойные фазы, а затем в иллит модификации $2M_1 > 1M_1$ причем граница гидрослюдизации примерно совпадает с главной фазой нефтеобразования (ГФН).

В работах С.Г. Неручева и др. (1976) было установлено, что в Предкавказье РОВ при погружении преобразуется по схеме гуминовые кислоты – кероген – жидкие и газообразные углеводороды нефти.

3. В мощных нефтематеринских глинистых толщах трансформация глинистых минералов и РОВ рождает СВПД; схема их формирования, предложенная В.Н. Холодовым разработана с учетом дегидратации и перехода твердого РОВ в жидкую и газообразную фазу.

4. В результате преобразований глинистых минералов и РОВ в условиях замкнутой физико-химической системы и при росте T и P на больших глубинах формируются гидроразрывы; они представлены кластическими дайками, «горизонтами с включениями», диапировыми деформациями песчаных пластов.

5. В случае широкого развития тектонических разломов, антиклинальных структур и хорошей вертикальной проницаемости стратисферы в районах развития СВПД возникают грязевые вулканы; они широко развиты в Западно-Кубанской впадине, на Апшеронском полуострове, в Южном Каспии и Туркмении.

6. Нефтяные и газовые месторождения парагенетически связаны с грязевыми вулканами и диапировыми структурами; значительная часть грязевых вулканов Апшерона и Западно-Кубанской впадины осложнена битумо- и нефтепроявлениями, а некоторые из них (например, вулкан Токбалтан, являются промышленными нефтегазовыми месторождениями.

ПЛОТНОСТЬ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Осипов В.И.

Учреждение Российской академии наук Институт геоэкологии им. Е.М.Сергеева РАН., direct @ geoenv.ru.

При внутрикристаллическом разбухании глинистых минералов их масса остается неизменной, а объем возрастает из-за адсорбции молекул воды в межслоевом пространстве и их расклинивающего действия. Минерал остается единым физическим телом, а его плотность снижается, так как образующиеся адсорбционные пленки воды не входят в его состав. Расчеты показывают, что в результате внутрикристаллического разбухания плотность глинистых минералов (ρ'_s) снижается: у монтмориллонита до 1.4 г/см³, вермикулита – 1.86 г/см³, нонтронита – 1.57 г/см³, смешанослойных – 1.52–2.46 г/см³, гидрослюды – 2.68 г/см³. Существенное влияние на реальную плотность разбухающих минералов оказывают обменные катионы. В зависимости от их состава плотность монтмориллонитов изменяется от 1.32 г/см³ (для Fe-монтмориллонита) до 1.93 г/см³ (для Cs-монтмориллонита). Для Na- и Li-монтмориллонитов, разбухающих неограниченно, понятие «плотность минерала» не имеет физического смысла.

Предельная величина разбухаемости глинистых минералов достигается при максимальной гигроскопической влажности ($P/P_s \approx 0.98$). Следовательно, в природных условиях они находятся, как правило, в разбухшем состоянии. Поэтому при определении плотности твердой компоненты глинистых пород по стандартной методике с применением воды получают завышенные значения плотности. Величина плотности в гидратированном состоянии (ρ'_s) наиболее точно оценивается по данным количественного минерального анализа рентгеновским методом. Для ориентировочных расчетов можно использовать расчетные значения плотности глинистых пород. Для супесей она составляет 2.71 г/см³, суглинков – 2.60 г/см³, легких глин – 2.45 г/см³, тяжелых глин – 2.36 г/см³.

Образующееся при разбухании межслоевое пространство по своей природе следует относить к внутрикристаллическому. Ультрамикropоры образуют закрытое (неактивное) поровое пространство (n_s), не участвующее в фильтрационных и деформационных процессах. На основании расчетов установлено, что величина n_s для супесей составляет менее 1%, суглинков – 4.0%, легких глин – 9.5%, тяжелых глин – 13.9%. Учет значений n_s необходим при оценке фильтрационных и емкостных параметров глинистых пород, их сжимаемости при уплотнении, при решении ряда других задач.

РОЛЬ БИОТЫ В ВЫВЕТРИВАНИИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Соколова Т.А.

Факультет почвоведения, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, sokolt65@mail.ru

При изучении процессов выветривания минералов под влиянием биоты используются разные методологические подходы. В соответствии с одним из подходов, основанным на представлениях химии координационных соединений, процесс растворения минералов рассматривается на ионно-молекулярном уровне и может быть описан в понятиях и терминах классической термодинамики (*Stumm, 1992*). В соответствии с другим подходом выветривание минералов рассматривается на ионно-электронном уровне, когда минерал играет роль анода и окисляется, являясь донором электронов. Микроорганизмы служат «катодным партнером» минералов, т.е. акцептором электронов. При этом на первое место выходят кинетические параметры, связанные со скоростью биологических процессов и с диффузией. В биокосных взаимодействиях аморфизированные (высокоэнтропийные) минералы играют существенно меньшую роль как жизнеобеспечивающего субстрата по сравнению с высокоупорядоченными структурами, в большей мере соответствующими структурной организации живой клетки (*Яхонтова, Зверева, 2000*).

Прямое воздействие микроорганизмов на минералы осуществляется тогда, когда клетки микроорганизмов находятся в непосредственном контакте с минеральными частицами. Косвенное влияние почвенной биоты на выветривание минералов заключается в воздействии на минералы различных продуктов функционирования биоты, содержащих кислоты, основания и хелатообразователи. В этом отношении активными компонентами микробиоты являются микоризные грибы, микроскопические грибы, бактерии и водоросли (*Аристовская, 1981, Звягинцев и др., 2005, Ehrlich, 2002*). Большое участие в выветривании минералов принимают также высшие растения, которые в процессе функционирования выделяют протон в окружающую среду.

Почва в ризосфере и, особенно, в эктомикоризосфере по сравнению с почвой вне ризосферы характеризуется более кислой реакцией среды, большей величиной ЕКО и на порядки более высокой концентрацией большинства химических элементов и органического вещества, прежде всего – оксалатов и других низкомолекулярных органических кислот в почвенном растворе (*Griffiths, 1994, Gobran, 1998*). Эти особенности связаны с корневыми выделениями и с функционированием микробиоты, прежде всего – эктомикоризных грибов. Поэтому в ризосфере трансформация слюд и хлоритов осуществляется до более продвинутых стадий, чем вне ризосферы.

Основным фактором воздействия грибов на минеральные компоненты является продуцирование ими низкомолекулярных органических кислот (НМОК) – источника, как протонов, так и хелатообразующих лигандов, что обеспечивает более сильное растворяющее действие ряда НМОК по сравнению с минеральными кислотами с такими же значениями рН. Под влиянием НМОК с высокой комплексообразующей способностью (щавелевая, лимонная) и в высоких концентрациях осуществляется конгруэнтное растворение этих минералов. Под влиянием алифатических и фенолокислот с умеренной комплексообразующей способностью и минеральных кислот происходит трансформация триоктаэдрических слюд в вермикулит и хлоритизированные структуры. Под действием галактуроновой кислоты эти слюды трансформируются в смектит (*Robert, 1975*). Большое влияние на растворение Fe-содержащих минералов могут оказывать сидерофоры (*Holmstrom et al., 2004*).

Бактерии продуцируют в окружающую среду НМОК, а также слизи, состоящие из внеклеточных полисахаридов и полиуронидов.

При совместном воздействии корней, грибов и бактерий на минералы наблюдается синергетический эффект за счет совокупного воздействия нескольких механизмов: (1) корни способствуют физическому дроблению зерен минерала и появлению новых активных центров; (2) корневые выделения обеспечивают бактерии субстратом, необходимым для продуцирования бактериями метаболитов, участвующих в выветривании минералов; (3) рост корней усиливается под влиянием фитогормонов роста, продуцируемых бактериями (*Leyval et al., 1991, Calvaruso et al., 2006*).

Анализ результатов модельных лабораторных и полевых опытов полностью подтверждает огромную роль живого вещества в процессах выветривания глинистых минералов и свидетельствует о том, что эти процессы могут происходить в почвах в настоящее время и достаточно быстро. Этот анализ показывает, что в почвах с промывным водным режимом современные процессы изменения минералов не сводятся только к их простому растворению с последующим выносом продуктов растворения за

пределы почвенного профиля. Для большинства глинистых минералов основным путем их современного изменения в почвах гумидных регионов является трансформация слюды и иллитов в лабильные минералы и хлоритизированные структуры (*Ranger et al., 1991, Augusto et al., 2001*).

Процесс выветривания глинистых минералов сопровождается образованием и функционированием двух буферных систем. Первая из этих систем заключается в том, что при повышении концентрации калия в почвенном растворе этот элемент поглощается лабильными глинистыми минералами в обменной и необменной формах. При необменном поглощении калия в составе тонких фракций повышается содержание иллито-подобных минералов. Напротив, при истощении почвы по калию, биота начинает поглощать этот элемент сначала из обменной, а потом – из необменной форм, и этот процесс приводит к увеличению количества лабильных структур (*Tributh, 1987*). Указанные процессы могут сменять друг друга в годовом и даже в суточном цикле (*Barre et al., 2007*). Буферная система иллиты ↔ лабильные минералы функционирует с той или иной интенсивностью в подавляющем большинстве почв мира. Вторая буферная система, которая касается поведения алюминия в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор, функционирует только в почвах гумидных ландшафтов. Носителем буферности являются минералы группы почвенных хлоритов, которые содержат прослойки гидроксида Al в межпакетных промежутках. Процесс образования прослоек гидроксида Al, осуществляется при повышении концентрации гидроксокомплексов Al в почвенном растворе, которая, в основном, зависит от величины pH. Поскольку в годовом цикле в верхних почвенных горизонтах значения pH могут существенно варьировать, прослойки гидроксида Al могут или образовываться или подвергаться частичному растворению. Соответственно в годовом цикле может изменяться и степень хлоритизации, т.е. степень заполнения межпакетного пространства прослойками гидроксида Al в почвенных хлоритах (*Turpault et al., 2008*).

В экспериментах *Urrutia and Beveridge (1993, 1994, 1995)* показана возможность осаждения из раствора плохо окристаллизованных глинистых алюмосиликатов типа аллофанов на стенках бактерий за счет наличия на них активных функциональных групп.



ООО «Компания Бентонит» – крупнейшее объединение, предприятия которого осуществляют добычу бентонитовой глины, а так же производство бентонитовой продукции на ее основе. Передовой научно – технический опыт и современный производственный потенциал обеспечивают лидирующее положение ООО «Компания Бентонит» на рынке бентонита России и стран СНГ. Сырьевой базой ООО «Компания Бентонит» являются два наиболее качественных российских месторождения бентонитов (расположенные в Хакасии и Курганской области), а так же уникальное Даш – Салахлинское месторождение бентонитовых глин (расположенное в Азербайджанской республике). Высокое качество бентонитовой продукции производства ООО «Компания Бентонит» подтверждается долгосрочным партнерством с крупнейшими предприятиями – потребителями России, Казахстана и Белоруссии.



www.bentonite.ru

www.argillit.ru

www.bentonit.ru

С1: КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ; СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



СМЕШАНО СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ: ПОЛИСОМАТИЧЕСКАЯ СЕРИЯ МАКАЛУАИТА-БУРКХАРДТИТА

Якубович О.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, yakubol@geol.msu.ru

Минеральная группа макаулаита-буркхардтита (*Strunz & Nickel, 2001*) включает силикаты бритвинит, макаулаит, лоуренсвалсит, буркхардтит, кегелит, сурит, феррисурит и никсергиевит. Эти минералы рассмотрены в рамках единой полисоматической серии. Основанием для такого рода интерпретации явились результаты рентгенодифракционного исследования кристаллической структуры минерала бритвинита $[Pb_7(OH)_3F(BO_3)_2(CO_3)][Mg_{4.5}(OH)_3(Si_5O_{14})]$ (Якубович и др., 2008), обнаруженного в скарновом железо-марганцевом месторождении Лонгбан (Вермланд, Швеция) (Чуканов и др., 2007). Предварительные сведения о строении других членов ряда в отсутствие данных прецизионного рентгеноструктурного анализа (что обусловлено отсутствием монокристаллов необходимого качества) сделаны на основе литературной информации об их химическом составе, спектроскопическом и рентгенофазовом исследовании, и, в ряде случаев, экспериментов по микродифракции.

Предлагается кристаллохимическая интерпретация рассматриваемой группы минералов в терминах модулярной концепции. Если принять пиррофиллитовый (слюдяной) трехслойный пакет из октаэдров и тетраэдров, видимо, присущий членам группы, за один крайний член полисоматической серии, то все минералы выстраиваются в единый ряд смешано слоистых структур. Строго говоря, обсуждаемые пакеты не идентичны у различных представителей данной группы; анионная подрешетка из атомов кислорода одна и та же во всех кристаллических структурах, однако, характер заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот, видимо, различен. Исходя из предположенных кристаллохимических формул минералов, можно заключить, что центральные в трехслойных пакетах октаэдрические слои могут быть «бруситовыми», или «гиббситовыми» (как и в структурах слюд), а тетраэдрическая «кольчуга» может различаться количеством заполненных тетраэдров в сетке. В направлении осей *c* элементарных ячеек структур этого ряда, «пиррофиллитовые» трехслойные модули переложены многослойными пакетами ламеллярного характера различного состава и структуры - оксидными, оксидо-карбонатными, оксидо-карбонато-сульфатными и др. Структурные модели минералов рассматриваемой группы, которые выдвигаются в рамках предлагаемой концепции, могут быть использованы при дальнейшем анализе их кристаллических структур на базе порошковых рентгенодифракционных экспериментальных данных.

Чуканов Н.В., Якубович О.В., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Масса В. Бритвинит $Pb_{7-x}Mg_{4.5}[(Si,Al)_5O_{14}](BO_3)_2(CO_3)(OH,O)_7$ - новый минерал из Лонгбана, Швеция. Записки ВМО. 2007. Ч. 136. № 6. С. 18-25. Якубович О.В., Масса В., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура бритвинита $[Pb_7(OH)_3F(BO_3)_2(CO_3)][Mg_{4.5}(OH)_3(Si_5O_{14})]$ - нового слоистого силиката с оригинальным типом кремнекислородных сеток.

Кристаллография. 2008. Т. 53. № 2. С. 233-242. Strunz H.I., Nickel E.N. Strunz Mineralogical Tables. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuch. Stuttgart. 2001.

ЭНАНТИОМОРФНЫЕ ФОРМЫ КАОЛИНИТА И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

Самотоин Н.Д.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, samnik@igem.ru

Каолинит - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ высокодисперсный глинистый минерал, широко распространен в природе и имеет большое практическое значение.

Возможность образования каолинита в двух, правой и левой, энантиоморфных формах допускает теоретическая (Newnham, 1961) и экспериментальная (Brindley, Robinson, 1946) модель его триклинной структуры. Прямые данные, доказывающие существование энантиоморфных микрокристаллов каолинита в природе, были получены относительно недавно (Samotoin, 2009; Самотоин, 2010). Обнаружить правые и левые модификации кристаллов столь малого размера по существующим критериям (оптическая активность, грани гемиедрических форм, фигуры растворения и другим критериям) не представляется возможным. Для их выявления был разработан новый подход и найдены новые критерии (Самотоин, Магазина, 1987). По этим критериям установлено существование, и широкое распространение в природе правых и левых микрокристаллов каолинита. Обе формы каолинита обнаружены в древних и молодых корах выветривания.

Правая (d) и левая (l) формы каолинита выявлены на уровне его отдельных 7\AA -слоев, нано- и микрокристаллов, их различного типа сростков и локальных скоплений (~10-20мкм) одной и другой формы. Рост энантиоморфных форм каолинита происходит по механизму периодического образования двумерных (2D) зародышей и спиральному. Их правизна и левизна не зависит от механизмов роста.

Образование каолинита в двух (правой и левой) формах определяется структурой его 7\AA -слоя, допускающей два эквивалентных способа сочетания в этом слое тетраэдрической (Si-O) и октаэдрической (Al-O,OH) сеток.

Каолинит в корах выветривания представлен смесью его правых и левых микрокристаллов примерно в равных соотношениях.

Результаты исследования имеют принципиальное значение для уточнения структуры каолинита, выяснения природы его дефектов, расшифровки данных, получаемых дифракционными и другими методами, для синтеза предбиологических структур и расширения представлений об энантиоморфизме минералов.

Самотоин Н.Д. // ДАН, 2010. Т. 431. № 3. С. 392.

Самотоин Н.Д., Магазина Л.О. // Офиц. Бюл. ГКНТ СССР. 1987. № 30. С. 192.

Brindley G.W., Robinson K. // Miner. Mag., 1946. V. 27. № 194. P. 242.

Newnham R.E. // Miner. Mag., 1961. V. 32. № 252. P. 683.

Samotoin N.D.// Abstracts, Inter. Conf. CMLM2009, P. 61.

МЕТОД СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ АНАЛИЗЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ДИОКТАЭДРИЧЕСКИХ СЛЮДАХ

Звягина Б.Б.* , Дриц В.А.

Геологический институт РАН, Москва, * zviagina@ginras.ru

К-диооктаэдрические слюды относятся к породообразующим минералам и встречаются в разнообразных геологических обстановках, включая осадочные, метаморфические и изверженные породы. Структура слюд и, в том числе, К-диооктаэдрических слюд, являлась предметом интенсивных и всесторонних исследований в течение десятилетий. Несмотря на значительный прогресс в этой области, целый ряд вопросов остается недостаточно изученным, как, например, причины различного диапазона вариаций химического состава в высоко- и низкотемпературных К-диооктаэдрических слюдах. Среди низкотемпературных К-диооктаэдрических слюд, которые обычно встречаются в виде политипных модификаций 1М и 1Мd, выделяются два практически непрерывных ряда: (а) от иллита до алюмоселадонита и (б) от глауконита до селадонита. Высокотемпературные К-диооктаэдрические слюды 2М1 и 3Т образуют твердый раствор от мусковита до фенгита, в то время как разновидности, имеющие состав, промежуточный между фенгитом и алюмоселадонитом, в природе не обнаружены.

Одним из возможных способов решения этой и других подобных задач является применение метода структурного моделирования, т.е. расчета координат атомов элементарной ячейки диоктаэдрических слюд по данным о катионном составе и параметрах элементарной ячейки. Авторами разработана усовершенствованная методика структурного моделирования, в основе которой лежат регрессионные уравнения, связывающие структурные особенности и катионный состав слюд и полученные из анализа литературных данных по структурным уточнениям слюд разнообразного состава. В новой методике, по сравнению с работой (Smoliar-Zviagina, 1993) большинство регрессионных уравнений было модифицировано с тем, чтобы учесть новые высокоточные структурные данные по диоктаэдрическим слюдам 2М1, опубликованные после 1993 г. Кроме того, были внесены изменения в алгоритм расчета.

Эмпирические соотношения, используемые в алгоритме, с высокой точностью описывают наблюдаемые структурные искажения в диоктаэдрических слюдах, такие как гофрировка базальной поверхности тетраэдрической сетки, дитригональный разворот и вытянутость тетраэдров, сплюснутость октаэдрической сетки, смещение гидроксильных анионов кислорода вдоль нормали к слоям и др. Стандартные отклонения для структурных характеристик, полученных из рассчитанных координат атомов, составляют 0.002-0.007 Å для средних и индивидуальных расстояний катион-анион и анион-анион в тетраэдрах, 0.004-0.013 Å для средних и индивидуальных расстояний катион-анион и анион-анион в октаэдрах, 0.013-0.015 Å для расстояний К-О и 0.5 град. для угла разворота тетраэдров.

Структурные модели слюд 2М1 во всем диапазоне составов мусковит-фенгит-алюмоселадонит могут быть получены с использованием единого алгоритма, т.е. структурные характеристики их 2:1 слоев описываются в рамках единого набора соотношений структура-состав. Следовательно, композиционный разрыв между фенгитом и алюмоселадонитом, возможно, означает, что способ наложения слоев по закону 2М1 или 3Т может быть неблагоприятным при составе алюмоселадонита.

Метод структурного моделирования был применен при расчете координат атомов низкотемпературных диоктаэдрических слюд 1М, принадлежащих к твердым растворам иллита-алюмоселадонит и глауконит-селадонит, прямые структурные исследования которых являются проблематичными вследствие высокой дисперсности и низкой степени структурной упорядоченности. Возможность применения алгоритма структурного моделирования к этим образцам основывалась на предположении о сходстве структурных особенностей 2:1 слоев в диоктаэдрических слюдах 1М и 2М1, вследствие чего структурные модели слюд 1М должны характеризоваться такой же степенью надежности. Анализ полученных структурных моделей позволил выявить основные факторы, контролирующие кристаллохимические закономерности в обеих сериях образцов. Алгоритм структурного моделирования может использоваться в качестве простого, дешевого и экспрессного метода оценки тонких структурных особенностей при изучении больших коллекций образцов слюд 1М и 2М1 любого состава в случаях, когда прямые экспериментальные структурные исследования требуют больших временных и материальных затрат.

ГЛАУКОНИТ-ИЛЛИТОВЫЕ МИНЕРАЛЫ В ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫХ И КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ (ВЕРХНИЙ ПРОТЕРОЗОЙ, СЕВЕРНАЯ И ВОСТОЧНАЯ СИБИРЬ)

Ивановская Т.А.

Учреждение Российской Академии наук Геологический институт РАН, ivanovskaya@ginras.ru

Проведено обобщение литолого-минералогических, структурных и кристаллохимических особенностей глобулярных и пластинчатых диоктаэдрических 2:1 слоистых силикатов глауконит-иллитового ряда из морских осадочных отложений (песчано-алевролитовые и алевро-глинистые породы, известняки, доломиты, глауконититы и др.) нижнего и среднего рифея (осорхятинская и арымасская, дебенгдинская, хайпахская свиты) и венда (маастахская свита) Оленекского поднятия, нижнего рифея (усть-ильинская свита) и нижнего-среднего (?) рифея (юсмастахская свита) Анабарского поднятия среднего рифея и венда (тоттинская и юдомская свиты) Учуро-Майского региона. Минералогическое изучение слоистых силикатов осуществлялось традиционными оптическими методами, а также с помощью комплекса современных химических и физических методов (рентгеновская дифракция, электронография, сканирующая электронная микроскопия, классический химический и микрозондовый анализы, ИК спектроскопия и др.). Зерна наилучшей сохранности подвергались изотопно-геохронологическим и мессбауэровским исследованиям.

Проведенные исследования показали, что глобулы формировались *in situ* путем синтеза из коллоидных растворов, а пластинчатые зерна образовались трансформационным путем при замещении терригенной слюды (биотита). Эти процессы происходили на ранней стадии диагенеза при активном влиянии микроорганизмов.

Среди изученных слоистых силикатов отмечается серия твердых растворов от иллита через Al-глауконит до глауконита, ранее неизвестного в докембрии (таблица 1). Подобная серия выделялась как ранее, при использовании российской классификации для низкозарядных диоктаэдрических слюдистых минералов, основанной на степени железистости ${}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} / ({}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Al})$, так и в настоящее время. Однако теперь, с учетом рекомендаций международных номенклатурных комитетов (Rieder et al., 1998; Guggenheim et al., 2006), классификация этих минералов проводится с использованием соотношения ${}^{\text{VI}}\text{Al} / ({}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Al})$, которое для иллитового и глауконитового рядов равно ≤ 0.5 и ≥ 0.6 . Согласно этой международной классификации, среди 35 изученных образцов преобладают иллиты (25 образцов); глаукониты встречаются реже (усть-ильинская и дебенгдинская свиты) (8 образцов), Al-глаукониты представлены только двумя образцами (юсмастахская и дебенгдинская свиты).

По структурным особенностям среди изученных образцов выделяются слюды и смешанослойные образования (< 10% и 10-20% смектитовых слоев соответственно) (таблица). Смешанослойные образования характеризуются как неупорядоченным чередованием слюдистых и смектитовых слоев, так и тенденцией к их упорядочению (фактор ближнего порядка $R = 0$ и $R > 1$ соответственно). В изученной коллекции почти треть смешанослойных образцов характеризуются фактором ближнего порядка $R > 1$. Об этом свидетельствует расщепление первого малоуглового рефлекса на два с $d \sim 11\text{Å}$ и с $d \sim 9.7-9.8\text{Å}$ на дифрактограммах от ориентированных препаратов, насыщенных этиленгликолем. Параметр элементарной ячейки b минералов изменяется от 9.00 до 9.08Å при переходе от Al- к Fe-разновидностям.

Al-глауконит с повышенным содержанием Mg обнаружен в алевролитисто-песчанистых доломитах, в кровле нижней подсвиты юсмастахской свиты. Этот минерал характеризуется уникальными структурными и кристаллохимическими особенностями, обусловленными неравновесными условиями редукционной зоны мелководных доломитовых отложений (Дриц В.А. и др., 2010). Иллиты с повышенным содержанием Mg встречены в доломитах юдомской свиты и в тонких прослоях песчаников, в разной степени доломитистых и глинистых, тонко переслаивающихся в разрезе с доломитами и аргиллитами и относящихся к тоттинской свите (Мокуйская параметрическая скважина, Учуро-Майский регион).

Среди изученных образцов встречаются глобулы, состоящие из двух слюдистых фаз (глауконит и (или) иллит), различных по степени железистости ($b = 9.00-9.08\text{Å}$). Подобная двухфазность глобуль

может быть обусловлена как особенностями кристаллизации гетерогенного геля в процессе диагенеза осадков (усть-ильинская свита), так и возникать в результате их постдиагенетических преобразований (осорхаятинская свита).

Таблица 1.

Кристаллохимические и структурные особенности слоистых минералов

Минеральные и структурные разновидности	Катионный состав (ф. е.) на $O_{10}(OH)_2$					$\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}}$	Разбухающие слои, %	b, Å
	$VI Fe^{3+}$	$VI Al$	Fe^{2+}	Mg	K			
глауконит → глауконит-сметит ($\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} \leq 0.5$)								
глауконит	0.84-0.98	0.47-0.71	0.07-0.37	0.28-0.51	0.71-0.74	0.33-0.46	<10	9.054-9.09
глауконит-сметит	0.76-0.87	0.71-0.77	0.09-0.16	0.31-0.34	0.66-0.73	0.45-0.50	10-15	9.048-9.06
Al-глауконит ($\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} = 0.5-0.6$)								
Al-глауконит	0.50, 0.74	0.68, 0.80	0.28, 0.17	0.68, 0.25	0.76, 0.69	0.52, 0.57	<10	9.054, 9.06
иллит → иллит-сметит ($\frac{VI Al}{VI Al + VI Fe^{3+}} \geq 0.6$)								
иллит	0.30-0.60	0.91-1.19	0.09-0.25	0.20-0.74	0.67-0.75	0.61-0.80	<10	9.03-9.06
иллит-сметит	0.38-0.61	0.93-1.26	0.08-0.28	0.18-0.33	0.62-0.70	0.62-0.77	10-20	9.036-9.06

Изученные докембрийские породы разного литологического типа, содержащие глауконит-иллитовые минералы, в целом изменены на уровне глубинного катагенеза. Глобулярные и пластинчатые зерна иллита (осорхаятинская свита) показали омоложенные возраста, хотя для образца, в котором преобладают (80%) пластинчатые зерна иллита, являющиеся псевдоморфозами по биотиту, можно было бы ожидать удревшенный изотопный возраст. Изотопные возраста глобулярных глауконит-иллитовых минералов в других изученных разрезах (усть-ильинская, арымасская, дебенгдинская, хайпахская и тоггинская свиты) соответствуют их стратиграфическому положению (Горохов и др., 1995 и др.).

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 4, Приоритетной программы №25 Президиума РАН и при финансовой поддержке РФФИ (проекты 09-05-00877 и 11-05-00234).

Горохов И.М. и др. Rb-Sr и K-Ar возраст и мессбауэровские спектры глобулярных слоистых силикатов глауконитового ряда: дебенгдинская свита среднего рифея Оленекского поднятия, Северная Сибирь // Литология и полезные ископаемые. 1995. № 6. С. 615-631

Дриц В.А. и др. Природа структурно-кристаллохимической неоднородности глауконита с повышенным содержанием Mg (рифей, Анабарское поднятие) // Литология и полезные ископаемые. 2010. № 6. С. 620-643.

Guggenheim S. et al. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006//Clays and Clay Minerals. 2006. V. 54. P. 761-772.

Rieder M. et al. Nomenclature of the micas. // The Canadian Mineralogist. 1998. V. 36. P. 41-48.

ТИПОМОРФИЗМ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ КОМПРЕССИОННЫХ И ДЕКОМПРЕССИОННЫХ ЗОН ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Ситдикова Л.М.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, sitdikova8432@mail.ru

Изучение глубоких горизонтов земной коры Волго-Уральского региона по материалам глубокого и сверхглубокого бурения установило наличие зон деструкций (разуплотнение) кристаллического фундамента, связанных с деформационно-деструкционными процессами (Ситдикова, 2005). Периодические вертикальные подвижки сводовых поднятий региона обусловили возникновение субгоризонтальных напряжений и типов зон деструкций: связанные с уплотнением пород (компрессионный) и разуплотнением пород (декомпрессионный). Выделенные зоны характеризуются свойственным им комплексом глинистых минералов - индикаторов давления: стресс минералов по А.Харкеру (1932). Их формирование в породах происходило под воздействием флюидных систем, сопровождающихся активной гидротермально-метасоматической проработкой вещества. Новообразованные минералы представлены стабильными и метастабильными минеральными фазами. Глинистые минералы, отражают физико-химический режим в ходе формирования, эволюции вещества зон деструкций, позволяют охарактеризовать типоморфные особенности. Выявлена приуроченность ассоциаций на базе стабильных минералов (хлорит, т.д. слюды, каолинит) к зонам компрессионного типа, а ассоциаций с широким участием метастабильных фаз (гидрослюды, смешанослойные образования, смектиты, вермикулиты) к декомпрессионным зонам, которые были изучены комплексом физических методов.

Хлориты. Прослеживаются практически во всех зонах деструкций, являются постоянным компонентом продуктов изменения метаморфического субстрата. Формирование связано с общей железомagneзиальной спецификой исходного вещества субстрата. Установлено, что в зонах деструкций в начальный период развития наложенных процессов отмечается развитие триоктаэдрических хлоритов в «зеркала скольжения». В декомпрессионную стадию изменчивые окислительно-восстановительные условия приводят к резким сменам давления, состава гидротермальных флюидов, что сказывается и на характере заселения октаэдрических позиций бруситовых слоев хлоритов. На глубинах 5200м и ниже, которые соответствуют началу мощной зоны деструкций, одновременно существуют как триоктаэдрические, так и диоктаэдрические хлориты. Существенную информацию при выявлении типоморфизма хлоритов дает мессбауэровская спектроскопия, позволяющая выявить детали катионного распределения и упорядочения в хлоритах. Среди изученных хлоритов устанавливаются следующие типы по особенностям вхождения ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в структурно неэквивалентные позиции.

1. Хлориты со «стандартным» распределением ионов Fe^{3+} по октаэдрическим позициям. В хлоритах этого типа ионы Fe^{2+} входят как в цис-, так и транс-позиции тальковых слоев в стандартном соотношении 2:1. Бруситовый слой в таких хлоритах практически не содержит ионов железа. Fe^{3+} (около 10% от общего количества) локализуется в октаэдрических не искаженных позициях. Хлориты этого типа характеризуются следующими параметрами мессбауэровских спектров. Для ионов Fe^{2+} квадрупольное расщепление: - 2.64 мм/сек для цис-позиций, - 2.38 мм/сек - для транс-позиций, изомерный сдвиг, относительно нитропрусида натрия (НПН) соответственно - 1.39 мм/сек, - 1.33 мм/сек. Для ионов Fe^{3+} характерны следующие параметры: - 0.49 мм/сек, - 0.36 мм/сек.

2. Хлориты, характеризующиеся частичным заселением ионами Fe^{2+} позиций бруситового слоя, наряду с вхождением его в позиции тальковых слоев. Мессбауэровские спектры характеризуются наличием двух дублетов соответствующих ионам Fe^{2+} с равными интенсивностями, или даже, в отдельных случаях, с более интенсивными дублетами и меньшим квадрупольным расщеплением. Величина квадрупольного расщепления и изомерного сдвига для позиций бруситового слоя являются промежуточными между величинами характерными для цис- и транс-позиций талькового слоя, что приводит к наложению линий, некоторому увеличению расчетных величин квадрупольных расщеплений и выравниванию интенсивностей дублетов. Средние расчетные величины квадрупольного расщепления ионов Fe^{2+} хлоритов: - 2.73 мм/сек, - 2.54 мм/сек; - 1.38 мм/сек. Ионы Fe^{3+} в хлоритах этого типа

характеризуются близкими величинами квадрупольных расщеплений: - 0.52 мм/сек, - 0.38 мм/сек, что свидетельствует о его вероятном вхождении в октаэдрические позиции талькового слоя. Однако в отдельных случаях величина квадрупольного расщепления для ионов Fe^{3+} оказалось значительно меньше (0.11-0.20 мм/сек), что дает возможность предположить о его вхождении в тетраэдрические позиции. Хлориты этого типа характерны для компрессионных зон.

3. Хлориты с преимущественным вхождением ионов Fe^{3+} в цис-позиции тальковых слоев и его практическим отсутствием в транс-позициях. Обычно эти хлориты характеризуются более интенсивными дублетами, соответствующими Fe^{3+} , что свидетельствует о его больших количественных соотношениях (до 20%). При этом величины квадрупольного расщепления ионов Fe^{3+} часто аномально большие и достигают 0.70-1.16 мм/сек. Это свидетельствует о сильной деформации - сплющивании отдельных октаэдрических позиций в связи с кластеризацией их в результате группового заселения ионами Fe^{3+} . Более высокое содержание ионов Fe^{3+} , деформация позиций с ионами Fe^{3+} и кластеризация позиций с преимущественным вхождением ионов Fe^{2+} в цис-позиции свидетельствуют о высокой степени диоктаэдричности этих хлоритов, что подтверждается также методами рентгеновской дифрактометрии. Хлориты этого типа развиты часто и в декомпрессионных глубинных зонах (интервал ниже 5200м).

Тонкодисперсные слюды являются типичными минералами зон деструкций, распространены они исключительно широко. В глинистом веществе зон деструкций компрессионного типа широко развиты диоктаэдрические слюды, не содержащие разбухающих межслоев. Большую информацию дает изучение политипных модификаций дисперсных слюд, основным политипом является политип $2M_1$. Изучались электронограммы от наклонных текстурированных образцов, позволившие определить политипные модификации дисперсных слюд. В верхних горизонтах разрезов скважин развиты две политипные модификации $1M$ и $2M_1$, степень совершенства кристаллической структуры средневысокая. В более глубоких горизонтах развиты только слюды политипа $2M_1$ с высокой степенью совершенства кристаллической структуры, но в зонах деструкционного типа (гл. ниже 5300м) наиболее характерны слюды политипа $1M$ и $1Md$. Установлено, что в компрессионных зонах с односторонними стрессовыми давлениями образуются дисперсные слюды политипной модификации $2M_1$, а с зонами декомпрессии, характеризующимися свободным пространством, связаны слюды модификации $1M$ или $1Md$, где механизм их роста начинает играть ведущую роль. Изучение политипных модификаций дисперсных слюд, степени окристаллизованности, особенностей распределения по разрезу скважин позволяют сделать вывод о том, что слюды политипа $2M_1$ имеют стрессовый характер, а политипа $1M$ - антистрессовый.

Каолинит. Исследование степени упорядоченности каолинита проводилось методом электронографии. Было установлено присутствие в глинистом веществе зон деструкций каолинита, разной степени окристаллизованности. С увеличением глубины доля каолинита возрастает, степень окристаллизованности улучшается, появляются гексагональные выделения каолинита. Микродифракции электронов свидетельствуют о хорошей степени окристаллизованности каолинита. В компрессионную стадию развития зон деструкций, когда идет быстрый рост глинистых минералов, образуется каолинит низкой степени совершенства кристаллической структуры, а с декомпрессионной стадией развития степень совершенства структуры меняется до средневысокой.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ДОННЫХ ОСАДКОВ ОЗЕР ВНУТРЕННЕЙ АЗИИ – ИНДИКАТОРЫ ПАЛЕОКЛИМАТА

Солотчина Э.П.*, Солотчин П.А., Жданова А.Н.

Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, * - solot@igm.nsc.ru

Резкие колебания климата на планете, происходящие в последние десятилетия, грозят непредсказуемыми, возможно катастрофическими, последствиями для природы и человека. Итоги Климатического саммита ООН в Копенгагене (2009 г.) позволяют констатировать, что существует значительная неопределенность в оценках того, как будут протекать климатические изменения, насколько велика роль антропогенного фактора на фоне объективных космогенных процессов, что является причиной внезапных и резких климатических сдвигов, какова их периодичность. Решение этих вопросов возможно лишь по результатам палеоклиматических реконструкций, большая часть которых основана на изучении донных осадков океанов, морей и континентальных озер. Несмотря на заметный рост палеоклиматических исследований, продолжает остро ощущаться недостаток достоверных сведений о климате прошлого, в том числе для внутренних областей крупнейшего Азиатского континента. Здесь опорными являются данные по результатам бурения в рамках международного проекта “Baikal-Novsgol Drilling Project” двух самых крупных озер Байкальской рифтовой зоны – Байкала и Хубсугула (Монголия). Их осадочные разрезы представляют собой непрерывные записи изменений климата и природной среды Центральной Азии длительностью в миллионы лет, детальность которых сопоставима с записями, полученными по океаническим отложениям, гренландским и атлантическим льдам.

Исследования ассоциаций глинистых минералов, их структурных и кристаллохимических характеристик в осадочных летописях Байкала и Хубсугула являются важной частью комплексного подхода к реконструкциям прошлых изменений климата в водосборных бассейнах. Мы полагаем, что подобный подход полезен и для других осадочных разрезов континентальных водоемов средних и высоких широт. Объекты исследования: 1) керны глубоководного бурения BDP-93-2, BDP-96-2 оз. Байкал; 2) керн глубоководного бурения HDP-04 оз. Хубсугул и ряд коротких гравитационных кернов из различных частей его акватории; 3) аллювиальные отложения из обрамления оз. Хубсугул. Основные методы исследования – рентгеновская порошковая дифрактометрия и ИК-спектроскопия. Корректная идентификация тонкодисперсных слоистых силикатов и определение их количественных соотношений в сложных многокомпонентных системах, включающих смешанослойные образования, выполнены методом моделирования рентгеновских дифракционных профилей (*Solotchina et al., 2002; Солотчина, 2009*). Метод основан на вычислении интерференционной функции от одномерно-неупорядоченных кристаллов конечной толщины (*Mac Ewan, 1958; Reynolds, 1980*) и процедурах оптимизации моделируемых параметров эффективными алгоритмами нелинейного программирования (*Гилл и др., 1985*). При построении модельных XRD профилей слоистых силикатов со слоями одного типа задаются две группы параметров: 1) химический состав; 2) толщина дифрагирующих доменов по оси Z и их распределение. Для описания смешанослойных минералов используется статистическая модель Маркова и к двум первым группам добавляется третья – вероятностные параметры, описывающие количество слоев разного типа и порядок их чередования в структуре (*Дриц, Сахаров, 1976*). Для выявления перспективных начальных приближений используются скользящие окна корреляции разного диаметра. Оценка степени близости экспериментальной и теоретической профилей проводится по среднеквадратичным отклонениям профилей и их локальных кривизн. Для объединения модельных спектров слоистых фаз применяется процедура суммирования их индивидуальных вкладов с учетом весовых факторов. Дифракционные линии неслоистых минералов моделируются функцией Пирсона VII и добавляются к суммарному спектру слоистых фаз. Успешное применение метода моделирования в значительной степени обусловлено техникой пробоподготовки, позволяющей анализировать исходные нефракционированные пробы. ИК-спектроскопия используется, главным образом, для количественного определения в осадках кварца, плагиоклаза, биогенного кремнезема и карбонатов (оз. Хубсугул).

Выполненными исследованиями установлено, что ассоциация слоистых силикатов в осадках обоих озер одинакова – это иллит, мусковит, смешанослойные иллит-сметиты, хлорит, хлорит-

сметиты и незначительное количество каолинита. Межледниковые интервалы характеризуются преобладанием среди слоистых силикатов тонкодисперсного иллита и высоким содержанием смектитовых слоев в иллит-сметитах («индекс смектитовых слоев»), что свидетельствует о теплом и влажном климате. Ледниковые интервалы схожи и резко обогащены мусковитом, что обусловлено усилением процессов физического выветривания в условиях холодного климата. Минералогические индикаторы изменений климата показали высокую степень корреляции с биогенными озерными индексами палеопродуктивности в осадках оз. Байкал и карбонатной записью в осадках оз. Хубсугул (*Solotchina et al. 2009*). Выявленные различия в ассоциациях глинистых минералов, их кристаллохимических и структурных особенностях, количественных соотношениях на ледниковых и межледниковых интервалах содержат уникальную информацию о прошлых климатических изменениях в Центрально-Азиатском регионе.

Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. 1985. М.: Мир, 509 с.

Дриц В.А., Сахаров Б.А. Рентгеноструктурный анализ смешанослойных минералов. М.: Наука, 1976. 256 с.

Солотчина Э.П. Структурный типоморфизм глинистых минералов осадочных разрезов и кор выветривания. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео». 2009. 234 с.

Mac Ewan D.M.C. Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems. II: The calculation of X-ray diffraction effects for various types of interstratification // *Kolloidzeitschrift*. 1958. V. 156. P. 61-67.

Reynolds R.C. In: *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification* (Brindley G.W. and Brown G., eds), London: Mineralogical Society. 1980. P. 249-303.

Solotchina E.P., Prokopenko A.A., Kuzmin M.I., Solotchin P.A., Zhdanova A.N. Climate signals in sediment mineralogy of Lake Baikal and Lake Hovsgol during the LGM-Holocene transition and the 1-Ma carbonate record from the HDP-04 drill core // *Quatern. Intern.* 2009. V. 205. P. 38-52.

Solotchina, E.P., Prokopenko, A.A., Vasilevsky A.N., Gavshin, V.M., Kuzmin, M.I., Williams D.F. Simulation of XRD patterns as an optimal technique for studying glacial and interglacial clay mineral associations in bottom sediments of Lake Baikal // *Clay minerals*. 2002. V. 37. P. 105-119.

МЁССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА В ПОЧВЕННО-МИНЕРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ ЗЕМЛИ И ГРУНТАХ МАРСА

Залуцкий А. А.1*, Седьмов Н. А.1, Кузьмин Р.Н.2

1 – Ярославский государственный технический университет, Ярославль, 2 – МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, * zalutskii@mail.ru

В последние годы стало понятно, что необычные свойства наночастиц свойственны не только искусственно синтезированным материалам, но и природным почвенно-минеральным объектам. При этом, как оказалось, наибольшую информативную ценность представляют микронные и наноразмерные выделения фаз-аналогов в изучаемых системах. Ранее этот круг объектов пристально не изучался в виду недостаточной локальности исследовательской аппаратуры у почвоведов и минерологов, а также отсутствием изменения в методологии научных исследований (интенсивный переход от узкоспециальных к междисциплинарным областям).

В настоящее время одним из эффективных методов исследования природных систем является мёссбауэровская спектроскопия (МС). Выбор метода МС обусловлен как спецификой объектов исследования (многокомпонентностью и ультрамалыми размерами частиц (1-100 нм)), так и ограниченностью возможностей применения на настоящий момент других физических методов.

Мёссбауэровские спектры природных систем в большинстве случаев состоят из большого числа перекрывающихся линий, поэтому математический анализ результатов эксперимента представляет собой довольно непростую задачу. Необходимость корректного подхода к анализу мёссбауэровских данных ещё больше усилилась при появлении в 2004 году экспериментальных результатов по исследованию грунтов Марса (*Morris et al., 2004*) и потенциальной возможности их сравнительного анализа с почвами Земли (*Залуцкий и др., 2010*).

Целью настоящей работы является поиск на базе современных теорий адекватных подходов и методик для анализа экспериментальных мёссбауэровских спектров природных почвенно-минеральных систем Земли и некоторых грунтов Марса.

В качестве примера рассмотрим вопрос о происхождении магнетита, который ответственен за повышенные магнитные свойства некоторых почв и пород Земли (*Бабанин и др., 1995*) и обнаружен в грунтах Марса. При решении вопроса о дифференциации магнетита нами было установлено, что одним из основных магнитных минералов в исследованных сильномагнитных частицах является нестехиометрический магнетит. Показатель нестехиометричности (В/А) (отношение интенсивностей парциальных спектров магнетита, соответствующих октаэдрическому (В) и тетраэдрическому (А) позициям атомов железа в его структуре) может являться количественным критерием отличия сферул космического и техногенного происхождения. В пользу такого подхода говорит и тот факт, что магнетит в марсианских образцах, например, из Кратера Гусева является также нестехиометричным (*Morris et al., 2004*).

Выяснение природы отклонения величины В/А от идеального значения для грунтов Марса потребует, по-видимому, дополнительных исследований, поскольку для природных систем возможны одна из двух или их совокупность следующих причин: 1) механизм изоморфных замещений; 2) механизм вакансий. Так, например, при исследовании магнитных фракций, выделенных из различных типов почв Земли, нами была определена степень вакансий в структуре природного магнетита ($v = 0,03 \div 0,14$) (*Седьмов и др., 2004*). Полученные величины параметра v позволяют нам заключить, что магнетит в верхних горизонтах почв нашей планеты имеет техногенное, вулканическое или космическое происхождение.

В качестве примера применения МС при изучении профильных распределений форм железа для систем земного происхождения можно привести результаты по исследованию в дерново-грунтово-глееватой карбонатной рихтовой почве. Данный выбор объекта обусловлен присутствием в нем широкого спектра различных соединений железа: магнитных минералов ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$, $\gamma-Fe_2O_3$), суперпарамагнитных оксидов ($\alpha-Fe_2O_3$), гидроксидов железа ($\alpha-FeOOH$), силикатного и

несиликатного железа. Для идентификации перечисленных фаз железа мы специально разработали методику [2], которая позволила найти корреляцию между информацией, полученной с помощью МС и другими методами: химическим анализом, магнитными измерениями (метод Фарадея), ЭПР спектроскопией.

Результаты МС для марсианских грунтов и модельной системы «жидкий раствор-минерал» являются подтверждением гипотезы существования в прошлом воды на поверхности Марса. Наши исследования не претендуют на первенство подтверждения факта наличия в прошлом жидкой воды на Марсе. Но они позволяют двигаться дальше с корректно выбранной на настоящий момент моделью кинетики соединений железа в многокомпонентных природных системах. Впервые с помощью МС нами предложен способ разделения на «обменные» и «структурные» фазы соединений железа в почвенных образцах Земли.

Morris R., Klingelhoefer, Bernhardt, et al. // Science. 2004. V. 305, Issue 5685.

Залуцкий А.А., и др. // Известия РАН, Серия Физическая. 2010. Том 74, № 3.

Бабанин В.Ф., Трухин В.И., и др. Магнетизм почв. Москва, Ярославль, 1995.

Седьмов Н.А., Бабанин В.Ф., и др. // Вестник МГУ. Сер. 19. Физика и Астрономия. 2004. №1.

С1: КРИСТАЛЛОХИМИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ; СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ДИАГНОСТИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



СРАВНЕНИЕ КВАЗИ-НЕПРЕРЫВНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ КВАДРУПОЛЬНЫХ РАСЩЕПЛЕНИЙ (QSD) ДЛЯ МЕССБАУЭРОВСКИХ СПЕКТРОВ ГЛАУКОНИТОВ И ПРОФИЛЕЙ QSD, МОДЕЛИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Дайняк Л.Г.^{1*}, Русаков В.С.², Сухоруков И.А.², Звягина Б.Б.¹, Дриц В.А.¹

¹Геологический институт РАН; ²Московский государственный университет им. Ломоносова (МГУ), физический факультет, * dainyak@ginras.ru

Глауконит относится к группе железосодержащих диоктаэдрических слюд. Информация о распределении изоморфных октаэдрических катионов (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al, Mg) является чрезвычайно важной при изучении диагенетических преобразований и геохронологического датирования. По данным рентгеновской дифракции и электронографического метода косых текстур, только одна из двух структурно независимых позиций (*цис*- и *транс*-) в элементарной ячейке, именно *цис*-позиция, занята катионами. Поскольку расположенные в *цис*-позициях катионы Fe находятся в локальных катионных окружениях (ЛКО) из трех катионов, также занимающих *цис*-позиции, уширенные мессбауэровские спектры глауконитов отражают непосредственное влияние ЛКО вокруг Fe на градиент электрического поля (ГЭП).

Таблица 1.

Параметры кристалло-химической модели для моделированных профилей QSD^{sim} , близких к экспериментальным QSD^{exp} для Fe^{2+} .

ЛКО	Δ_i^{tent}	Δ_i^{ref}	W_i^{sim}	
			БШ	КУЛ
3Fe^{2+}	1.2	1.2	-	-
$2\text{Fe}^{2+}\text{Mg}$	1.4	1.4	-	-
3Fe^{3+}	1.61	1.56 ¹	0.127	0.037
2MgFe^{2+}	1.70	1.70	-	0.135
$2\text{Fe}^{3+}\text{Al}$	1.85	1.95	0.131	0.015
$2\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	1.87	2.00	-	0.085
3Mg	1.90	2.00	-	-
$\text{MgFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	2.10	2.20	0.085	0.127
$2\text{Fe}^{2+}\text{Al}$	2.30	2.37	0.082	0.066
2AlFe^{3+}	2.49	2.55	0.140	0.127
2MgFe^{3+}	2.60	2.60	0.010	0.051
AlMgFe^{2+}	2.66	2.70	0.017	0.081
$2\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$	2.75	2.75	0.015	0.007
3Al	2.84	2.84	0.220	0.020
2MgAl	2.85	2.85	0.039	0.002
$2\text{Fe}^{3+}\text{Mg}$	2.87	2.87	-	0.025
$\text{AlFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}$	2.87	2.87	0.051	0.114
AlMgFe^{3+}	2.87	2.87	0.075	0.068
2AlFe^{2+}	2.90	2.90	-	0.023
2AlMg	2.96	2.96	-	0.013

¹Курсивом выделены уточненные параметры Δ_i^{ref} , которые отличаются от оригинальных значений Δ_i^{tent} .

Для мессбауэровских спектров двух глауконитов (БШ и КУЛ), измеренных при комнатной температуре и температуре жидкого азота, были восстановлены распределения квадрупольных расщеплений (QSD) в квази-непрерывном и не зависящем от модели приближении. Полученные QSD впервые были интерпретированы с использованием кристалло-химической модели. Основными

параметрами кристалло-химической модели являются индивидуальные квадрупольные расщепления Δ_i^{pred} и Δ_i^{tent} соответственно для Fe^{3+} и Fe^{2+} в различных ЛКО с вероятностями их встречаемости w_i , которые определяются при моделировании двумерного катионного распределения (КР). Значения Δ_i^{pred} в области 0.0 – 1.40 мм/с получаются из эмпирического уравнения (Drits *et al.*, 1997). Соотнесение значений Δ_i^{tent} выполнено на основе корреляции между составом октаэдрических катионов и максимальным квадрупольным расщеплением Fe^{2+} , извлеченным из мессбауэровских спектров представительной коллекции минералов (Dainyak *et al.*, 2004). С использованием параметров кристалло-химической модели были смоделированы профили QSD^{sim}, которые затем сравнивались с экспериментальными QSD. Для получения согласия между QSD^{exp} и профилями QSD^{sim}, значения w_i и Δ_i уточнялись методом последовательных приближений.

Высокое разрешение квази-непрерывного и не зависящего от модели анализа QSD позволило, во-первых, подтвердить значение $\Delta^{\text{pred}} = 0.0$ мм/с для Fe^{3+} в окружении 3Fe^{2+} , которое ранее было принято минимальным в последовательности Δ_i^{pred} (Drits *et al.*, 1997), и, во-вторых, уточнить значения Δ_i^{ref} для Fe^{2+} в некоторых локальных катионных окружениях.

Реконструкции катионного распределения, удовлетворяющие экспериментальным QSD в изученных глауконитах, характеризуются близкими локальными распределениями катионов вокруг катионов Fe^{3+} и существенно различающимися локальными распределениями вокруг катионов Fe^{2+} (Таблица 1, Рис. 1).

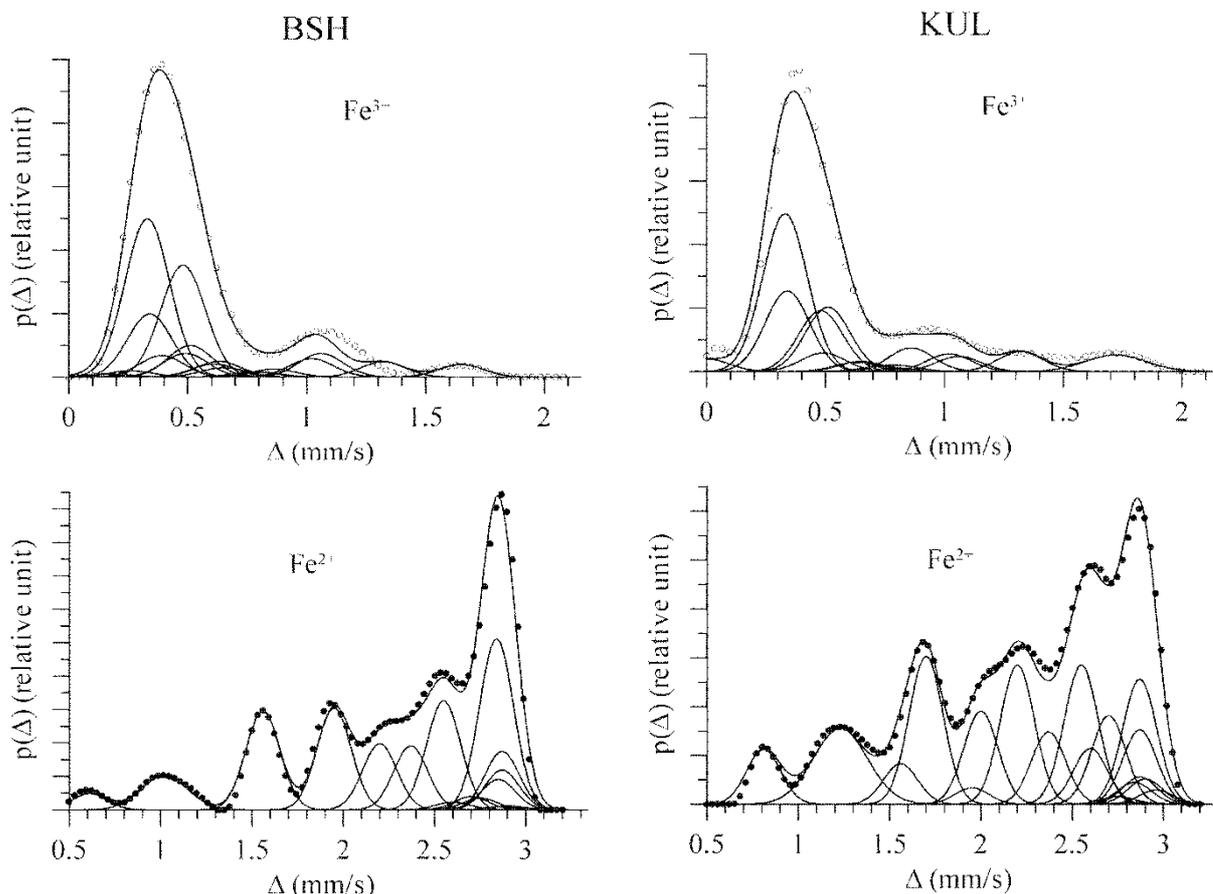


Рис. 1. Сравнение экспериментальных QSD^{exp} для Fe^{3+} и Fe^{2+} (соответственно белые и черные кружки) и моделированных профилей QSD^{sim} для Fe^{3+} и Fe^{2+} (сплошная огибающая).

Drits V.A., Dainyak L.G., Muller F., Besson G., Manseau A. (1997): Isomorphous cation distribution in celadonites, glauconites, and Fe-illites determined by infrared, Mössbauer and EXAFS spectroscopies. *Clay Minerals*, 32, 153-179.

Dainyak L.G., Drits V.A., Lindgreen H. (2004): Computer simulation of octahedral cation distribution and interpretation of the Mössbauer Fe^{2+} components in dioctahedral *trans*-vacant micas. *Eur. J. Mineral.*, 16, 451-468.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

Никулин И.И.

ООО «Белгородская ГДК», iinikulin@gmail.com

Предыдущие попытки использовать массовую химию как основание для того, чтобы исследовать смеси глинистых минералов (Pearson, 1978; Imbrie u Poldervaart, 1959; Nicholls, 1962; Miesch, 1962), имели скорее ограниченный успех из-за изменчивости закономерностей состава глин. Экземпляры глинистых минералов показывают не только в широких пределах возможные замены, но также и отклонения от идеальной стехиометрии, вариацию содержания H_2O , вариации переменных катионов, и вездесущее присутствие и растворимых, и нерастворимых примесей. Как средство снятия ограничений, установленных или идеализированных составом конечных членов, была предложена С. Голдом с коллегами методика (Gold, Cavell, 1983), обеспечивающая более гибкий статистический подход к определению закономерностей состава глинистых минералов.

Обширный фактический материал, накопленный к настоящему времени, делает возможным и целесообразным подойти к обобщению данных химических анализов индивидуальных тонкодисперсных минеральных образований. В основу кристаллохимического разделения автором положены химический состав и морфоструктурные особенности тонкодисперсных слоистых силикатов (рис. 1).

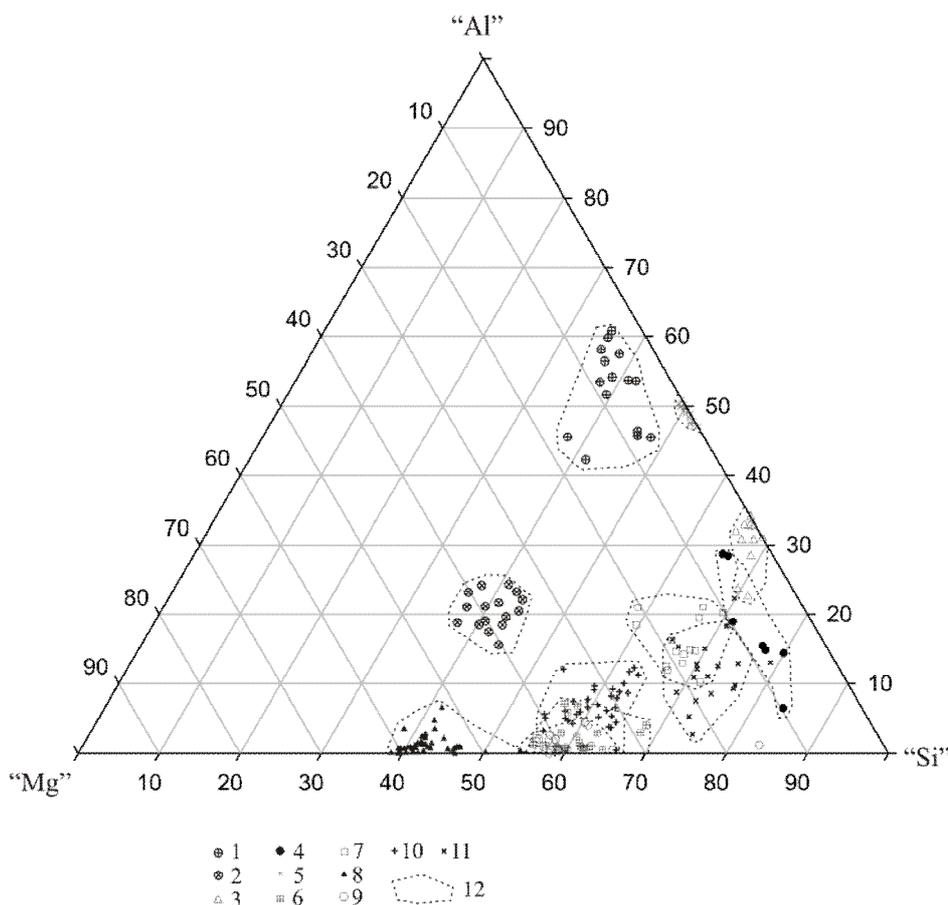


Рис. 1. Тройная диаграмма полей химических составов глинистых минералов по основным катионам.

1 – бертьерины (Витовская, 1986; Никулин, 2011), 15 анализов; 2 – вермикулиты (Дир, 1966; Никулин, 2007), 16 анализов; 3 – галлуазиты (Дир, 1966; Chi Ma, 1998; Гинзбург, 1956; Никулин, 2008), ферригаллуазиты (Додатко, 1969), 11 анализов; 4 – глаукониты (Дир, 1966; Keller, 1962), 7 анализов; 5 – каолиниты (Дир, 1966; Додатко, 1969; Chi Ma, 1998; Дмитриев, 2002; Никулин, 2008), 28 анализов; 6 – сепиолиты (Скорнякова, 1978; Mumpton, 1949; Yalcim and Bozkaya, 1989; Ece and Coban, 1994), 21 анализ; 7 – сепиолиты (Сердюченко, 1952; Скорнякова, 1978; Mumpton, 1949; Yalcim and Bozkaya, 1989; Ece and Coban, 1994), 14 анализов; 8 – серпентины (Рожков, 1963; Дир, 1966; Токмаков, 1977; Зинчук, 1987; Никулин, 2009; Drief, 1999), 51 анализ; 9 – тальки (Дир, 1966; Дриц и Коссовская, 1990; Derudder, 1962), 18 анализов; 10 – сапониты (Дир, 1966; Дриц и Коссовская, 1990; Никулин, 2008), 34 анализа; 11 – нонтрониты (Дир, 1966; Додатко, 1969; Дриц и Коссовская, 1990; Никулин, 2008; Chi Ma, 1998), 19 анализов; 12 – поля ковариаций дисперсии.

Данные по химическим анализам слоистых силикатов (глинистых минералов) автором выбирались из литературы следующим способом: 1) не использовались двойные исследования; 2) данные не использовались, если первоначальный отчет выражал сомнение относительно типовой тождественности или чистоты образца; 3) если расчетная структурная формула показывала избыток алюминия или кремния (общие примеси) по максимуму, допустимому для разновидностей глинистого минерала, на которые была назначена выборка, анализ не использовался (по возможности); 4) отклонялись анализы минералогического состава кандитов с содержанием щелочей больше 0,25 % с суммарным содержанием $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} \leq 0,25$ % на том основании, что в структуре этих минералов нет большего места для этих элементов; 5) анализы смектитов с содержанием K_2O больше 1,0 %, чтобы избежать аналитики смешанослойного смектит-иллитового образования, точно так же иллиты с меньшим содержанием K_2O , чем 1,0 % или больше, чем 10 % тоже были отклонены.

Композиционные группировки глинистых минералов на диаграмме выражены в статистических терминах "Si" = только Si^{4+} , "Al" = $\text{Al}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$, "Mg" = $\text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+}$. Для каждого из трёх используемых "элементов" диаграммы среднее значение – это ковариация дисперсии, полученная стандартными статистическими методами. Простым отношением сумм получившийся графический результат приводит к нормализации всех исследований.

Путем статистического анализа определены различные группировки глинистых минералов. Использовались данные микронзондов автора и выборочных химических анализов из литературных источников. На тройной диаграмме «Mg-Al-Si» каждая минеральная разновидность с учётом кристаллохимических особенностей имеет своё чёткое поле. Данная техника определения позволяет по химическому составу с большой долей достоверности выделять палыгорскит, сепиолит, гарниерит, вермикулит, серпентины, каолит и галлуазит, нонтронит, сапонит и тальк.

- Imbrie, J. and Poldervaart, A. (1959) Mineral compositions calculated from chemical analyses of sedimentary rocks: *J. Sed. Pet.* 29, 588-595.
- GoldC.M., CavellP.A., SmithD.G.W. Clayminerals in mixtures: sample preparation, analysis, and statistical interpretation // *Clays and Clay Minerals*, 1983. Vol. 31. No. 3. P. 191-199.
- Miesch, A. T. (1962) Computing mineral compositions of sedimentary rocks from chemical analyses // *J. Sed. Pet.* 32, 17-225.
- Nicholls, G. D. (1962) A scheme for recalculating the chemical analyses of argillaceous rocks for comparative purposes // *Amer. Mineral.* 47, 34-46.
- Pearson, M. J. (1978) Quantitative clay mineralogical analyses from the bulk chemistry of sedimentary rocks: *Clays & Clay Minerals* 26, 423-433.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАОЛИНИТА ПРИ ЕГО ЧАСТИЧНОЙ ДЕГИДРОКСИЛАЦИИ И СУХОМ РАСТИРАНИИ

Салынь А.Л.^{1*}, Линдгрин Х.², Дриц В.А.³

¹ Геологический институт РАН, Москва, ² Геологический центр исследований, Копенгаген, ³ Геологический институт РАН, Москва * salyn@ginras

Каолинит – это один из наиболее распространенных и промышленно важных минералов. Изучение поведения каолинита при различных обработках представляет определенный научный и технологический интерес. Целью работы было выполнение сравнительного исследования двух образцов каолинита, подвергнутых, с одной стороны, частичной дегидроксиляции, а с другой – сухому растиранию различной продолжительности в шаровой мельнице. Структурное определение обработанных образцов каолинита проводилось путем анализа положений и профилей базальных рефлексов, полученных от ориентированных препаратов. Модифицированный метод Уоррена-Авербаха использовался для выявления микроструктурных изменений каолинита на различных стадиях этих обработок.

Профили экспериментальных рефлексов 001 и 002 были разложены на К-альфа1 и К-альфа2. Затем полученные К-альфа1 профили были аппроксимированы либо суммой двух гауссианов, либо единичной функцией Пирсона.

Нагревание образцов каолинита при различных температурах, как и растирание различной продолжительности, сопровождалось уменьшением интегральной интенсивности базальных рефлексов. Однако в обоих случаях уменьшение интенсивностей от 100% до 10% не приводило к заметным изменениям значений $d(001)$ и вариациям отношений $I(002)/I(001)$. Изменение формы профилей базальных рефлексов в значительной степени зависело от вида обработки. В частности, нагревание образца от комнатной температуры до 500°C в течение 1 часа уменьшает интенсивности базальных рефлексов от 100% до 10% без заметных изменений профилей рефлексов. В противоположность этому, увеличение продолжительности растирания значительно модифицирует профили базальных рефлексов.

Полученные результаты позволяют сделать следующие основные выводы. Как частичная дегидроксиляция, так и растирание в мельнице сопровождаются спонтанной аморфизацией некоторых частиц каолинита, тогда как другие сохраняют структурную периодичность вдоль оси c^* . Это означает, что при данных обработках не происходит аморфизация некоторых каолиновых слоев в пределах областей когерентного рассеяния (ОКР).

Главное различие в микроструктурных трансформациях, вызванных примененными обработками, заключается в том, что при частичной дегидроксиляции (интегральные интенсивности уменьшены до 10%) средняя толщина и распределение ОКР не меняются. Это означает, что аморфизация каолиновых ОКР происходит случайным образом независимо от размеров ОКР. Напротив, увеличение степени растирания в мельнице сопровождается расщеплением индивидуальных каолиновых частиц, что приводит к последовательному уменьшению средних размеров ОКР и значительно модифицирует профиль распределения ОКР по размерам.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНТОРИЛЛОНИТОВЫХ ГЛИН С ДОБАВКАМИ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лазоренко Г.И., Каспржицкий А.С.*

Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростов-на-Дону, * a.kasprzhitsky@list.ru

В настоящее время, известно, что абсолютное большинство глинистых минералов является кристаллическим и имеет слоистые структуры (*Рентгенография...*, 1983), и вместе со слюдами, хлоритами и т.п. входит в обширную группу слоистых силикатов, в которых кремнекислородные тетраэдры ассоциированы друг с другом, а иногда с алюмокислородными тетраэдрами, в двумерные плоские сетки. При этом, актуальной задачей является исследование влияния различных химических соединений на физико-механические свойства глинистых грунтов.

В данной работе исследован механизм взаимодействия монтмориллонитовой глины $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4nH_2O$ (*Bergaya, 2006*) с обменными катионами Na^{+1} , Ca^{+2} и K^{+1} .

Расчет осуществлен с помощью программного пакета MORAC 2007 (Version: 8.301W). Проведено моделирование кластера, состоящего из 2 фрагментов, каждый из которых включает 5 алюмокислородно-гидроксильных структурных единиц и 6 кремнекислородных.

Установлено что введение в межслоевое пространство обменных катионов Na^{+1} , Ca^{+2} и K^{+1} приводит к смещению минимума полной энергии в сторону увеличения по отношению к аналогичному расчету для глины в отсутствие катионов в следующей последовательности: $Na^{+1} > K^{+1} > Ca^{+2}$. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (*Шульгин, 2002*).

Рентгенография основных типов породообразующих минералов. Под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: "Недра", 1983.

Bergaya F., Theng B.K.G. and Lagaly G.. Handbook of science, Developments in Clay Science, Vol. 1, Elsevier Ltd. 2006

Пособие по химическому закреплению грунтов инъекцией в промышленном и гражданском строительстве (к СНиП 3.02.01-83).

Утверждено приказом НИИОСП им. Н. М. Герсеванова от 1 февраля 1985 г. № 15.

Д.И. Шульгин, В.А. Подвербный, В.Г. Гладков, А.Н. Никулин Инженерная геология для строителей железных дорог -М.: Желдориздат, 2002

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МОНТМОРИЛЛОНИТА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Наумкина Н.И.*, Трофимова Ф.А., Власов В.В.

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», Казань, atsic@geolnerud.net

Лабильная слоистая структура смектитов предопределяет их свойства и, следовательно, область применения в самых разнообразных отраслях народного хозяйства – от медицины до строительства. Направленное химическое или физико-механическое воздействие на глинистое сырье позволяет получать продукт с заданными характеристиками. Например, увеличение заряда и ионного радиуса обменных катионов приводит к заметному уменьшению степени гидратации и дисперсности частиц, что приводит к понижению коллоидности водных дисперсий. При механической активации происходит не только тонкое и сверхтонкое диспергирование, сопровождающееся увеличением свободной поверхности глинистых частиц, но и повышается реакционная способность глинистого сырья. Чувствительность к структурным изменениям базального рефлекса d_{001} , интенсивность и значение которого зависят от кристаллохимического строения нативных смектитов, природы межслоевых обменных катионов или вида механоактивации, позволяет использовать рентгеноструктурный анализ для диагностики и контроля технологического процесса.

Степень диспергирования смектита в процессе механоактивации во многом определяется энергетическим состоянием минеральной системы и дефектностью кристаллической структуры, которая может возникать за счет замещения $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в тетраэдрических позициях или Al^{3+} и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в октаэдрических положениях, либо из-за наличия вакансий в структуре диоктаэдрического слоя и искажения анионной кислородной сетки. При механоактивации в энергонапряженном режиме в твердодисперсной системе происходит расщепление тактоидов и кристаллитов и адсорбция на вновь образуемой поверхности воды и реагентов. Коагуляционная фаза, приходящаяся в основном на адсорбционно-связанную воду, придает подвижность структуре монтмориллонита, выполняя роль расклинивающего эффекта, повышая колебательное движение и облегчая поверхностное скольжение смежных силикатных слоев, служит каналом для перемещения катионов и обмена их на одновалентные. Самая высокая степень расслаивания достигается только в отсутствии двухвалентных катионов. Образование Na^+ -формы приводит к тому, что кристаллиты распадаются до единичных алюмосиликатных слоев, т.е. частицы диспергируют и, соответственно степени такой диспергации исходных частиц, возрастает их активная базальная поверхность, растет число частиц, несущих многослойную водную оболочку, а набухание и пластичные свойства такой глины возрастают. Реакция перевода щелочноземельного природного алюмосиликата в Na -форму проходит значительно быстрее и эффективнее при наложении на систему «глина – модификаторы» давления сдвига, например, при измельчении глинопорошков в вибромельницах и дезинтеграторах.

Уменьшение размеров кристаллитов в поликристаллическом образце приводит к уширению дифракционных линий и ослаблению их интенсивностей, поскольку число плоскостей с одинаковыми величинами межплоскостных расстояний в каждой частице слишком мало, чтобы дать четкие и интенсивные дифракционные рефлексы. Вместе с тем каждая частица обычно представляет собой мозаику, образуемую мелкими разориентированными фрагментами, называемыми блоками или областями когерентного рассеяния (ОКР), эффект уширения дифракционных отражений дает возможность оценивать их размеры. В результате рентгенографического изучения структурных параметров смектитов ряда месторождений было отчетливо зафиксировано закономерное монотонное изменение вышеназванных параметров от времени обработки. Уменьшение размеров частиц в зависимости от времени обработки происходит с разной степенью интенсивности для различных кристаллографических направлений. Толщина кристаллитов, т.е. размеры по нормали к слоям (L_{001}), уменьшаются заметно быстрее, нежели средние размеры областей когерентного рассеяния в плоскости слоя (L_{060}), что наблюдается для исследуемых нами монтмориллонитов (рис.1). Это происходит потому,

что деламинирование, «расслаивание» кристаллитов требует существенно меньших энергетических затрат, чем микродробление самих слоев.

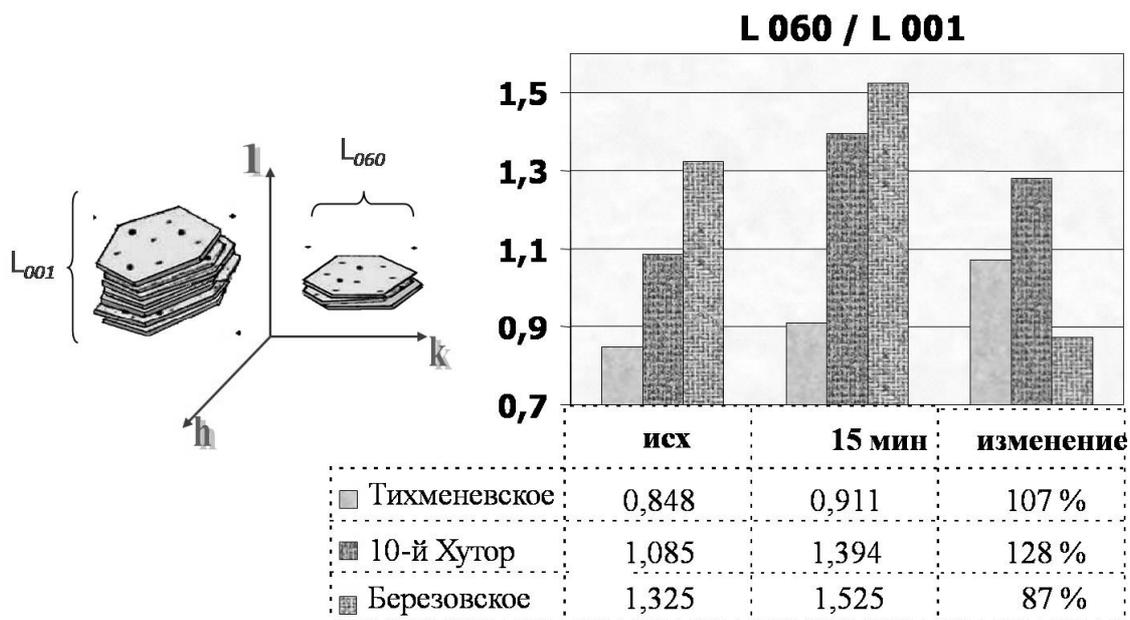


Рис.1. Расслаивание кристаллитов монтмориллонита в результате механохимической активации при переводе Са-формы в На требует существенно меньших энергетических затрат, чем разрушение самих пластинок в поперечном направлении

Выводы:

Отклонение от стехиометрического состава, дефектность слоев, характер чередования и формирования пакетов отражается на рентгенографических дифракционных спектрах.

Уменьшение размеров кристаллитов в зависимости от времени истирания происходит с разной степенью интенсивности для различных кристаллографических направлений.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ДИАГНОСТИКА СМЕКТИТОВ ПО СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Исламова Г.Г.^{1*}, Губайдуллина А.М.¹, Лыгина Т.З.¹, Шинкарев А.А.², Гиниятуллин К.Г.²

1 – Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, Казань, 2 – Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, * oai@geolnerud.net

Диагностика смектитов в осадочных породах и почвах основана на интерпретации данных рентгенографического фазового анализа по базальным отражениям от ориентированных препаратов до и после их соответствующих обработок. Для неупорядоченно смешанослойных образований используются программы подбора теоретических моделей, для которых теоретически рассчитанные дифракционные спектры приводятся в соответствие с зарегистрированными экспериментально от объектов с заданным составом межслоевых промежутков. При этом обычно не учитывают возможность изменения дифракционных картин в малоугловой области спектра за счет связывания органического вещества (ОВ) на поверхности глинистых частиц и в лабильных межслоевых промежутках в форме устойчивой к обработке H_2O_2 . Однако при наличии ОВ в лабильных промежутках фаз иллит-смектит степень соответствия между содержанием любых глинистых минералов и амплитудами их рефлексов не поддается строгой оценке. Применение процедур фитинга для подобных объектов лишается смысла, поскольку нельзя априорно задать толщину никаких лабильных пакетов, присутствующих в смешанослойных фазах.

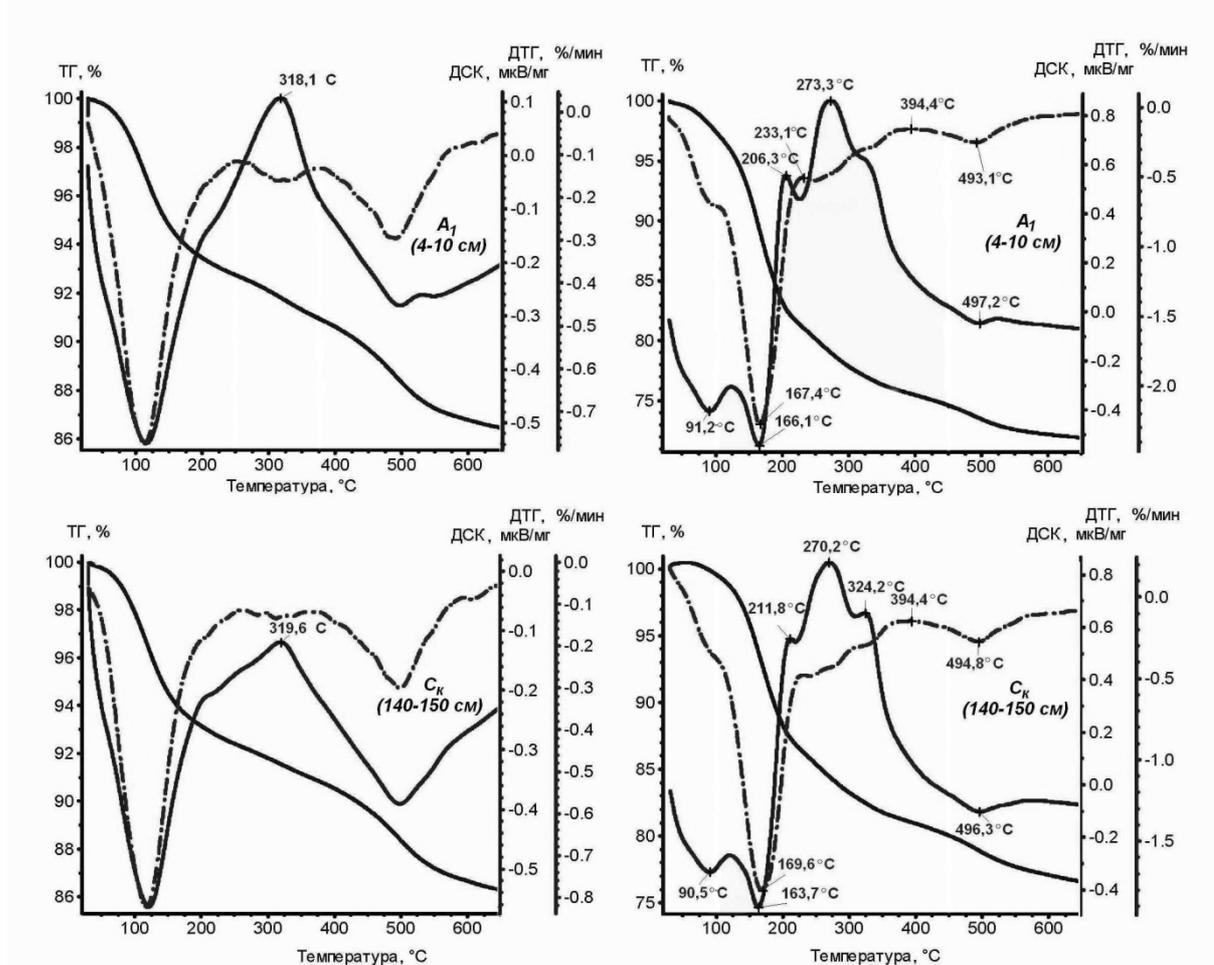


Рис. 1. Кривые ТГ, ДТГ и ДСК фракции <2,5 мкм, переведенной в Mg²⁺-форму, образцов целинного выщелоченного чернозема до (слева) и после (справа) насыщения этиленгликолем.

До недавнего времени в отечественной исследовательской практике эта проблема иногда отчасти решалась использованием для независимой количественной оценки смектитовых минералов метода адсорбционно-люминесцентного анализа (АЛА) (Гиниятуллин, 2010). Метод АЛА основан на способности смектитов адсорбировать люминесцентный краситель – родамин 7Ж, после полной диспергации и пептизации глинистых частиц цитратом Na (Эйриш, 1975). Принцип этого метода основан на специфике сорбции люминофора родамин 7Ж поверхностями 2:1 слоев смектита, в отличие от адсорбции на сколах или иных фрагментах структур силикатов. Его люминесценцию гасит только образование связи донорно-акцепторного типа с группами (ОН) октаэдрических сеток.

Однако недавно был предложен термогравиметрический метод определения концентрации лабильных межслоевых промежутков в образцах глинистых пород и почв, позволяющий проводить аппроксимацию содержания смектитов по измерению потери массы между 100 и 450 °С образцов насыщенных этиленгликолем и предварительно переведенных в Mg²⁺-форму (Nieto, 2008).

Для проверки возможностей метода в качестве объектов были использованы препараты фракции <2.5 мкм, выделенные после удаления карбонатов (1 моль/л CH₃COOH) и ОВ (30% H₂O₂) из профильных образцов литологически однородной лесостепной почвы. Ранее для этих образцов было показано, что обеднение дифракционных картин в малоугловой области сопряжено с изменением реальной структуры глинистых агрегатов обусловленным связыванием ОВ в устойчивую к окислительной деструкции форму и образованием органо-смектитовых наноконпозиций с неупорядоченной по кристаллографической оси c* структурой (Шинкарев, 2011).

Для всех исследованных профилей показана полная однотипность термического поведения образцов фракции <2.5 мкм в области между 100 и 450 °С после насыщения этиленгликолем (рис. 1). Общие закономерности профильного распределения содержания смектитовой компоненты полностью согласуются с ранее обнаруженными методом АЛА. И в том, и в другом случае условная величина содержания смектитов по профилю не меняется, показывая полную противоположность поведению рентгеновских спектров от ориентированных препаратов в малоугловой области. Таким образом, исследование термического поведения образцов после насыщения этиленгликолем может быть полезным инструментом, способствующим корректной интерпретации данных рентгенографического фазового анализа при исследовании сложных природных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-04-00522).

Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А.(мл.), Шинкарев А.А., Крибари Г.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Сучкова Г.Г. Связывание органического вещества в устойчивую к окислению форму при взаимодействии глинистых минералов с растительными остатками // Почвоведение. – 2010. – N 10. – С. 1249-1264.

Эйриш М.В., Бацко Р.С., Солдатова Н.С. Способ определения обменной емкости глин. А.С. СССР № 478245. – БИ. – 1975. – № 27.
Nieto F., Abad I., Azañón J.M. Smectite quantification in sediments and soils by thermogravimetric analyses // Appl. Clay Sci. – 2008. – V. 38. – P. 288-296.

Шинкарев (мл) А.А., Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З. Гиниятуллин К.Г. Шинкарев А.А., Крибари Г.А. Диагностика органической составляющей в глинистых породах // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 3. – С. 43-46.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ СЕМЕЙСТВА КАОЛИНИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Богатырев Б.А.*, Диков Ю.П.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, * box@igem.ru

С целью изучения химического состава поверхности и неглубоких (50, 100, 150Å) срезов разных по возрасту и генезису минералов семейства каолинита использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и применяемая в нашем случае его разновидность: электронная спектроскопия для химического анализа (Прибор: 5950В ESCA spectrometer фирмы HP - Hewlett Packard). Цель метода - получение фотоэлектронных спектров химических элементов, возбужденных рентгеновскими лучами высоких энергий. Она применяется для исследования химического состава поверхности материалов по фотоэлектронным спектрам, получаемым в результате их рентгеновского облучения. Химический состав определяется в слоях толщиной до 150Å.

Были изучены разные минералы семейства каолинита разного возраста. В тезисах доклада приведены результаты изучения химического состава поверхности и срезов с разной глубины (50, 100, 150 Å) первичного (латеритного) каолинита (К-88) кайнозойского возраста из штата Боливар, ресификационного каолинита раннекаменноугольного возраста (Бор-1/09) Боровичского района Новгородской области РФ. (таблица 1). Анализ приведенных в таблице данных показывает, что химический состав поверхности разных по генезису каолинитов резко отличается от химического состава каолинита. Содержания Al_2O_3 в них - 15 -18%, а SiO_2 - 17-20%, т.е. в 2-3 раза ниже, чем в чистом каолините. Таблица 1

Химический состав (в ат.%) поверхности и разной глубины срезов каолинита: К-88 – первичный каолинит Боливарского района, Бор-1/09 – каолинит Боровичского района

Элемент	C ₁	C ₂	C ₃	O	Na	Mg	Al	Si	K	Cr	Fe
К-88 пов	5,8	4,2	1,1	63,6	2,5	0,9	9,3	10,4	0,5		0,9
К-88 50Å	3,2	2,3	1,9	63,1	1,8	1,7	11,4	12,5	0,8		1,3
К-88150Å	3,2	2,3	1,9	63,1	1,8	1,7	11,4	12,5	0,8		1,3
Бор-1/09пов	2,1	1,9	0,8	71,5	1,8	1,5	9,4	9,4	0,4		1,1
Бор-1/09 50Å	2,4	2	1,4	65,4	2,2	1,3	12,4	11,1	0,5		1,3
Бор1/09150Å	1,7	1,9	1,1	64,5	2,4	0,9	12,1	13,6	0,6		1,1

Примечание: С1: C₁₂H₁₀ - бифенил, HCHO – формальдегид, C₆ H₄ O₂ - бензоквенон, С2: HC (OCH₃)₃ - триметоксиметиксиметан, C₆H₂(COOH)₄ – бензотетракарбосиловая кислота, С3: CH₂ C (O-)n - полигликоль, ОС(O) CH (CH₃)-]n - полилактит/

На тонкой (до 15 нм) поверхности каолинитов разных генетических типов и возраста, диккита и галлуазита установлены высокие содержания железа (5-10%), щелочных (Na₂O – 2-5%), K₂O 2-3%) и щелочно-земельных элементов (MgO-1-3%), более высокие содержания воды (40-50%) и углерода, связанного с органическими веществами – кислотами, спиртами, эфирными маслами, дифенилом и формальдегидом - 2-5% и проч.) В образце 1/09 отмечено высокое содержание хрома (5.52 вес.%), что, по-видимому, связано с более высоким содержанием последнего в материнских порода. Высокие содержания воды и кислорода в поверхностных слоях образцов всех каолинитовых минералов связано с более высоким содержанием в зоне выветривания пленочной воды, а высокие содержания углеводов и щелочных элементов, по-видимому, связаны с аномально высокой сорбционной способностью открытой поверхности каолинита. Различия в химических составах поверхности каолинита и разных его срезов отмечаются, но не очень существенные. Наиболее высокие они у каолинов современной тропической зоны (см. таблицу 1)

Примерный состав сорбированных поверхностью каолинов разных органических соединений. следующий: C₁₂H₁₀ - бифенил, HCHO – формальдегид, C₆ H₄ O₂ - бензоквенон, HC (OCH₃)₃ - триметоксиметиксиметан, C₆H₂(COOH)₄ – бензотетракарбосиловая кислота, CH₂ C (O-)n - полигликоль, ОС(O) CH (CH₃)-]n - полилактит.

ФАЗОВАЯ И СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ОРГАНОСМЕКТИТОВ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Шинкарев(мл.) А.А. *, Лыгина Т.З.

Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых, Казань, * oai@geolnerud.net

Среди широкого круга специалистов, изучающих осадочные толщи, существует единая точка зрения, что глинистые минералы, в первую очередь смектиты и продукты их модификации, будут признаны материалами 21-ого столетия (*Bergaya, 2006*). В индустриальном плане это связано с широкими перспективами применения наноразмерных композиционных материалов – органоглин и полимерных нанокомпозитов.

В пределах Центральной России имеются месторождения лишь вторичных бентонитов, отложенных в солоноватоводных или пресноводных бассейнах за счет продуктов деградации вторичных слюд при активном участии биокосных – имеющих биологическую природу явлений.

Глинистая компонента бентонитовых пород осадочного происхождения характеризуется низкой степенью кристаллического совершенства, чрезвычайно широким разнообразием элементного состава и структурных особенностей, как индивидуализированных минералов, так и смешанослойных фаз. Раскрытие именно этих особенностей крайне необходимо при решении прикладных задач. Стандартная диагностика смектитовой компоненты в глинистых породах основана на интерпретации данных рентгеновской дифракции базальных отражений до и после их соответствующих обработок. При этом обычно не учитывают возможность изменения дифракционных картин в малоугловой области спектра, обусловленные вариациями в толщине лабильных пакетов за счет связывания разных по размерам органических молекул и радикалов на поверхности глинистых частиц и в лабильных межслоевых промежутках.

Однако при оценке пригодности бентонитовых пород осадочного типа для получения нанокомпозиционных материалов к ним могут быть предъявлены очень жесткие требования, поэтому при разработке соответствующих методик и технологий необходимо будет учитывать возможное присутствие в них природных органосмектитовых наноразмерных структур по типу композитов.

Междисциплинарным коллективом исследователей Казанского университета и ЦНИИГеолнеруд, членом которого является автор комплексом современных методов изучения глинистых минералов, дополненных характеристикой жестко связанного органического вещества, показано формирование органосмектитовых наноструктур в осадочных отложениях и почвах (*Кринари и др., 2008; Шинкарев (мл.) и др., 2011*).

В рамках разработки технологии модификации бентонитов осадочного происхождения катионами четвертичных алкиламмониевых солей (ЧАС) показано, что наличие неупорядоченных смешанослойных образований из 2:1 слоев и присутствие в исходной породе неупорядоченных по кристаллографической оси c^* органосмектитовых композиций существенно отражается на спектрах рентгеновской дифракции базальных отражений в малоугловой области при связывании ЧАС.

Bergaya F. General introduction: clays, clay minerals, and clay science / F. Bergaya, G. Lagaly // Handbook of Clay Science. Vol. 1. Developments in Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd, 2006. – P. 1-18.

Кринари Г.А., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев (мл.) А.А., Ганина А.Р., Шинкарев А.А., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М. О возможности образования органо-смектитовых комплексов в природных условиях // Георесурсы. – 2008. – № 1(24) – С. 41-47.

Шинкарев (мл.) А.А., Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Гиниятуллин К.Г., Шинкарев А.А., Кринари Г.А. Диагностика органической составляющей в глинистых породах // Разведка и охрана недр. – 2011. – № 3. – С. 43-46.

СОВРЕМЕННОЕ РЕНТГЕНОВСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



Настольный рентгеновский дифрактометр D2 PHASER

- Качественный и количественный фазовый анализ
- Определение степени кристалличности
- Характеристики фазы (параметры ячейки, размер кристаллитов, микронапряжения)
- Определение кристаллических структур
- Широкий спектр прободержателей стандартного промышленного размера (\varnothing 51.5 мм) для различных задач

Рентгеновский дифрактометр D8 ADVANCE

- Качественный и количественный анализ кристаллических фаз
- Определение размеров кристаллитов
- Анализ фазовых переходов при изменении температуры, влажности и давления с использованием соответствующих камер
- Определение остаточных напряжений
- Быстрая съемка при помощи позиционно-чувствительного детектора
- Автоматический режим сбора данных и дальнейшая обработка результатов программным пакетом DIFFRAC^{plus}



Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр S8 TIGER



- Определение химического состава сырьевых материалов, огнеупоров
- Простая и быстрая прободготовка твердых и порошкообразных материалов
- Анализ элементов от бериллия до урана
- Диапазон измеряемых концентраций от долей ppm до 100%
- Воспроизводимость 0,05 % отн.
- Быстрый обзорный анализ и получение полуколичественных результатов без использования стандартных образцов
- Современное программное обеспечение SPECTRA^{plus}

xray@bruker.ru

www.bruker.ru

● ООО «Брукер»
119334 Москва,
Ленинский пр-т, 47
Тел. (495) 935-8081, 502-9006
Факс (495) 502-9007

Региональные представительства:

Санкт-Петербург: (812) 323-4609
Екатеринбург: (343) 257-8592
Казань: (987) 290-8189
Нижний Новгород: (831) 416-0660
Новосибирск: (383) 333 2241

С2. МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ. ГЕОЛОГИЯ, ГЕНЕЗИС И СИНТЕЗ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



ОСАДОЧНЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ И ИХ РОЛЬ В РАЗВИТИИ ЛИТОЛОГИЧЕСКОЙ НАУКИ

Холодов В.Н.

Геологический институт (ГИН РАН); rostislav@yandex.ru

Главной проблемой науки об осадочных породах и рудах (литологии) всегда являлась проблема закономерностей размещения и условий образования осадочных полезных ископаемых. Среди осадочных полезных ископаемых четко выделяются руды – породы, руды – минералы и руды – химические элементы. В связи с этим литологические исследования всегда сочетали в себе петрографо-фациальный, минералогический и геохимический подход, развивались на базе системного анализа.

По преобладающему вещественному составу среди осадочных полезных ископаемых принято различать металлические (бокситы, железные и марганцевые руды, сульфидные скопления меди, свинца и цинка, радиоактивные руды, руды редких и рассеянных элементов), неметаллические (фосфаты, карбонатные породы, глины, самородная сера, бораты, эвапориты и соли), а также каустобиолиты (нефть, газ, уголь, черные сланцы, торф).

В мировом промышленном балансе осадочные полезные ископаемые успешно конкурируют с магматогенными, метаморфогенными и гидротермальными месторождениями. Все каустобиолиты и неметаллические полезные ископаемые имеют осадочное происхождение значительная часть радиоактивных руд, руд редких и рассеянных элементов, бокситов и черных металлов формируются в ходе развития осадочного процесса.

Особое место среди ископаемых осадочного генезиса занимают глины. По подсчетам Ф. Кларка глины и глинистые сланцы слагают 80% стратисферы, по А. Холмсу – 70 %, по М. Хорку и Дж. Адамсу – 78 %; А.Б. Ронов включив с стратисферу осадки Мирового океана получил значение этой величины в 44, 6 %. Глины отличаются многообразным минеральным составом и разнообразными свойствами. Они применяются в керамике, как огнеупорный материал, как сорбент, в качестве наполнителей и для приготовления глинистого раствора. Разнообразные физико-химические свойства глин требуют глубокого минералогического исследования.

Следует подчеркнуть, что изучение закономерностей размещения и условий образования осадочных полезных ископаемых в истории литологии всегда было связано с решением крупных теоретических проблем. Так, например, изучение закономерностей размещения никелевых, марганцевых и железных руд в корах выветривания Южного Урала позволило И.И. Гинзбургу и его сотрудникам выделить латеритный, каолиновый, галлуаактовый, монтмориллонитовый гидрослюдистый типы кор выветривания, существенно углубить представление Б.Б. Полюнова о процессах выветривания и, по существу создать новую модель этого процесса.

Исследование закономерностей размещения фосфоритов, марганцевых и железных руд в сочетании с вулканогенно-осадочными образованиями позволило Н.С. Шатскому и Н.П. Хераскову разработать основы учения о формациях, построить формационные ряды и сделать попытку связать развитие геотектонических структур первого порядка с образованием ряда осадочных полезных ископаемых. В 40-60 годах изучение локализации современных и древних месторождений осадочных железных руд, а также бокситов и марганцевых скоплений позволило Н.М. Страхову создать учение о типах литогенеза и рассмотреть эволюцию этих явлений в истории Земли.

Разработка представлений о условиях образования и способах прогнозирования урановых и урано-редкометалльных месторождений в 60-70-ые годы, выполненная с участием сотрудников ИГЭМ АН СССР, ВИМСа и ИМГРЭ, позволила существенно продвинуть учение о вторичных, эпигенетических процессах завершающих осадочный цикл и обосновать новые представления о инфильтрационных, элизионных и эксфильтрационных системах стратисферы.

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КАОЛИНИТА КАК ОТРАЖЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ ЛИТОГЕНЕЗА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

**Бортников Н.С.¹, Новиков В.М.^{1*}, Савко А.Д.², Жегалло Е.А.³, Крайнов А.В.²,
Бушуева Е.Б.⁴, Дмитриев Д.А.²**

1 - Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), 2 - Воронежский государственный университет (ВГУ), 3 Палеонтологический институт (ПИН РАН), 4 Московский государственный университет (МГУ), *novikov@igem.ru

Морфологические, кристаллохимические и технологические свойства минералов глинистых пород в процессе их формирования существенно меняются. В предлагаемой работе представлены результаты изучения эволюции структурно-морфологических особенностей каолинита разновозрастных глинистых пород, претерпевших различные стадии литогенеза из ряда объектов Воронежской антеклизы (ВА). Изучена взаимосвязь изотопа кислорода с процессами переотложения и диагенеза каолиновых пород ВА. Проведен сравнительный анализ поведения структурно-морфологических свойств каолинита в природных условиях и при ступенчатом механическом истирании минерала.

Формирование каолинит содержащих пород ВА связано с позднедевонским и раннемеловым этапами геологического развития региона. Протоисточником каолинита послужила девонская кора выветривания (КВ) гранитоидных пород кристаллического фундамента антеклизы. В результате денудации элювиального покрова на юго-востоке ВА образовались озерные фации глинистых пород с залежами вторичных каолинов мамонской толщи мощностью до 250 м. В раннем мелу рассматриваемая территория представляла возвышенную денудационную равнину, сменяющуюся в северном направлении аллювиальной, лагунно-дельтовой и мелководно-морской равнинами. Месторождения каолинитовых глин формировались в различных фациальных обстановках. К озерно-болотной фации приурочено Латненское месторождение огнеупорных глин, к фации опресненной лагуны - Лукошкинское и Малоархангельское месторождения тугоплавких глин. Основным источником сноса являлись каолины мамонской толщи, граничащие на юге с аптскими отложениями. Максимальная дальность переноса составляла более 300 км.

Как и следовало ожидать, морфологические и структурные особенности каолинитов в рассматриваемом ряду оказались различными. В морфологическом отношении наиболее совершенными оказались каолиниты КВ. Формирование мамонской толщи происходило в результате механического воздействия на первичные каолины и сопровождалось, главным образом, нарушением целостности слагающих их индивидов. Согласно СЭМ каолиниты в обоих случаях представлены преимущественно вермикулярными и, в меньшей степени, пластинчатыми кристаллами размером в первые десятки мкм. В глинах Латненского месторождения основная масса терригенного каолинита претерпела разрушение и растворение. В результате преобразования дисперсного материала при активном участии органического вещества возникал диагенетический каолинит. Каолиниты глин Лукошкинского и Малоархангельского месторождений представлены в основном терригенными разностями, претерпевшими значительное механическое разрушение и истирание в процессе переноса.

Эволюция структуры каолинита в рассматриваемом генетическом ряду на рентгенограммах фиксируется сокращением количества и ухудшением разрешения свойственных минералу рефлексов. Согласно ОКР (области когерентного рассеяния) уменьшаются толщина кристаллов минерала: 19,5→19,4→18→12,3 нм. На кривых ДТА наблюдается сдвиг основного эндотермического эффекта в сторону более низких температур: 584→583→572→561С⁰. Одновременно наблюдается изменение индекса формы (асимметрии) термического эффекта и уменьшение его значения. На ИК спектрах принципиальные отличия отмечаются в области валентных колебаний гидроксильных групп. По мере удаления продуктов выветривания от источника сноса в спектре хорошо разрешенных полос 3695, 3670, 3652 и 3620 см⁻¹ происходит слияние двух промежуточных компонент (3670 и 3652 см⁻¹) в одну широкую диффузную полосу. В спектрах ЭПР типичные для каолинита триплеты в области $g \approx 4,3$ преобразуются в один сигнал. Приведенные данные свидетельствуют о последовательном ухудшении совершенства структуры минерала в рассматриваемом ряду. Изучение поведения $\delta^{18}\text{O}$ в профиле каолиновой КВ и

связанных с ней месторождениях глин ВА показало, что в КВ величина изотопа кислорода незначительно варьируют в пределах 13.0 -15.1 ‰. Это указывает на достижение стационарного равновесия между поровыми растворами и элювиальным каолином. Закономерное разупорядочение структуры каолинита в генетическом ряду глинистых пород ВА, претерпевших различные стадии литогенеза: каолины КВ → пролювиально-делювиальные и озерные вторичные каолины → озерно-болотные огнеупорные → лагунно-дельтовые тугоплавкие глины сопровождается последовательным возрастанием величин $\delta^{18}\text{O}$ и их дисперсией достигающей 14.7 – 19.8 ‰ в тугоплавких глинах. Средняя величина $\delta^{18}\text{O}$, характеризующая исходный материал КВ является для всех рассмотренных объектов нижним пределом. Высокая дисперсия $\delta^{18}\text{O}$ указывает на отсутствие изотопного равновесия в процессе транспорта минералов, и на то, что условия отложения и диагенеза глинистых осадков принципиально отличались от условий формирования КВ. Полученные результаты позволяют полагать, что изотопно-кислородная геохимия продуктов денудации древних КВ может играть индикаторную роль при изучении различных стадий литогенеза глинистых пород.

С целью выяснения причин и механизма разупорядочения структуры каолинита в процессе природной транспортировки изучены продукты ступенчатого истирания совершенного каолинита. Согласно методам ДТА, ИКС, ЭПР и дифрактометрии эволюция структуры каолинита в результате проведенного опыта, близка ее изменению в природной обстановке. На кривых нагревания снижаются температура и значение асимметрии основного эндотермического эффекта, появляется широкий эндозэффект с максимумом при 180 С⁰. На ИК спектрах изменения наблюдаются в первую очередь в интервале 900 -1200 см⁻¹ и сводятся к постепенному уширению и далее слиянию свойственных ему полос, с постепенным приобретением контуров, характерных для аморфной фазы. Одновременно появляется и увеличивается широкая диффузная полоса с максимумом около 3400 см⁻¹ (молекулярная вода). В области колебаний гидроксильных групп меняется соотношение и число компонент с сохранением двух полос при 3620 и 3695 см⁻¹. На спектрах ЭПР по мере истирания образца ионы Fe³⁺ с боковой поверхности кристаллитов удаляются. Часть из них оказывается в структурных позициях внутри кристаллитов, а другая – образует новые магнитные фазы. Далее эти фазы укрупняются и объединяются, и спектр приобретает облик свойственный несовершенному природному каолиниту. Согласно рентгеновским данным измельчение каолинита в вибромельнице приводит к его частичной аморфизации, что проявляется на дифрактограммах исчезновением большинства рефлексов минерала и диффузным характером оставшихся базальных отражений.

Из приведенного материала следует, что одним из основных факторов изменения структурно-морфологических свойств каолинита в природной обстановке является измельчение кристаллитов глинистого минерала в процессе его переотложения. В озерно-болотных условиях «проточного диагенеза» могут формироваться новообразования каолинита.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант 10-05-00547а)

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЛЛИТИЗАЦИИ ПАЛЫГОРСКИТОВ НА ПРИМЕРЕ БОРЩЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Васильев А.Л.^{1,2}; Копылов А.В.³; Наседкин В.В.^{4*}

1- НИЦ Курчатовский институт, 2- Учреждение Российской академии наук Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 3 – ОАО «Лафарж Цемент», Москва, 4- Учреждение Российской академии наук Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии, Москва, * nasdi@mail.ru

Для исследования были взяты палыгорскитовые глины Борщевского месторождения. Борщевское месторождение находится в Ферзиковском районе Калужской области. Впервые было разведано в 1980 г. На основании лицензии 2007 г. компания «Лафарж Цемент» провела дополнительные геолого-разведочные работы. Месторождение является комплексным. Нижняя часть разреза представлена нижнекарбонными известняками, пригодными для производства цемента. Месторождение палыгорскитовых глин приурочено к стешовскому (C_{1st}) горизонту глинистых пород, венчающему в этом районе разрез нижнего карбона и согласно залегающему на известняках тарусского горизонта. Общая мощность глинистых пород в среднем составляет порядка 20 м. В составе глинистой толщи выделяется 4 слоя. Первый, верхний слой, представлен палыгорскитовыми глинами. Палыгорскиты в этих глинах ассоциируются с смектитами. Содержание палыгорскитов в общей глинистой массе варьирует от 20 до 60%, в среднем 25-30%. Наиболее высокие содержания палыгорскита приурочены к прослоям и линзам доломитизированных известняков и мергелей. Нами установлено присутствие в смектит-палыгорскитовой породе двух главных минеральных ассоциаций: (А)- Пал₁+Са,Мg - См и (Б)- См-Ил+Пал₂-Ил, где Пал-палыгорскит, Ил-иллит, См- смектит. Минералы ассоциации (А) Пал₁+Са,Мg – См образуют слои темно-серой окраски, в то время как минералы ассоциации (В) концентрируются в слоях бежевой окраски. Вниз по разрезу количество слоев бежевой окраски возрастает. Исследования кристаллической структуры отдельных частиц Пал₁ были проведены в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Теспаі G₂ 30 (FEL, США). Оказалось, что палыгорскиты ассоциации (А) имеют вид игольчатых кристаллов до 1 мкм в длину и 0.02-0.03 мкм в ширину. На изображениях частиц Пал₁, полученных с большим увеличением видно, что концы частиц характеризуются округлой формой, а равномерный контраст вдоль всей длины частиц указывает на равномерную толщину. Для октаэдрической ленты кристаллов количества катионов соответствуют отношению Mg>Al>Fe. Характерное межплоскостное расстояние $c=1.1$ нм (Рис. 1). Смектиты этой ассоциации характеризуются поперечными размерами до 1 мкм и толщиной в несколько монослоев. Характерный размер межплоскостного расстояния в смектите 1 нм (Рис. 1). Смектиты этой ассоциации характеризуются

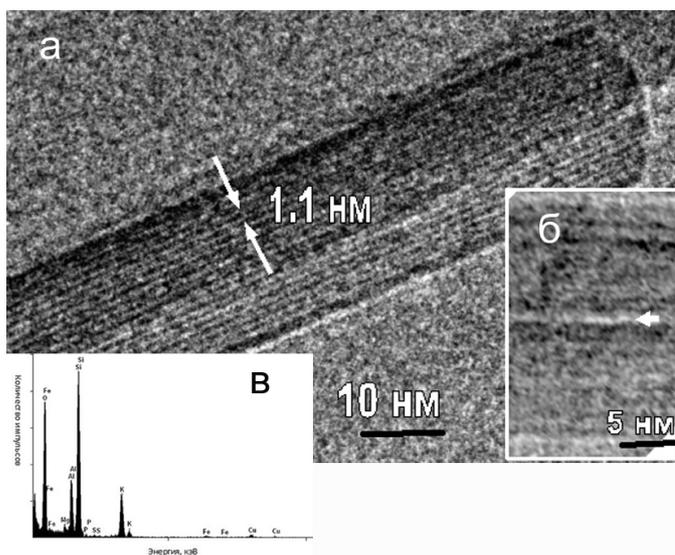


Рис. 1: а-б. Светлопольное ПЭМ изображение частиц палыгорскита и смектита в ассоциации (Б), в- спектр РЭДМ, полученный от частиц палыгорскита ассоциации Б.

поперечными размерами до 1 мкм и толщиной в несколько монослоев.

Смектиты ассоциации А относятся к Са, Mg разновидности с низким содержанием K_2O , не превышающим 1 весового %. Данные ПЭМ показали, что в ассоциации (В) присутствуют палыгорскиты несколько иного типа. Морфология кристаллов Пал₂ отличается от Пал₁: Длина игольчатых кристаллов Пал₂ значительно превышает 1 мкм. Точное определение длины частиц затруднено из-за возможных повреждений, возникающих в процессе приготовления образцов для ПЭМ, и малого количества одиночных частиц. Поперечный размер частиц Пал₂ 10-30 нм, что также отличает их от Пал₁.

Томографические исследования отдельных частиц Пал₂ в ПЭМ KRIOS (FEL, США) с охлаждением держателя образца жидким азотом, продемонстрировали, что они имеют толщину, не превышающую нескольких монослоев. Исследования отдельных частиц с разрешением на уровне кристаллической решетки также показывают характерную для палыгорскита периодичность $c=1.1$ нм, но при этом в частицах наблюдались дефекты упаковки, которые можно ассоциировать со слоями иллита (Рис. 1б). Аналогичные дефекты наблюдались нами и ранее в ряде работ (Наседкин и др., 2009; Vasiliev et al., 2009). Спектр рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора (РЭДМА), полученный от этих частиц, указывает на повышенное содержание К в этой ассоциации (Рис. 1в), что связано с иллитовой составляющей в палыгорските и смектите. Для иллит-содержащих разновидностей палыгорскита характерны следующие особенности химического состава: $Mg > Al > K > Fe$. Используя методику, предложенную ранее В.В. Дритцем и Б.А. Сахаровым (Дритц, Сахаров, 1976), а также данные о содержании К₂О по РМА, содержание иллитового компонента может быть оценено в 20-30%. При иллитизации смектита и палыгорскита образуется осадок кремнезема выпадающий в виде чешуек и гранных кристалликов. Образование минералов ассоциации (В): См-Ил+Пал₂-Ил. авторы связывают с процессами, протекающими в осадке в стадию эпигенеза.

Наседкин В.В., Боева Н.М., Гарбузова И.А., Ковальчук М.В., Васильев А.Л. (2009). Кристаллохимические исследования нескольких образцов палыгорскита различного генезиса. Кристаллография, т.54, №5, с.930-047.

Vasiliev A.L., Masedkin V.V., Boeva N.M. (2009) The mineralogical characterization of palygorskite and sepiolite samples having different genesis. Theses of reports of the International conference "Clays, clay minerals and layered materials – CMLM2009". 21-25 september. Zvenigorod. 52-53.

Дритц В.А., Сахаров Б.А. (1976). Рентгеновский анализ смешанослойных глинистых минералов. Наука, Москва. 256 стр.

УТОЧНЕНИЕ ГЕНЕЗИСА ПАЛЫГОРСКИТА В ОТЛОЖЕНИЯХ СТЕШЕВСКОГО ВРЕМЕНИ СЕРПУХОВСКОГО ЯРУСА НИЖНЕГО КАРБОНА В РАЙОНЕ МОСКОВСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

Крупская В.В.^{1*}, Закусин С.В.^{1,2}, Мацкова Н.В.², Чернов М.С.²

1 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), 2 – Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, * vi_kru@bk.ru

Палыгорскиты представляют собой глинистые слоисто-ленточные минералы, обогащенные Mg и Al, отличающиеся удлинённой морфологией частиц. Особенностью строения палыгорскитов являются сдвоенные кремнекислородные цепочки амфиболового типа, цеолитные каналы и присутствие воды трех типов: адсорбированной на поверхности частиц, находящейся в цеолитных каналах, связанной с электроотрицательной поверхностью оснований тетраэдров и молекулы кристаллизационной воды, связанные с октаэдрическими катионами по боковым стенкам каналов (Годовиков, 1983). Особенности такого строения обуславливают применение глин в широких областях промышленности от буровых солевых растворов, до молекулярных сит, средств очистки от органических загрязнений и катализаторов (Jones, et al., 1988).

Представляемая работа основана на сравнительной характеристике палыгорскитовых и бентонит-палыгорскитовых глин каменноугольного возраста. Материал для исследования был отобран в районе месторождений Дашковское (г. Серпухов, Московская область) и Борщевское (Калужская область). Участки работ располагаются на расстоянии около 70 км друг от друга и относятся к стешевскому времени серпуховского яруса нижнего карбона (Апродов, Апродова, 1963). Основной целью работы являлось детальное изучение глин и восстановление условий образования палыгорскита указанного временного интервала.

Для достижения поставленной цели был выбран комплекс методов, который подходит наилучшим образом для изучения палыгорскитовых и смектитовых глин: выделение глинистой фракции <2 мкм, рентгенодифрактометрический анализ валовых образцов и глинистой фракции, инфракрасная спектроскопия в средней и ближней области, термический анализ, сканирующая электронная микроскопия.

Отложения в районе Дашковского месторождения характеризуются чередованием 4-х литологических разностей (снизу-вверх): 1 – палыгорскит-монтмориллонитовые глины, 2 – доломиты, 3 – палыгорскитовые глины с тонкими прослоями доломитов, 4 – смешанные глины с иллитом и кварцем. Содержание палыгорскита варьирует от 30 до 90 %. Использование метода инфракрасной спектроскопии в ближней области оказывается особенно полезным для структур с присутствием цеолитных каналов. Сжатие структуры палыгорскита вследствие моделирования прогрева образца до 100 °С позволяет отчетливо разделять полосы колебания палыгорскита от других минералов (Chryssikos et al., 2009). В результате, нам удалось изучить особенности изоморфных замещений палыгорскитов Дашковского и Борщевского месторождений и выявить различия в их структуре. Палыгорскиты Дашковского месторождения отличаются постоянством изоморфных замещений и могут быть охарактеризованы как диоктаэдрические Al-разности с небольшой примесью Fe в октаэдрических позициях. Палыгорскит и монтмориллонит образуют микроагрегаты, которые в свою очередь слагают микрослои, хорошо заметные под электронным микроскопом. Палыгорскиты представлены в виде тонких длинных волокон с диаметром порядка 50 нм, которые в отдельных случаях отслаиваются от крупных монтмориллонитовых агрегатов.

Глины в районе Борщевского месторождения отличаются смешанным составом, присутствием кроме палыгорскита и монтмориллонита кальцита, доломита, кварца и полевых шпатов, а также иллита и каолинита. Распределение гранулометрических фракций отражает потоковый генезис этих отложений. В отличие от вышеописанных, палыгорскиты здесь характеризуются большими изоморфными замещениями Fe в октаэдрических позициях. Анализ содержания железа и сопоставление данных с опубликованными данными позволяет утверждать, что палыгорскиты в районе Борщевского месторождения представляют собой механическую смесь диоктаэдрических Al- и Fe-разностей. Находки

специфических фрамбоидных скоплений пирита свидетельствуют об активной бактериальной деятельности в эпоху седименто- или, что вероятнее, во время диагенеза.

Сопоставление результатов детального изучения строения глин стешевского горизонта на примере двух вскрытых и описанных в литературе разрезах позволяет сделать выводы о особенностях генезиса палыгорскита и палеогеографических позициях бассейнов седиментации и областей сноса. Так, Al-палыгорскиты в районе Дашковского месторождения образовались in-situ в условиях лагунного бассейна за счет хемогенного синтеза из пересыщенных растворов в периоды аридизации климата. Палыгорскиты в районе Дашковского месторождения имеют терригенный генезис. Часть материала (Al-палыгорскиты) была образована в условиях аналогичного вышеописанном лагунному бассейну, другая часть материала (Fe-палыгорскиты) формировалась в приконтинентальных, вероятно, почвенных условиях к югу от места взятия образцов. И Al- и Fe-разности были перенесены палеорекой в бассейн седиментации в район Борщевского месторождения, где затем накопились и сформировали промышленную залежь. Дополнительным источником Al-палыгорскита можно считать трансформационные преобразования Al-монтмориллонитов в ходе катагенеза. О возможности подобных трансформаций указывалось многими авторами (Moll, 2001).

Авторы выражают свою глубокую признательность коллегам из Института физической и теоретической химии Греческого национального фонда докторам Д. Крисиосу и В. Гионису за помощь и содействие в получении и интерпретации данных инфракрасной спектроскопии. Работы частично были профинансированы РФФИ (№09-05-00302-а, 10-05-01034-а), а также Национальным Греческим научно-исследовательским фондом. Авторы благодарны компании ЗАО «Керамзит» за содействие в получении каменного материала.

Апродов В.А., Апродова А.А. Движения земной коры и геологическое прошлое Подмосковья. М.: Изд-во МГУ, 1963. 367 с.

Годовиков А.А. Минералогия. Москва: Недра, 1983, 647 с.

Chryssikos G. D., Gionis V., Kacandes G. H., Stathopoulou E. T., Suárez M., García-Romero E. and Sánchez Del Río M. Octahedral cation distribution in palygorskite. *American Mineralogist*, 2009, V. 94, No 1; p. 200-203; DOI: 10.2138/am.2009.3063

Jones B. F. and Galan E. Sepiolite and palygorskite // In S.W. Baily, Ed., *Hidrous Phyllosilicates*. In book: *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia, 1988, Vol. 19, pp. 631-674.

Moll W.F., Jr. Baseline studies of the clay minerals society source clays: geological origin/ *Clays and Clay Minerals*, 2001, Vol. 49, No. 5, pp. 374–380

ИЗОТОПНАЯ СИСТЕМАТИКА РАЗНОРАЗМЕРНОГО ГЛИНИСТОГО МАТЕРИАЛА: АРГИЛЛИТЫ ТОЛПАРОВСКОЙ СВИТЫ ВЕНДА ЮЖНОГО УРАЛА

Зайцева Т.С.*, Горохов И.М., Турченко Т.Л., Мельников Н.Н., Константинова Г.В.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, * z-t-s@mail.ru

Докембрийские аргиллиты часто содержат смесь некогенетичных иллитовых минералов, имеющих различные кристаллохимические и изотопные характеристики. Конечные члены этих смесей характеризуют минералы, сформировавшиеся на различных стадиях литогенеза.

Проведено рентгеноструктурное, Rb-Sr и Sm-Nd исследование разноразмерных глинистых субфракций (СФ) аргиллитов толпаровской свиты, слагающей нижние горизонты вендской ашинской серии на западном склоне Южного Урала. Выделенные при помощи центрифугирования и ультрафильтрации глинистые СФ (1-2, 0.6-1, 0.3-0.6, 0.2-0.3, 0.1-0.2 и <0.1 мкм) аргиллитов состоят из иллита с небольшой примесью хлорита (<5%). Иллит во всех СФ представлен политипом 1M_d. Величина индекса кристалличности иллита характерна для низкотемпературных иллитов, сформированных в зоне диагенеза, и возрастает от 0.70 до 0.82° с уменьшением размера частиц. Выделенные СФ обрабатывались 1N HCl, и триплеты: необработанная субфракция - кислотная вытяжка - остаток от выщелачивания изучались Rb-Sr и Sm-Nd методами. По мере уменьшения размеров частиц в СФ доля Rb, переходящего в кислотную вытяжку, растёт от 0.7 до 1.2%, доля Sr - от 4.* до 12.*%, доли Sm и Nd - от 8.1 до 20.6% и от 3.5 до 10.6% соответственно.

По характеру вариаций содержаний элементов и изотопных отношений в зависимости от размера глинистых частиц силикатные остатки от выщелачивания четко разделяются на две группы. В одной из них - «мелкозернистой» (0.3-0.6, 0.2-0.3, 0.1-0.2 и <0.1 мкм СФ) наблюдается плавное уменьшение концентраций с уменьшением величины глинистых частиц: Sr - от 196 до 87 мкг/г, Rb - от 260 до 223 мкг/г, Sm - от 15.8 до 7.3 мкг/г и Nd - от 98.4 до 42.9 мкг/г. Изотопные отношения в этой группе также плавно меняются с изменением размера частиц, но здесь используемые обычно в геохронологии величины, напротив, растут от 0.3-0.6 мкм СФ к <0.1 мкм СФ: $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - от 3.69 до 7.48, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - от 0.75595 до 0.77646, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - от 0.097 до 0.103 и $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ от 0.51169 до 0.51187. В другой группе - «крупнозернистой» (1-2 и 0.6-1 мкм СФ) такие тенденции не прослеживаются. В координатах $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и $1/\text{Sr}$ - $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, равно как и в координатах $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $1/\text{Nd}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, расположение точек остатков от выщелачивания четырёх СФ мелкозернистой группы (0.3-0.6, 0.2-0.3, 0.1-0.2 и <0.1 мкм) близко к линейному. Все эти зависимости вместе с рентгеновскими данными означают, что силикатная составляющая четырёх мелкозернистых СФ (0.3-0.6, 0.2-0.3, 0.1-0.2 и <0.1 мкм) образована смесью двух низкотемпературных генераций иллита с различающимися концентрациями радиоактивных и радиогенных элементов, а также изотопными отношениями. Конечные члены этой смеси (в данном случае СФ 0.3-0.6 и <0.1 мкм) наиболее близко характеризуют каждую из двух аутигенных генераций иллита. Что касается крупнозернистых СФ (1-2 и 0.6-1 мкм), то их силикатные составляющие остаются вне соотношений смешивания, и, таким образом, генетическая связь этого (вероятно, детритового) иллита с глинистым веществом СФ с меньшим размером частиц на элементном и изотопном уровнях не устанавливается. Массив же данных для глинистого материала мелкозернистых СФ прекрасно иллюстрирует систематику двухкомпонентного смешивания.

Изохронные Rb-Sr возрасты конечных членов смеси мелкозернистой группы по триплетам (необработанная субфракция - кислотная вытяжка - остаток от выщелачивания) составляют 593 ± 15 млн. лет (СФ 0.3-0.6 мкм) и 481 ± 9 млн.лет (СФ <0.1 мкм). Первое значение соответствует возрасту аутигенного иллита первой генерации и, по-видимому, отражает время диагенеза толпаровских осадков, второе отвечает возрасту аутигенного иллита второй генерации, образованного в ходе более позднего постдиагенетического события.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 4 «Природные изотопные системы: методы исследования, закономерности поведения, применение к изучению источников, условий и времени протекания геологических процессов» и при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-05-00877).

ТУГОПЛАВКИЕ ГЛИНЫ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Дмитриев Д.А. *, Савко А.Д.

Воронежский государственный университет, Воронеж, * dmitgeol@yandex.ru

На территории Воронежской антеклизы месторождения и проявления тугоплавких глин приурочены к четырем стратиграфическим уровням – аптскому, эоценовому, олигоцен-миоценовому и миоценовому.

К тугоплавким относятся глинистые породы с температурой спекания от 1350 до 1580⁰С. Тугоплавкие глины, как правило, характеризуются полиминеральным составом (гидрослюда, каолинит, монтмориллонит) с преобладанием каолинита. При резком доминировании каолинита, вплоть до его мономинерального состава породы переходят в ранг огнеупорных и характеризуются высокими температурами плавления (более 1580⁰С). Глины этого типа пользуются широким спросом в керамической промышленности и являются ценным минеральным сырьем.

Присутствие каолинита определяет физико-химические свойства глины и указывает на их генезис.

Аптские верхнемеловые отложения, содержащие месторождения и проявления огнеупорных и тугоплавких глин протягиваются полосой шириной 100 - 150 км от Малоархангельского района Орловской области через Липецкую, северные части Курской и Воронежской областей. Аптские отложения Воронежской антеклизы представлены сложным набором пород, формировавшихся в различных фациальных обстановках (Савко, 1990; Хожанинов, 1979). Минеральный состав глин существенно каолинитовый, с примесью гидрослюда и монтмориллонита. Тугоплавкие и огнеупорные глины приурочены к средней части разреза аптского яруса, в нижней части преобладают разнозернистые кварцевые пески, а в верхней мелко-среднезернистые пески и алевриты (Савко и др., 2000).

Эоценовые отложения (киевская свита) содержащие проявления тугоплавких глин, приурочены к юго-восточной части Воронежской антеклизы в пределах Белгородской области. Именно к этим отложениям приурочено Сергиевское месторождение. Здесь развиты прибрежно-морские киевские глины, слагающие водораздельные части рельефа, гидрослюдисто-каолинит-монтмориллонитового состава.

Оligocen-миоценовые образования (полтавская серия), среди песков содержат прослой прибрежно-морских монтмориллонит-гидрослюдисто-каолининовых глин мощностью до 7 метров. Глины тугоплавкие, залегают на глубинах от 0,5 до 15 м. Они развиты в южных частях Воронежской и Белгородской областей, где имеются их проявления. К отложениям этого стратиграфического подразделения относится рамовское месторождение (Савко и др., 2002).

Неогеновые отложения развиты в эрозионных палеодолинах миоценового возраста и представлены аллювиальными песками с прослоями полиминеральных глин, обладающих тугоплавкими свойствами. Такие глины встречаются в Воронежской и Белгородской областях. В глинах этого типа оптимально сочетается минеральный состав, представленный каолинитом и монтмориллонитом, обеспечивающий хорошие керамические свойства – тугоплавкость и значительный интервал спекания.

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

Савко А.Д., Михин В.П. Литология аптских отложений междуречья Дон-Ведуга-Девича // Вестник Воронежского ун-та. Серия геологическая. 2000. № 9. - С. 56-66.

Савко А.Д., Михин В.П., Концевой М.И. Особенности минералогического состава керамических глин месторождения "Россошанское" (Воронежская область) // Геол. вестн. Центральных районов России. – М., 2002. – № 1(18). – С. 27-32.

Хожанинов Н.П. Фации аптской дельты Воронежской антеклизы // Литология терригенных толщ фанерозоя Воронежской антеклизы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1979. - С. 3-26.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ ВО ФРАКЦИЯХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ Р. АМУР

**Харитонов Г.В.^{1*}, Сиротский С.Е.¹, Чижикова Н.П.², Коновалова Н.С.³,
Манучаров А.С.⁴, Уткина Е.В.¹**

1 – Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, 2 – Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, Москва, 3 – Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, 4 – МГУ, факультет почвоведения, Москва, * gkharitonova@mail.ru

Донные отложения (ДО) поверхностных водотоков являются важным источником информации о геохимических и экологических условиях всего бассейна. ДО отложения и главным образом их пелитовая фракция играют большую роль в накоплении ряда макро- и микроэлементов и регуляции состава речных вод. Задачей настоящей работы явилось исследование состава ДО р. Амур от устья р. Сунгари до Амурского лимана.

Работы проводились на равнинной части бассейна среднего и нижнего Амура. Объектом изучения явились ДО, их тонкодисперсные компоненты и речные взвеси. Отбор проб ДО проводился в зонах седиментации тонкодисперсного материала. Пробы воды в Амуре отбирались ежегодно с 1997 г. по 2007 г. Объектами биогеохимического опробования послужили сестон, перифитон, макрофиты и ихтиофауна р. Амур.

Илистые подфракции дробной пептизации ДО – воднопептизируемый (ВПИ) и агрегированный (АИ) илы – выделены по методу Горбунова (Чижикова, 2004). Валовой состав образцов ДО и их фракций определяли рентген-флюоресцентным энергодисперсионным методом (РФА). Анализ состава компонентов системы “вода – донные отложения – водоросли – макрофиты – ихтиофауна” был проведен эмиссионно-спектральным методом (ЭСА). Электронно-микроскопические исследования проведены на растровом электронном микроскопе “EVO 40 HV” (Карл Цейс, Германия).

Содержание ила в ДО увеличивается вниз по продольному профилю реки с 14 до 26%. Скачок содержания ила в ДО Амурской протоки (31 %) связан с приустьевым эффектом крупного притока Амура (р. Уссури), для которого в последнее время отмечается увеличение отложения наносов. Фракционный анализ содержания илов свидетельствует о симбатном характере накопления ВПИ и АИ в ДО. Количество ВПИ возрастает с 2% в протоке Луговая до 8–10% в низовьях реки, содержание АИ увеличивается с 12% до 16–17%.

Количество ила в ДО соответствует его содержанию в почвах Среднеамурской низменности. Средняя величина степени агрегированности ила ДО существенно ниже, чем для почв (2.1 и 8.4 соответственно). По степени агрегированности ила ДО приближаются к почвообразующим породам низменности.

Валовой анализ фракций ДО позволяет выявить некоторые особенности распределения элементов по фракциям. Во-первых, отмечаются высокие валовые содержания железа и марганца в тонкодисперсной части ДО по сравнению с ДО в целом. Так, средние содержания Fe_2O_3 в ВПИ и АИ составили 11.8 и 14.9%, в ДО в целом эти показатели значительно ниже (4.9 %). Во-вторых, в тонкодисперсных фракциях по сравнению с ДО в целом содержится существенно больше Cu и Zn. Средние содержания Zn в ВПИ и АИ составили 146 и 180 мг/кг, в ДО – 90 мг/кг, средние содержания Cu – 41, 40 и 27 мг/кг соответственно.

В воде и ДО содержания большинства элементов находятся в пределах 1.5-кратных изменений средних (кларковых) содержаний элементов (Livingston, 1963; Виноградов, 1962). Содержание марганца и железа в воде может превышать кларковые содержания в зависимости от фазы гидрологического режима р. Амур и водности года исследований. Содержание микроэлементов закономерно уменьшается в ряду “водоросли (сестон, перифитон) > макрофиты > ихтиофауна”.

Анализ образцов ДО методами РЭМ свидетельствует о большом количестве в их составе диатомовых водорослей семейства *Stephanodiscus*, присутствуют также представители семейств *Synedra*, *Fragilaria*, *Eunotia* и *Diatoma*. В тонкодисперсных фракциях (ВПИ и АИ) также преобладает *Stephanodiscus*. Представители основных семейств диатомовых водорослей бассейна Амура

Stephanodiscus и *Synedra* были обнаружены и во взвесах Амура и Сунгари. В составе остатка от отмучивания диагностируются кварц и полевые шпаты. Диатомовые водоросли практически отсутствуют. Аккумуляция в сестоне Mn, Fe, Cu и Zn позволяет предположить, что накопление Mn, Fe, Cu и Zn в тонкодисперсных фракциях ДО может происходить за счет их биологического накопления диатомовыми водорослями (один из возможных механизмов). Использование рентгенфлюоресцентной микротомографии с высоким разрешением (400 нм) позволило показать (трехмерная карта распределения) и доказать участие именно Mn, Fe, Cu и Zn в составе “живой” клетки диатомей (*De Jonge et al., 2010*).

Таким образом, исследования донных отложений р. Амур показали, что содержание в них макро- и микроэлементов не превышают средних содержаний в осадочных породах. В тонкодисперсных фракциях содержание Fe, Mn, Cu и Zn более чем в два раза выше по сравнению с донными отложениями в целом. Методами РЭМ установлено участие в составе донных отложений и их тонкодисперсных компонентов диатомовых водорослей. Показаны высокая аккумулятивная способность диатомовых водорослей по отношению к Fe, Mn, Cu и Zn и участие их в составе ВПИ и АИ, что позволяет предположить функциональную значимость диатомовых водорослей в геохимических циклах указанных элементов.

- Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
- Чижикова Н.П., Харитонов Г.В., Матюшкина Л.А., Сиротский С.Е. Минералогический состав тонкодисперсной части почв среднего и нижнего Приамурья, донных отложений и взвесей реки Амур // Почвоведение. 2004. N 8. с. 1000-1012.G64.
- De Jonge M.D., Holzner C., Baines S.B. *et al.* Quantitative 3d elemental microtomography of *Cyclotella meneghiniana* at 400-nm resolution // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2010. V. 107 (36). P. 15676–15680.
- Livingston D.A. Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // U.S. Geol. Survey Profess. 1963. Paper 440G. p. G1–

О МИНЕРАЛЬНОМ СОСТАВЕ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КАК ОСНОВНОГО ИСТОЧНИКА ЕСТЕСТВЕННОГО КОЛЛОИДА В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ Р-НА ОЗЕРА КАРАЧАЙ

Асадулин Э.Э.^{1*}, Крупская В.В.¹, Закусин С.В.^{1,2}

1 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, 2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ), Геологический факультет, * aasad@igem.ru

На территории ПО «Маяк» (Южный Урал) в верхнем водоносном горизонте геологического фундамента существует линза радиоактивно загрязненных подземных вод, которая распространяется от хранилища жидких радиоактивных отходов (ЖРО) – озера Карачай. Коренные породы территории представляют собой метаморфизованные вулканогенно-осадочные образования условно S-D₁ возраста - преимущественно порфиритоиды базальт - андезитобазальтового состава. Верхний водоносный горизонт занимает наиболее водопроницаемые зоны площадной и линейной кор выветривания. Водоупором служат более плотные окружающие породы. Под линейными корами выветривания подразумеваются зоны крутопадающих разломов и повышенной трещиноватости на глубину гипергенных изменений (Алексахин, 2007, Величкин, 2008, Лаверов, 2008).

Несмотря на высокие сорбционные свойства пород по отношению к радионуклидам, фактическая скорость миграции последних бывает выше расчетной и может приближаться к скорости течения подземных вод. Это объясняется тем, что радионуклиды, помимо ионной формы, могут переноситься подземными водами вместе с коллоидными частицами, которые слабо сорбируются на вмещающих породах (Honeyman, 1999, Мальковский, 2009).

Наличие в подземных водах изучаемой территории псевдоколлоида, т.е. загрязненных радионуклидами коллоидных частиц было экспериментально установлено В.И.Мальковским с коллегами в пробах воды из наблюдательной скважины 176. Данная скважина находится у зоны Мишеляжского разлома на южном фронте линзы загрязнения. Анализ частиц, осажденных на фильтрующих мембранах, показал наличие минеральных и органических компонентов. Минеральная составляющая представлена преимущественно хлоритом, в меньшей степени гидроокислами железа, незначительным количеством CaCO₃ и некоторых глинистых минералов. Органика обычно образует несплошную оболочку на поверхности минеральных частиц. Получается, что основным компонентом псевдоколлоида является хлорит (Мальковский, 2009, Лаверов, 2010).

Цель настоящей работы – выяснить, как установленное соотношение минералов в составе коллоидных частиц коррелирует с минеральным составом водопроницаемых зон гипергенных изменений. Для этого были исследованы образцы пород из обоих типов коры выветривания по коротким профилям от менее измененных плотных пород к полностью преобразованным рыхлым. Опробование производилось за пределами линзы загрязнения в искусственном обнажении (борт карьера) в нескольких километрах на юг от скважины 176. Образцы первого профиля отбирались от крыла к центру зоны крутопадающего разрывного нарушения, второго - от подошвы к почвенному слою горизонтально развитой коры выветривания. Породы изучались методами рентгеновской дифракции (РД), термического и химического анализа. Расчет количественного соотношения глинистых минералов и их структурных особенностей проводился с помощью моделирования рентгеновских спектров в программе Sybila. Были получены соотношения глинистых минералов, включая смешанослойные хлорит-сметиты с различным соотношением пакетов, а также особенности заселения Fe в структуре хлоритов и хлорит-сметитов.

Из всех минералов, определенных РД по валовым пробам, 80-90% почти поровну занимают альбит, хлорит + хлорит-сметит и кварц. Оставшаяся доля приходится на амфибол, филлипсит и иллит (Таб.1). Наличие кварца, как самостоятельного минерала, объясняется его выделением при хлоритизации порфиритоидов. Общим для обоих профилей является наблюдаемый по направлению к более измененным породам переход хлорита в упорядоченный хлорит-сметит. Этот «рубез» также фиксируется уменьшением доли FeO и увеличением Fe₂O₃ (Таб.1).

Различия по ходу гипергенных преобразований в линейной и площадной корках выветривания проявляются в особенностях трансформации хлорита в хлорит-сметтит, характером распределения второстепенных (в количественном отношении) минералов и концентраций некоторых химических элементов. Кроме того, площадная кора отличается слабой выраженностью зональных горизонтов.

Таблица 1. Распределение минералов (%) и окислов железа (%) по профилям площадной (wn) и линейной (fn) кор выветривания

	кварц	альбит	амфибол	иллит	филлипсит	хлорит	хлорит-сметтит	FeO	Fe ₂ O ₃
wn5	14.0	41.2	3.5	0.0	8.1	0.0	33.1	2.36	7.08
wn4	9.3	47.4	4.6	0.0	0.0	0.0	38.7	3.80	6.50
wn2	23.7	45.6	3.3	0.3	9.9	17.1	0.1	5.16	3.47
wn1	42.0	33.8	4.4	0.0	4.1	15.8	0.0	5.42	3.98
fn3	44.7	15.6	0.0	11.5	0.0	17.9	10.3	3.04	6.83
fn2	33.1	20.9	0.1	3.7	6.1	32.5	3.6	5.41	4.19
fn1	7.0	26.8	12.2	1.5	13.2	39.3	0.0	7.13	2.86

Моделирование рентгеновских спектров в программе Sybila позволяет не только качественно описать присутствие смешанослойных минералов, но и охарактеризовать особенности переслаивания, рассчитать соотношение набухающих и не набухающих слоев, а также особенности заселения Fe в октаэдрическом и так называемом «бруситовом» слое хлорита и т.д. Таким образом, в ходе экспериментальных исследований были получены данные о ходе гипергенных изменений и выщелачивании Fe из бруситового слоя хлоритов, что привело к формированию смешанослойных минералов ряда хлорит-сметтит. Количество набухающих пакетов увеличивается в сторону усиления действия гипергенных процессов вверх по разрезу площадной корки выветривания или при приближении к центру зоны крутопадающего разлома. Все изменения, происходящие с глинистыми минералами по данным рентгеновской дифракции, были подтверждены результатами термического анализа, что четко прослеживается в первую очередь по изменению температуры дегидроксиляции.

Основной итог работы заключается в количественном определении значительного преобладания хлорита и его производных над другими коллоидообразующими глинистыми минералами в обоих типах кор выветривания изучаемой территории. Соответственно, преимущественно хлоритовый (или хлорит-сметтитовый) компонент транспортирующего радионуклиды псевдоколлоида можно с уверенностью считать автохтонным по отношению к вмещающей водоносный горизонт геологической среде.

Алексахин А.И. и др. Водоем 9 – хранилище жидких радиоактивных отходов и воздействие его на геологическую среду. М., Озерск: Росатом, 2007.

Величкин В.И. и др. Геологические, геохимические и гидрогеохимические факторы, определяющие миграцию радиоактивных подземных вод в районе оз. Карачай (ПО «Маяк», Челябинская обл.) // Геоэкология. 2008. № 5. С. 1–12.

Лаверов Н.П. и др. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН, 2008.

Лаверов Н.П. и др. Комплексное исследование условий распространения радиоактивного загрязнения в геологической среде в районе оз. Карачай (Челябинская область). // Геология руд. месторождений, 2010, том 52, № 1, с. 7–16.

Мальковский В.И., Пэк А.А. Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 2. С. 91–106.

Honeyman B.D. Colloidal culprits in contamination. Nature. 1999. V. 397. - P.23-24.

С2. МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ. ГЕОЛОГИЯ, ГЕНЕЗИС И СИНТЕЗ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



ИЗМЕНЕНИЕ ГЛИНИСТОГО ВЕЩЕСТВА В ПОЗДНЕТРИАСОВЫХ И ЮРСКИХ БАССЕЙНАХ ПРИКАСПИЙСКОГО РЕГИОНА.

Букина Т.Ф.^{1*}, Яночкина З.А.¹, Коробов А.Д.²

1 - Научно-исследовательский институт Естественных Наук Саратовского Госуниверситета, Отделение геологии, г. Саратов, 2 - Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского *bukina_tf@land.ru

Полевые наблюдения разрезов позднего триаса и юры Прикаспийского региона, сложенных преимущественно серыми глинами, приводят к неточным выводам о их монотонности даже опытных специалистов-геологов. Стратиграфическое расчленение таких толщ производится трудоёмкими палеомагнитными, микропалеонтологическими, палинологическими методами. Однако состав и структура их вещества оказываются не менее информативными. Изучение глинистых минералов визуальными методами проводилось нами в ходе комплексных исследований, включающих минералого-петрографический, рентгеноструктурный, электронно-микроскопический анализы.

Структурно-морфологические особенности тонкодисперсных отложений изучались с применением сканирующих ЭМ и реплик на ПЭМ. Диагностика минеральных ассоциаций проводилась путём выделения фракции менее 0,001 мм и её исследование на установке ДРОН-3, а также с помощью электронных микроскопов TESLA-BS-242E и 500 на просвет при увеличении до 18 тысяч крат. Многолетними исследованиями глинистого вещества на рубеже триаса и юры для Прикаспийского региона установлены сложные абиогенные наноструктуры отложений верхнего триаса. Они формировались в условиях болотно-озерно-аллювиальных фаций континентального типа; в Прикаспии, в основном, за счёт переотложения фрагментов кор выветривания с Урала и из других источников сноса, а на территории Мангышлака — фрагментов гидротермалитов из разрушаемых вулканических аппаратов и пригидротермальных полей.

Причиной появления в составе осадков верхнего триаса Прикаспийской впадины материала кор выветривания явилось их широкое распространение на источниках сноса уже в среднетриасовое время. С историко-геологических позиций коры среднего триаса в начале позднего триаса стали активно размываться, формируя осадочный чехол. Они детально изучены А.Д. Наумовым. (1981), явились предметом исследования В.В. Гудошника и В.А. Гуцаки (1982), Ю.Г. Цеховского. В результате наших работ (Липатова и др., 1991), установлена синхронная осадконакоплению вулканическая деятельность с проявлением гидротерм на юго-востоке Прикаспийского региона начиная с раннего триаса.

Поздний триас характеризовался усилением денудации вышедших на поверхность вулканических аппаратов и нивелировкой всех положительных форм рельефа с развитой на них корой выветривания. Аллювиально-озёрные и болотно-озёрные мелководные опреснённые водоёмы в это время заполнялись фрагментами гидротермалитов (ФГТ) и кор выветривания (ФКВ), которые ещё не утратили своих вещественно-структурных особенностей и «кружевных структур». В составе ФКВ определены агрегаты каолинита (К) с гидрослюдой (ГС) и монтмориллонитом (ММ) не утратившие реликтовых структур осадочных, метаморфических и изверженных пород; ФГТ отличаются большим разнообразием минеральных ассоциаций — различными модификациями К, ГС, хлорита, ММ, особенно магнезиального, участием селадонита, сложных смешанно-слоистых глинистых образований. При визуальном изучении породы верхнего триаса часто определяются как серые глины, которые на основании сравнения тончайших признаков оказываются неоднородными. Их микроструктуры имеют обломочную абиогенную природу, наноструктуры весьма разнообразны, но также не имеют следов

переработки какими-либо организмами. Однородность серых глин триаса и юры с точки зрения структурного аспекта не подтверждается.

Юрский период ознаменовался постепенным увеличением акватории морских и даже океанических бассейнов. В ранней юре ландшафты, сходные с поздне триасовыми, уже отличались проникновением морских вод в эстуарии и аванделты. Увеличение дезинтеграции пород на источниках сноса привело к утрате структурных особенностей глинистых остатков кор выветривания и гидротермалитов. Их невозможно становится дифференцировать по генезису. В келловейское время на всей изученной территории распространяются ландшафты типичных морских бассейнов, в которых накапливались преимущественно глинистые осадки с дезинтегрированным глинистым веществом, пропущенным через пищевые цепи наннопланктона, копепоид, остракод и других микроскопических организмов.

Дальнейшее усиление дезинтеграции пород в корях выветривания и неоднократное переотложение дисперсного материала в ходе изменения ландшафтов привело к коренному преобразованию облика осадков и их компонентов. Если формально мы фиксируем в составе глинистых минералов обилие монтмориллонита и гидрослюды, хлорита, смешанно-слоистой фазы ГС-ММ, прослоями каолинита, глауконита — индикатора морских обстановок, как бы мало отличающихся от ассоциаций верхнего триаса, то реально имеем дело с иными по структурным особенностям комплексами, переработанными морскими планктонными организмами, кокколитофоридами, а затем и другими — от микроформ — до аммонитов. Выявлено трансформированное глинистое вещество в следах жизнедеятельности ихтиозавров. Основными первичными потребителями наннопланктона становятся фораминиферы и копепоиды — типичные обитатели современных океанов. Многократная переработка биогенных илов, содержащих глинистые частицы, особенно ярко выражена в осадках бассейнов времени *Dorsoplanites panderi* и *Virgatites virgatus*.

Основные отличия глинистых минералов в отложениях бассейнов позднего триаса и юры заключаются в нарастании степени дезинтеграции вещества с утратой реликтовых структурно-морфологических признаков, в увеличении доли аутигенных фаз, в увеличении степени биогенной трансформации терригенных компонентов. Такие особенности позволяют уверенно проводить границу триаса и юры по составу и микро- наноструктурным признакам тонкодисперсных комплексов (Букина, 2008).

- Наумов А.Д. Пенеплены. Их геологическое значение как особой генетической категории рельефа материков. Саратов : Изд-во Саратов. Ун-та, 1981, 404 с.
- Гудошников В.В., Гуцаки. В.А. Геологическая история Урала в мезозое и Кайнозое. // Вopr. геол. Юж. Урала и Поволжья. Саратов, 1970.- Вып.7. С153-154
- Липатова В.В., Яночкина З.А., Букина Т. Ф., Межрегиональная корреляция триасовых толщ Прикаспийской впадины, Устюрта и Мангышлака. // Проблемы геол. Юж. Урала и Ниж. Поволжья. Саратов.- 1991, С. 177-191.
- Букина Т.Ф. Наноструктуры как индикаторы процессов седиментогенеза в бассейнах триаса и юры Прикаспия, Мангышлака и Западной Сибири. // Проблемы синергетики и эволюции геосфер. / Материалы Всероссийского научного симпозиума, Саратов, 23-25 сентября 2008 г. С.111-118.

ОСОБЕННОСТИ СЕРПЕНТИНИЗАЦИИ КИМБЕРЛИТОВ И ЕЁ ПРИКЛАДНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Зинчук Н.Н.*

Западно-Якутский научный центр Академии наук Республики Саха (Якутия), г.Мирный. *nnzinchuk@rambler.ru

В кимберлитовых породах различных древних платформ мира к настоящему времени идентифицировано более 60 вторичных минералов, образующихся на разных стадиях пневматолитово-гидротермального и гипергенного процессов. Наиболее распространёнными являются серпентины и карбонаты, являющиеся главными пороодообразующими минералами кимберлитов. Неравномерность распределения минералов этой группы во многом обусловлена псевдоморфными замещениями. Закономерности изменения кимберлитов во многом связаны с выветриванием и влиянием вмещающих пород. Серпентинизация кимберлитов приводит к псевдоморфному и непсевдоморфному замещению слагающих породу компонентов. Минералы группы серпентина образуются: по основной массе породы; в результате метасоматических преобразований оливина I и II генераций, пироксенов и ксенолитов карбонатных пород; за счёт гидротермальных процессов. Серпентин основной массы кимберлитов делится на две модификации - интерстициальную (заполняющую промежутки между зёрнами кальцита и других минералов) и псевдоморфную (замещающую карбонаты и другие минералы основной массы). При этом карбонат-серпентиновые псевдоморфозы по оливину формируются при замещении сначала серпентином, по которому в свою очередь развивается карбонат. Непсевдоморфный серпентин может возникать при повторной переработке кимберлитовых пород. При этом в условиях повышенных температур он может кристаллизоваться в виде антигорита. В результате неоднократно проявляющихся процессов преобразования кимберлитовых пород происходит полная смена первичных ассоциаций вторичными с образованием нового комплекса минералов. В кимберлитах установлены такие разновидности серпентина как лизардит и хризотил, которые кристаллизуются в разных физико-химических условиях. В кимберлитовых породах нами зафиксирован также Al-серпентин, образование и развитие которого в кимберлитах не изучено. На дифрактограммах проб из кимберлитов Якутии Al-серпентин диагностируется по характерному сдвигу базальных линий дифракции в малоугловую область. Такая особенность дифракционной характеристики возникает вследствие сжатия кристаллической решетки минерала, вызванной изоморфными замещениями Al в тетраэдрическом и октаэдрическом слоях. Al-серпентин является довольно характерным минералом для основной массы кимберлитов отдельных диатрем Сибирской платформы. Причина появления и характер распределения этой разновидности серпентинов в кимберлитовых породах требуют дополнительных исследований поскольку серпентин относится к индикаторным минералам кимберлитов и изучение его особенностей является важной задачей совершенствования методики поисков алмазных месторождений. Кроме того, процессы изменения Al-серпентина в коре выветривания кимберлитовых пород могут искажать ход закономерных преобразований структуры, свойственной лизардиту и хризотилу. В кимберлитовых трубках Накынского поля (Ботуобинская и Нюрбинская) отмечены случаи полного разрешения на дифрактометрических кривых линий Al-серпентина и лизардита. Для таких проб (обр.1/1-364 и др.) нами рассмотрено изменение характеристик этих разновидностей серпентинов при прокаливании в диапазоне температур от 600 до 720°C с интервалом 40°C. Установлено, что разрушение структуры Al-серпентина происходит медленнее и при более высоких температурах, чем у лизардита. Полученные результаты подтверждают диагностику Al-серпентина, так как, известно, что вхождение Al в структуру серпентина повышает их устойчивость к температурным воздействиям. Условия, способствующие появлению Al-серпентина в кимберлитах на настоящий момент не установлены. Образование этой разновидности за счёт изменения оливина исключается в связи со структурными особенностями минерала. Некоторые предположения можно сделать используя результаты известных опытов по гидротермальному преобразованию лизардита в Al-серпентин в присутствии геля Al_2O_3 при температурах 300-600°C и давлении 1000 атм, что вполне может отмечаться в кимберлитовых диатремах. Такими экспериментами

установлено, что при $T=400^{\circ}\text{C}$ появляется Al-серпентин, который при $T=500^{\circ}\text{C}$ преобладает над лизардитом, а при $T=600^{\circ}\text{C}$ формируется только первый. Согласно этим данным Al-серпентин в кимберлитах может образовываться по лизардиту, но при этом температура не должна превышать 640°C , так как при таких условиях в основной массе кимберлитовых пород начинается кристаллизация оливина. Как показал анализ особенностей распространения Al-серпентина в основной массе кимберлитов Сибирской платформы, различные кимберлитовые поля отличаются по этому признаку. Так, наиболее часто эта разновидность серпентина встречается в трубках Далдынского поля. По мере снижения концентрации и степени распространения, располагаются трубки Мунского, Мирнинского, Накынского и Алакит-Мархинского полей. Не отмечен минерал в кимберлитах трубок Сытыканская, Новинка и только в единичных случаях отмечен в породах трубки Мир. Наибольшим распространением Al-серпентина отличаются кимберлитовые породы трубок Зарница и Фестивальная, где минерал встречается, соответственно, в 69 и 64% от общего числа изученных нами проб.

Изучение характера развития в кимберлитах серпентина и других вторичных минералов выполнено нами с использованием таких характеристик как встречаемость и среднее содержание. Первая позволяет судить о равномерности распределения указанных минералов в различных кимберлитовых телах, вторая - об интенсивности процессов вторичных преобразований, способствующих выявлению того или иного минерала. Полученный фактический и аналитический материал позволяет утверждать, что серпентин относится к наиболее распространенному минералу кимберлитов Сибирской и других платформ, а серпентинизация - важнейшая составная часть гидротермального изменения этих пород. Неравномерность распределения серпентинов связана со многими факторами: неоднородностью псевдоморфных замещений серпентина и состава кимберлитовых тел; трещиноватостью пород; характером вторичных процессов; количеством ксенолитов мантийных ультраосновных пород, которые как и кимберлит, серпентинизируются. Большинство кимберлитовых месторождений Сибирской платформы подобны по распределению и среднему содержанию серпентинов, за исключением трубок Ботуобинская и Нюрбинская (Накыновое кимберлитовое поле), где оно самое низкое, а также трубки Айхал Алакит-Мархинского поля (около 11%). Все трубки Мунского поля отличаются равномерными распределениями серпентина и наибольшим его содержанием. При однородных в целом статистических характеристиках серпентина в трубках Далдынского кимберлитового поля отмечается, что в месторождениях Зарница и Удачная образование минерала выражено менее интенсивно по сравнению с другими талами этого же поля. В соответствии с встречаемостью и средними содержаниями серпентина в основной массе кимберлитов Якутской алмазонасной провинции можно предположить, что процессы серпентинизации в различных трубках имеют сложный характер, имеющий свои специфические особенности в каждом конкретном месторождении.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ, АССОЦИИРУЮЩИЕ СО СТРАТИФОРМНЫМИ ТЕЛАМИ ГАЛКИНСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ZN-AU-AG КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (СЕВЕРНЫЙ УРАЛ)

**Викентьев И.В.^{1*}, Русинова О.В.¹, Крупская В.В.¹, Диков Ю.П.¹,
Кряжев С.Г.², Магазина Л.О.¹, Пилюян Г.О.¹**

1 – ИГЕМ РАН, Москва, 2 – Центральный научно-исследовательский институт геологоразведочный институт цветных и благородных металлов (ФГУП ЦНИГРИ), Москва *viken@igem.ru

Колчеданно-полиметаллическое Галкинское месторождение недавно выявлено в Валенторском рудном районе в 20 км к западу от г. Карпинск, разведку его ведет ООО "Северо-Уральское геологоразведочное предприятие" (Викентьев и др., 2010). Руды залегают в вулканогенно-осадочной толще S₁l в виде пластовых маломощных залежей и зон прожилковой и вкрапленной минерализации. Рудовмещающая толща – вулканогенная и вулканогенно-осадочная с небольшим амагματοгенным перерывом, когда отложились углеродистые тонкообломочные породы, которые маркируют положение субпластовых массивных руд. На месторождении выделяются области, различающиеся характером преобразования пород в связи с тремя эндогенными событиями: (1) гидротермально-осадочной стадией рудоотложения; (2) гидротермально-метасоматической стадией рудоотложения и (3) поздним низкотемпературным метаморфизмом (цеолитовая фация).

Осадочные породы, вмещающие массивные сульфидные руды, сформировались при низких температурах и не испытали впоследствии высокотемпературных преобразований. Большой интерес представляет присутствие в ассоциирующих с рудой аргиллитах и алевролитах углеродистого вещества (УВ), при исследовании которого были использованы методы рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС), изотопный анализ органического углерода (C_{орг}) и определение температур выгорания методом дифференциального термического анализа (ДТА). Часть УВ-содержащих проб была изучена методами оптической и электронной микроскопии.

По особенностям состава и соотношению с оруденением среди изученных проб выделяется две группы: (1) породы, содержащие макроскопически различимое УВ в рассеянном или концентрированном виде; (2) породы интенсивно аргиллизированные (по-существу, глины), занимающие надрудную либо подрудную позицию. Основой диагностики минеральных новообразований в породах служил рентгенофазовый анализ (РФА). Из слоистых силикатов, которые являются постоянными компонентами проб, в большинстве случаев присутствуют смешанослойные минералы ряда иллит-сметтит с разным соотношением пакетов, с неупорядоченным чередованием двух компонентов, по-разному реагирующих на обработку этиленгликолем, и собственно сметтиты. Во многих пробах установлены минералы группы каолинита, в некоторых – хлорит.

Сметтиты присутствуют как непосредственно в породах, так и в прожилках. Межслоевые промежутки в сметтитах в одних случаях заполнены Na⁺, в других – Ca²⁺ или Mg²⁺. Одновалентные катионы имеют в сметтитах одинарную гидратную оболочку и поэтому – меньшую толщину пакета сравнительно с двухвалентными, которые имеют двойную гидратную оболочку. Это позволяет дифференцировать сметтиты с различным заполнением межслоевого промежутка по величине d₁, соответствующего максимуму первого базального отражения на дифрактограмме, если для этих различий нет других причин. Для проб Галкинского месторождения такой причиной часто является переслаивание сметтитовых пакетов с иллитовыми, величина d₁ которых близка к 10 Å. Если иллитовой компоненты нет, то d₁ смещается при насыщении этиленгликолем к 16,9 – 17,1 Å. В одной пробе, все фракции которой по реакции на этиленгликоль можно считать сметтитами, но значения d₁ для необработанного материала в тонких фракциях (16.83Å) выходят за пределы обычного для сметтитов интервала, что может быть в случае вхождения в межслоевые промежутки ионов аммония в форме аминов (Рентгеновские методы ..., 1965; Дир и др, 1966).

В ряду сметтит-иллит межплоскостное расстояние, соответствующее первому базальному отражению, определяется количественным соотношением этих компонентов. В углеродистых породах в нескольких случаях присутствует величина 11,2 – 11,4 Å, соответствующая высокому содержанию

сметитовой компоненты. Для иллит-сметитов из глинистых образований, в том числе надрудных и подрудных, определено $d_1 = 10,4-10,6 \text{ \AA}$, что обусловлено значительным их обогащением иллитом с калием или аммонием в межслоях. В двух случаях присутствует слюда, близкая к негидратированной.

На кривых нагревания выгоранию УВ соответствуют два эффекта – более интенсивный при температуре 470-480°C и меньшей интенсивности у большинства проб при 540-640°C. В соответствии с характеристиками, приведенными в (Мелков, Сергеева, 1990), УВ сопоставимо в ряду асфальтиты – графит с керитами или представляет смесь керит + антракосилит. По данным РФЭС во всех пробах углеродистых пород, глин и метасоматитов месторождения присутствует углерод как C^0 , в оксосоединениях, а также в виде полиароматических углеводородов и аминов. В большинстве проб также присутствует карбонатный углерод, что согласуется с данными РФА. Азот в виде аминов содержат две пробы, одна из которых отобрана из верхней части рудного интервала, другая в 2 м выше руды. Кроме того, в породах с макроскопически видимым УВ (тонкорассеянным в аргиллитах и алевролитах, трещинным пленочным, в ритмично-слоистых осадках - в обломках пород или в рассеянном виде) присутствует $NH_4 N^*O_3$ «связанное». Оно отсутствует в пробе углеродистого сланца, послойно обогащенного сульфидами, а также во всех пробах глинистых и сульфидизированных пород, включая кору выветривания, глины надрудные и подрудные. Интересен факт присутствия во всех пробах (кроме отмытой при получении тяжелой фракции) соединения $NH_4 (NO_3)$ свободного, не связанного с углеродом или минеральными компонентами породы.

Из форм нахождения серы в породах и рудах, помимо сульфидной, распространена самородная сера (обычный компонент углеродистых пород), и сера в окисной форме (сульфатную).

Величины $\delta^{13}C$ для 5 проб углеродистых пород находятся в интервале от -28,0 до -29,7‰, что свидетельствует о его биогенной природе. Заметно отличается от этой совокупности в сторону облегчения углеродистое вещество двух разновидностей: (1) отложенное на стенках трещинок и (2) переотложенное в гравелитах. Углерод в грубой фракции углеродистого аргиллита одной из проб, напротив, изотопно утяжелен в сравнении с углеродом в близко расположенных аргиллитах, пробы которых не подвергались фракционированию; это предполагает некоторую изотопную неоднородность присутствующего в пробах углеродистого вещества. Изотопный анализ серы фрамбоидального пирита углеродистой породы показал, что сера пирита имеет биогенное происхождение ($\delta^{34}S = -13,7\%$). Также оказалось, что источником серы раннего халькопирита, образующего мелкое включение (5x15 мм) в крупнокристаллическом сфалерите, служил биогенный сероводород ($\delta^{34}S = -20,2\%$), в то время как изотопный состав серы сфалерита в этом образце ($\delta^{34}S = +0,9\%$), а также сульфидов прожилково-вкрапленных руд близок к метеоритному.

Генетически связанное с углеродистыми сланцами присутствие азота в разнообразных формах заставляет внимательно относиться к характеристике межслоевого заполнения в сметитах и иллит/сметитах.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ДАШКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (МОСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ): МИНЕРАЛОГИЯ, ГЕНЕЗИС, ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ.

Закусин С.В.^{1,2*}, Крупская В.В.², Мацкова Н.В.¹, Якушев А.И.²

1 – МГУ им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра инженерной и экологической геологии, Москва. 2 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), Москва. * zakusinsergey@gmail.com

Карбоновые отложения на Русской платформе в целом характеризуются как карбонатные, однако среди них встречаются глинистые горизонты различной мощности, которые отчетливо свидетельствуют об изменениях в условиях седиментации, тектонической обстановке (изменения уровня моря) и палеоклиматических колебаниях. Работа построена на изучении глин, сформированных в стешевское время (серпуховский ярус нижнего карбона). Кроме геологического интереса, глины этого возраста используются в промышленности и в настоящее время разрабатываются на глинистое сырье и широко используются для буровых растворов и в строительстве, а также в качестве сорбентов, химической и фармацевтической промышленности.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей седиментации в стешевское время в бассейне, реконструкция колебаний уровня моря и палеоклиматических изменений.

В ходе исследования были отобраны образцы глин из нескольких литологических профилей в Московской области около гг. Серпухова и Калуга, а также в районе пос. Протвино. Изученные горизонты представлены переслаиванием палыгорскитовых и бентонитовых глин с редкими прослоями доломитов малой мощности.

Все образцы изучались при помощи комплекса методов. Для изучения состава образцов были использованы методы рентгенофлюоресцентного анализа и рентгенодифрактометрического анализа, ИК-спектроскопии в ближнем и среднем диапазонах. Строение образцов было изучено с помощью растровой электронной микроскопии и гранулометрического анализа.

Количественный минеральный анализ был проведен при помощи рентгеновской дифракции в неориентированных образцах. Все образцы представлены смесями из диоктаэдрического палыгорскита и монтмориллонита с различным содержанием кварца, кальцита и доломита. Изученные разрезы можно подразделить на два слоя: преимущественно смектитовый и преимущественно палыгорскитовый. При этом, нижний (смектитовый) слой характеризуется довольно однородным составом с постепенным увеличением содержания палыгорскита вверх по разрезу. Верхний (палыгорскитовый) слой характеризуется неоднородным составом со значительными колебаниями в содержании смектита, кварца и доломита. Инфракрасная спектроскопия является чутким методом для изучения структуры и строения минералов группы палыгорскит-сепиолит. Так, в результате проведенных работ, было выявлено, что все изученные палыгорскиты относятся к диоктаэдрическим разностям с преобладанием Al в октаэдрических позициях и с различным содержанием изоморфного железа, количество которого характеризует условия выветривания. Подавляющая часть палыгорскитовых частиц образовывалась *in situ* в лагунном бассейне в результате хемогенного синтеза, а также, частично за счет постседиментационных эпигенетических преобразований Al-монтмориллонита, что наблюдается по данным электронной микроскопии. Увеличение Fe-палыгорскита в осадках на юге изучаемого участка может свидетельствовать об образовании его в почвенных условиях.

Соотношение палыгорскит-монтмориллонит характеризует изменение палеоклиматических условий от аридных (семи-аридных) во время образования палыгорскитовых глин и до гумидных во время образования бентонитовых глин.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о том, что осадконакопление происходило в условиях относительно изолированного бассейна, привнос материала в который происходил за счет водных потоков по выровненной поверхности. С повышением аридности территории, по-видимому, происходило обмеление бассейна и снижение поверхностного стока, что приводило к

повышению содержания палыгорскита в отложениях. Важно заметить, что палыгорскит образуется при определенных условиях при оптимальной концентрации Mg^{2+} и pH. При значительном обмелении бассейна накапливался преимущественно доломит.

Таким образом, в ходе проведенных комплексных исследований серии разрезов стешевского времени нижнего карбона были восстановлены условия седиментации и постседиментационных преобразований осадков, физико-химические условия среди осадконакопления, характер палеоклиматических изменений и колебаний уровня моря. Относительно быстрая смена кислотно-щелочных условий бассейна связана с колебаниями уровня моря, которые были прослежены по результатам изменения химического и минерального составов.

Авторы признательны В. Н. Соколову, М. С. Чернову, Л. П. Терешковой (МГУ им. М. В. Ломоносова) за помощь при выполнении работы и предоставленные новые данные. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ #09-05-00302 и 10-05-01034.

ГЛИНЫ ФОСФАТОНОСНЫХ ТОЛЩ ЕГИПТА

Вагих Мохаммед Абдель Мохни М.*, Савко А.Д.

Воронежский государственный университет. * asavko@geol.vsu.ru

В пределах Египта имеется четыре фосфоритоносных района, в том числе Кусеир, расположенный на берегу Красного моря, Сибайя (долина Нила) и в Западной пустыне с двумя месторождениями - Абу Тартур и оазис Дахла. Фосфориты в них приурочены к широко развитым в Египте отложениям кампанского и маастрихтского ярусов, объединяемых в свиту Дауи. Глины в ней широко распространены, приурочены к разным частям разреза и представляет собой мягкую, пластичную породу, залегающую в виде протяженных пластов мощностью до 5 метров. При насыщении водой глины вспучиваются, что позволяет относить их к бентонитовому типу. Глинистые минералы представлены монтмориллонитом, каолинитом, глауконитом и иллитом. В качестве примесей присутствуют кварц, карбонаты и сульфаты.

Монтмориллонит самый распространенный глинистый минерал в пластах глин и примеси в фосфоритах, составляя в среднем 92 и 77 % объема глинистых минералов в районах Абу Тартур и Кусеир соответственно. Монтмориллонит наблюдается в виде скрытокристаллических, чешуйчатых или спутанно-волокнистых мелких агрегатов. По рентгеновским данным выделяются две разновидности монтмориллонита – натриевая и кальциевая, первая резко преобладает. В районе Абу Тартур он обогащен железом.

Основными факторами, определяющими образование монтмориллонита, являются щелочные условия среды и отсутствие калия. Термодинамически метастабильный смектит по сравнению с другими упорядоченными силикатами образуется относительно легко из-за быстрой кинетической реакции. Смектиты, в том числе монтмориллонит, формируются при выветривании вулканического стекла, полевых шпатов, мафических и других алюмосиликатов. Они обычны в почвах, особенно в районах с умеренным, семиаридным климатом, малым количеством осадков, и щелочной средой. Слабое выщелачивание такими водами позволяет удерживать растворимые элементы (Na, Ca, Mg) и кремнезем, необходимые для формирования смектита. В водоёмы этот минерал мог поступать при размыве кор, содержащих монтмориллонит.

Наличие доломита и гипса в глинах может свидетельствовать об их седиментации при аридизации климата в отдельные временные интервалы формирования свиты Дауи в условиях лагун с повышенной соленостью, т. е. монтмориллонит может быть типичным аутигенным минералом таких водоёмов, образованным при гальмиролизе.

Каолинит встречается в виде землистых, тонкозернистых, мелкочешуйчатых агрегатов. Он наблюдается, главным образом, в рыхлых фосфоритах нижней части свиты Дауи месторождения Кусеир. При электронномикроскопическом изучении видны агрегаты каолинита, сложенные пластинками гексагональной формы. Этот минерал отмечается в незначительных количествах в фосфоритах, но довольно развит в глинистых прослоях в месторождениях Сибайя и Кусеир, и реже в районе Абу Тартур.

В современных тропических зонах интенсивное химическое выветривание способствуют накоплению значительных по мощности каолинитовых зон в корях выветривания. Каолинит обычно образуется при выветривании полевых шпатов, особенно плагиоклазов (альбит-анортитовый ряд) и мусковита гранитных или риолитовых пород в условиях, характеризующихся высоким содержанием органического вещества, умеренной до высокой температурами и гумидным климатом. Необходимо большое количество воды для удаления щелочных и щелочноземельных катионов. Их присутствие повышает щелочность среды, способствуя образованию других минералов: иллита, смектитов, вермикулита. Образованию каолинита способствует низкий pH с низкой концентрацией щелочных ионов. Одним из решающих факторов при этом процессе является хорошая промываемость пород.

В исследованные фосфоритоносные отложения каолинит поступал при размыве кор выветривания и, следовательно, является терригенным. Наличие пластинок гексагональной или псевдогексагональной форм может свидетельствовать о близости источников сноса, поскольку не происходило измельчения кристаллов при их переносе

Гидрослюда (иллит) в небольших количествах наблюдается в прослоях глинистых пород и реже в фосфоритовых породах нижней части свиты Дауи, и, как правило, отсутствует в фосфоритах верхней части свиты. Её образование связано с выветриванием полевых шпатов и низкотемпературных слюд. Гидрослюда, как глинистый минерал может указывать на морскую среду, богатую калием. Присутствие CO₂ благоприятно для её формирования сравнительно с другими глинистыми минералами.

Образование гидрослюда в морских отложениях во многом обусловлено речными стоками, содержащими высокие количества иллита. Самые широкие зоны распределения этого минерала в современных осадках наблюдается в Индийском, и, в меньшей степени, Тихом океанах. Некоторые участки с высоким содержанием иллита находятся в южной части Африканского континента, где представляют глинистые продукты выветривания засушливого климата, преобладающего там. По данным исследования современных морских осадков, гидрослюда – наиболее обычный минерал глинистой фракции. Каолинит распространен в меньшей степени, а монтмориллонит – сравнительно редкое образование.

Глауконит обнаружен в незначительном количестве в шлифах фосфоритовых образований разрезов Западной пустыни (Абу Тартур и оазис Дахла). Он встречается в форме кристаллических агрегатов, окружающих зерна фосфоритовых пород. Окраска глауконита зеленого цвета различных оттенков – от желтоватых до темно-зеленых. В результате выветривания глауконит становится бурым.

В разрезе Абу Тартур развиты глауконитовые алевропесчаные отложения, приуроченные к средней и верхней частям свиты. Присутствие железа в структуре глауконита позволило многим исследователям считать его минералом-индикатором окислительно-восстановительных условий седиментации. Возникновение этого минерала может идти тремя путями: 1) биохимическим, 2) в результате подводного выветривания терригенных пород, 3) путем осаждения из молекулярных и коллоидных систем. В нашем случае это предстоит выяснить.

До проведенных нами работ считалось, что бентонитовые глины отсутствуют в геологических разрезах Египта. Так что, по сути, мы являемся первыми, кто обратил внимание на их состав. Выполненные исследования позволяют прогнозировать месторождения бентонитовых глин в верхнемеловых отложениях на территории Египта.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ ГЛИНЫ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ ЮЖНОЙ ЧАСТИ ПОЛУОСТРОВА КАМЧАТКА

Чернов М.С.^{1*}, Соколов В.Н.¹, Крупская В.В.², Рычагов С.Н.³

1 – МГУ имени М.В.Ломоносова, геологический факультет, г. Москва, 2 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, г. Москва. 3 – Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский.
* chernov@geol.msu.ru

В работе представлены результаты комплексных исследований минерального состава, микро- и наноструктур гидротермальных глин, развитых на Верхне-Паужетском и Нижнее-Кошелевском геотермальных полях южной части полуострова Камчатка. Данные районы отличаются присутствием зоны аргиллизированных пород, являются своеобразными тепловыми экранами и геохимическими барьерами, и оказывающими огромное влияние на перераспределение и концентрирование основных рудных, щелочных и редкоземельных элементов.

Анализ результатов минерального состава показал, что для гидротермальных глин, залегающих на поверхности геотермальных полей, характерно зональное развитие глинистых минералов, сверху вниз. В верхней зоне средней мощностью 30-40 см преобладает каолинит и смешанослойные образования типа каолинит-сметтит, причем содержание смешанослойных образований увеличивается к основанию зоны. В нижней зоне (мощностью 50-150 см и более) преобладают минералы группы смектита. Между верхней и нижней зонами часто выделяется горизонт так называемых «синих глин», мощностью от 20-30 см до 1,5 м. Он образуется на геохимических (термодинамических) барьерах, и имеет особое строение: преобладают минералы группы смектита (преимущественно монтмориллонита) в ассоциации с мелкими (0.5-1.0 мкм) кристаллами пирита, содержание которого достигает 10 %.

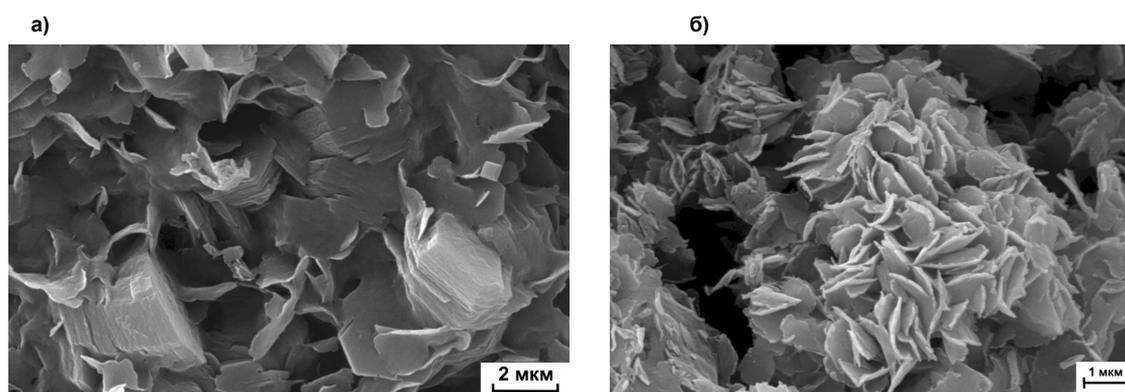


Рис. 1. РЭМ-изображения: а) ячеисто-доменной микроструктуры, б) глобулярно-пластинчатой наноструктуры

Микроморфологические исследования горизонтов гидротермальных глин показали, что в верхней зоне преобладает доменоподобная наноструктура, сложенная пластинчатыми глинистыми наночастицами каолинита псевдогексогональной формы, собранными в доменоподобные микроагрегаты, края таких частиц имеют неровную «рваную» форму. На отдельных участках верхней зоны гидротермальных глин, где содержание смешанослойных образований типа каолинит-сметтит становится больше, характерно присутствие ячеисто-доменной микроструктуры (рис.1а). Она сложена листообразными глинистыми наночастицами смешанослойных образований, контактирующих между собой по типу базис-скол и скол-скол, формирующих при этом ячеистую сетку, в которую погружены доменоподобные микроагрегаты гексогональных частиц каолинита.

Нижняя зона гидротермальных глин характеризуется присутствием губчатой и глобулярно-пластинчатой наноструктурами. Губчатая микроструктура сложена листообразными микроагрегатами монтмориллонитовых частиц размером 2-3 мкм и толщиной не более 0.1 мкм. Микроагрегаты контактируют по типу базис-скол, и образуют сплошную мелкоячеистую структурную сетку. Глобулярно-пластинчатая наноструктура сложена микроагрегатами глинистых наночастиц железистого смектита, контактирующих между собой по типу базис-скол под острым углом (рис. 1б). Микроагрегаты имеют округлую форму, напоминающую глобулы, размером 2-10 мкм. К основанию разреза гидротермальных глин их микроструктура переходит к матричному типу – неориентированной матрицы из глинистых листообразных микроагрегатов смектитового состава, в которую погружены песчаные и пылеватые зерна первичных пород. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 10-05-00503а, 10-05-00009а).

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ МИНЕРАЛОВ СЕМЕЙСТВА КАОЛИНИТА ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНОГО И ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ГЕНЕЗИСА

Ерошеев-Шак В.А.^{1*}, Богатырев Б.А.²

1 - Геологический институт РАН, г. Москва. 2 - Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва, * box@igem.ru

Вулканогенно-гидротермальные глинистые образования распространены в современных тектонически активных (зоны субдукции, спрединга, островные дуги) и в древних складчатых областях.

Авторами были изучены глины вулканогенно-осадочного (вулкан Узон, Камчатка) и гидротермального (Заглик, Закавказье) генезиса.

В грязевых котлах, вулканчиках и фумаролах вулканических кальдер Камчатки (вулкан Узон) были обнаружены глинистые минералы с рефлексами каолинита. В озерных водоемах, грязевых котлах и грязевых вулканчиках они являются механической смесью минералов, вымытых из вмещающих гидротермально-измененных пород. Проведенное изучение их с помощью рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с микроанализом позволило установить, что глинистые минералы в озерах гейзерах вулкана Узон представлены как каолинитом, так и смектитом, а в алунитовом Загликском месторождении гидротермального генезиса глинистые минералы представлены диккитом и галлуазитом.

В разрезе гидротермалитов кальдеры Узон им отмечается зональность в распределении глинистых минералов. В верхней части разреза распространены каолиниты, в нижней – смектиты. В низах смектитовой зоны встречается и каолинит смектиты. Синтез каолинита наблюдается в придонном слое при $T \sim 120^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2,2-2,7$ и общей минерализацией 1,0-2,3 г/л.

Детальный рентгеноструктурный анализ позволил установить, что Узонский образец глины представлен каолинитом с неупорядоченной структурой, в которой отмечается дефицит алюминия и повышенные содержания кремния, магния, кальция (таблица 1).

Таблица 1

Элементы	Вес. %	Ат. %
Al K	22.55	16.87
Si K	26.83	19.28
O	50.62	63.86
Сумма	100.00	
Стандарты: Al- Al ₂ O ₃ 1-06-1999 12:00 AM; Si - SiO ₂ 1-06-1999 12:00 AM		

Съемка образца глины из вулканических фумарол Камчатки на сканирующем электронном микроскопе показала сходную с типичным каолинитом морфологию. Химический состав образца, приведенный в таблице, также близок к каолиниту, без примеси других элементов.

В базальтах Западного термального поля вулкана Узон, расположенных на высоких гипсометрических уровнях, нижний горизонт слагается смектитом с примесью хлорита (смектит диоктаэдрический, алюминиевый, низкозарядный). Выше распространены смешаннослойные каолинит-смектиты, содержащие в верхней части разреза до 90% каолинитовых слоёв. Каолинит представлен неупорядоченной структурой, в которой отмечается дефицит алюминия и повышенные содержания кремния, магния, кальция. В низах разреза этой зоны количество каолинитовых слоёв сокращается.

Рентгенограмма диккита Загликского месторождения близка к эталонной. Форма и состав частиц диккита были изучены с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. На первой микрофотографии видны комковатые сростки кристаллов без ясно выраженных форм кристаллов, на второй – типичные псевдогексагональные сростки кристаллов диккита не расщепленные на отдельные слои. Состав диккита близок таковому каолинит-смектита Узонского вулкана (таблица 2). Химический

состав диккита месторождения Заглик, приведенный в таблице также позволяет говорить об отсутствии в нем каких-либо примесей других минералов.

Таблица 2

Элементы	Вес. %	Ат. %
Al K	22.61	16.91
Si K	26.78	19.24
O	50.62	63.85
Сумма	100.00	
Стандарты: Al- Al ₂ O ₃ 1-06-1999 12:00 AM; Si - SiO ₂ 1-06-1999 12:00 AM		

Галлузит из гидротермалитов месторождения Заглик на микрофотографии, отснятой на просвечивающем электронном микроскопе, представлен типичными для галлузита шестоватыми кристаллами. Типичны для и него и данные рентгеноструктурного анализа.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ МИНЕРАЛОВ СЕМЕЙСТВА КАОЛИНИТА

Богатырев Б.А.*; Жуков В.В.

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН РФ, г. Москва, * box@igem.ru

Минералы семейства каолинита являются самыми распространенными глинистыми минералами в природе, а их уникальные физические свойства пластичность, тонкозернистость, белый цвет, высокая огнеупорность и сорбционная способность используются человечеством тысячелетия. В природе наиболее распространенным минералом этого семейства является каолинит. Часто он ассоциирует с галлуазитом. Дикцит и накрит встречаются гораздо реже. Условия образования минералов семейства каолинита изучаются учеными более 100 лет. Эти сведения содержатся во многих монографиях, сборниках и статьях геологов разных стран (*Гинзбург, 1913; Месторождения каолинов СССР, 1971; Генезис и ресурсы каолинов и огнеупорных глин, 1990; Казанский, 1969; Петров, 1973; Беляев, 2003 и др.*)

Первую генетическую классификацию гипергенных каолинов разработал И.И. Гинзбург (1913). В дальнейшем она уточнялась и совершенствовалась.

В настоящее время российские геологи выделяют каолины пяти генетических групп: 1 – первичные - остаточные коры глубокого химического выветривания; 2 – вторичные – осадочные – продукты переотложения первичных каолиновых кор выветривания в постоянных водоемах (озерах, лагунах и т.п.); 3 – ресилификационные – каолинизированные бокситы; 4 – вулканогенно-гидротермальные и гидротермально-осадочные; 5 – гидротермальные.

Первые два минерала семейства каолинита формируются преимущественно в корях глубокого химического выветривания современных тропических областей. В профиле выветривания отмечается закономерность – преобладание каолинита в верхней части разреза, но ниже железистой (кираса) и бокситовой зон, ниже зоны аэрации, ниже уровня грунтовых вод, в условиях замедленного водообмена со значениями pH вод около 7, галлуазит преобладает в нижних частях профиля выветривания, в зоне затрудненного водообмена с pH более 7.5, с более высокими содержаниями в водах щелочных и щелочноземельных элементов. Чекин С.С., Соматоин Н.Д., Финько В.И. (1972), изучавшие с помощью электронного микроскопа закономерности распространения новообразованных глинистых минералов в корях выветривания гранитов и базальтов, установили приуроченность каолинита к калишпатам, а галлуазита к плагиоклазам. Это позволило им сделать вывод, что на образование глинистых минералов большое влияние оказывают ионы K, Na, Ca. Н.Д. Соматоиным, по данным электронной микроскопии на примере изучения каолиновых кор выветривания Вьетнама показано, что каолинит с совершенной структурой образуется в верхней части профиля, а вниз по разрезу он сменяется галлуазитом. С данными геологических наблюдений по физико-химическим условиям образования минералов группы каолинита согласуются и результаты физико-химических экспериментов по их синтезу (*Богатырев Б.А. Матвеева Л.А., Жуков В.В., 1997*).

В незначительном количестве каолинит и галлуазит накапливаются в продуктах ближнего переотложения кор выветривания – делювии.

Более значительные масштабы имеют месторождения каолинов постоянных водоемов – озер и болот, морских лагун, заливов современной тропической зоны. Каолинит широко распространен и в пелагических морских осадках современной тропической зоны. Каолинит и галлуазит, как тонкодисперсные минералы, легко транспортируются поверхностными водами на дальние расстояния – на сотни и тысячи километров. Процесс этот наблюдается и в современной тропической зоне по белой окраске речных вод (Ориноко, Амазонка и др.). Лисицыным установлено (*Свешникова Е.В., 1991*), что частицы каолинита распространяются в морях и океанах и далеко за пределы тропической зоны вплоть до boreальной.

Третьей по значимости генетической группой является группа ресилификационных каолинов – обеленных и окремненных бокситов после их захоронения под чехлом осадков. Процесс каолинообразования здесь может происходить и на стадиях диагенеза и катагенеза. Часто захороненные осадочные и ресилификационные каолины ассоциируют с углистыми и битуминозными породами, что способствует их обезжелезиванию (обелению) и улучшению качества – физических и технологических свойств. В РФ эта группа распространена и эксплуатируется в большом масштабе.

Кроме этих трех групп каолинов выделяется еще и вулканогенно-гидротермальная и озерно-гидротермальная группа, распространенная в областях с активной вулканической деятельностью (Ероцев-Шак и др., 1991) Они распространены в областях с активно проявленной вулканической деятельностью в различных климатических зонах от бореальной (Камчатка, Курильские острова, до тропической (Индонезия, Филиппины, Гавайи).

Диккит и накрит, чаще всего являются гидротермальными образованиями. Они также связаны с тектонически активными и складчатыми областями.

Очевидна связь крупных месторождений высококачественных каолинов с корами выветривания маложелезистых щелочных гранитов. Месторождения каолинов известны в разных тектонических структурах. Но наиболее благоприятными являются окраины древних щитов.

Анализ распространения каолинов разного возраста в различных палеоклиматических зонах позволил уточнить главные эпохи каолинообразования в истории Земли (рис.1) с определенной тенденцией возрастания масштабов месторождений в мезозое и кайнозое, заметно меньшего масштаба объектов – в палеозое (рис. 2-4) и отсутствие месторождений каолинов в докембрии. Это, скорее всего, связано с более интенсивной эрозией каолинов и их вторичным изменением при метаморфизме.

Установлено близкое совпадение эпох каолинообразования с эпохами и провинциями бокситонакопления. По запасам в мире абсолютно преобладают первичные каолины кайнозойского возраста, расположенные, как и бокситы, в современной тропической зоне Земли с жарким и влажным климатом. Крупные месторождения первичных каолинов имеют меловой возраст (Украинский щит, штат Джорджия, США). Первичные каолины палеозойского возраста промышленного значения не имеют. Среди палеозойских преобладают вторичные (ресилификационные) каолины. В докембрийских отложениях месторождения каолинов отсутствуют.

Беляев В.В. Каолины России: состояние и перспективы сырьевой базы. Сыктывкар. 2003.

Бергер М.Г., Канский Н.Е. О последовательности катагенетических преобразований структурных особенностей каолинита в каменноугольных терригенных породах Днепровско-Донецкой впадины. Доклады АН СССР. 1974. Том 215. №6.

Богатырев Б.А., Матвеева Л.А., Жуков В.В., Магазина Л.О. Синтез каолинита и галлуазита системе «гиббсит-раствор кремнекислоты» при нормальных условиях. Геохимия. 1997. №8, с.851-862.

Генезис и ресурсы каолинов и огнеупорных глин. М.: Наука. 1990.

Ероцев-Шак В.А., Букин А.С., Черкашин В.И. Каолиниты современных гидротермалитов и гидротермальных озер и их структурные особенности. Литология и полезные ископаемые. №3. 1991. С.89 – 106.

Казанский Ю.П. Выветривание и его роль в осадконакоплении, 1969. М: Наука. 1969.115 с.

Каолиновые месторождения и их генезис. Доклады советских геологов. Международный геологический конгресс. XX111 Сессия. Изд. «Наука». 1968.

Месторождения каолинов СССР. М.: Недра. 1971.

Петров В.П. Рассказы о белой глине. М.: Недра. 1973.

Свешникова Е.В. Распределение каолинита в Тихом океане по данным инфракрасной спектроскопии. «Океанология» т. XXI, вып.6, 1991. С.1035-1039.

Чекин С.С., Самогин Н.Д., Финько В.И. /Известия АН СССР. Сер. геол. 1972, №11, С.98.

СВЯЗЬ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА И СКОРОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВУЛКАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА

Кузнецова Е.П.*, Мотенко Р.Г., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В.

Геологический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, * geotap@gmail.com

Были исследованы десять образцов вулканических пеплов, имеющих разный возраст и отобранных в диапазоне высот от 290 до 1630 м в районе Ключевской группы вулканов на Камчатке. Пеплы имели разные вулканы-источники. Цвет образцов изменялся от черного до серого (табл. 1). По гранулометрическому составу все образцы относились к пескам пылеватым [ГОСТ 25100-95, 1996] и имели преобладающий размер частиц 0,01–0,5 мм.

Таблица 1. Характеристика объекта исследования

№ обр.	Возраст, лет	Высота, м	Вулкан-источник	Цвет пепла
1	35	1330	Толбачик	Черный
2	35	1000	–	Пепельный
3	1500	1630	–	Коричневый
4	2000		–	Рыжий
5	2500	746	Шивелуч	Серый
6	7000	695	Хангар	Бежево-желтый
7	7000	290	Хангар	Бежево-желтый
8	8500-9000		–	Коричнево-рыжий
9	950-1400	800	Ключевской	Коричневый
10	15000	130	–	Белый

По результатам химического анализа исследованные нами первичные вулканические стекла были отнесены к трем типам: обр. № 1 и 9 к базальтовому (содержание $\text{SiO}_2 < 53\%$), обр. № 3, 4, 8 и 9 – к андезитовому (содержание $\text{SiO}_2 < 65\%$) и обр. № 2, 5, 6, 7 и 10 – к риолитовому (содержание $\text{SiO}_2 > 65\%$).

Диагностика минерального состава образцов пеплов была проведена с помощью спектроскопии ИК-поглощения на фурье-спектрометре ФСМ-1201 (ЛОМО, Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} с точностью определения частот $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Спектры порошков в суспензии вазелинового масла, нанесенной на пластинку из KBr, снимались при комнатной температуре на воздухе, в качестве образца сравнения использовалась чистая пластинка KBr. Полученные спектры ИК-поглощения позволили состав образца № 2 диагностировать как преимущественно силикатное аморфное вещество («безводный опал»), образцы № 5, 6, 7 диагностированы как опал – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – силикатное водосодержащее стекло с различным количеством входящей воды в молекулярной форме. Состав образца № 1 был определен как преимущественно алюмосиликатное стекло («безводный аллофан»), а образцы № 3, 4, 8 диагностированы как аллофан – $m\text{SiO}_2 \cdot k\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – водосодержащее алюмосиликатное вещество переменного состава с разным количеством входящей воды в молекулярной форме. Наличие в минерале воды в молекулярной форме определялось по присутствию в спектре полосы поглощения с частотой около 1630 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям молекулы H_2O , и по наличию широкой полосы поглощения в области 3000-3600 см^{-1} , принадлежащей валентным колебаниям ОН-связей. В спектрах поглощения исследованных образцов зарегистрировано увеличение в структурах минералов содержания воды с увеличением возраста извержения.

Термическое исследование образцов пеплов было выполнено на дериватографе Q-1500D (Венгрия). Исследование проводилось при нагревании до 1000°C со скоростью 20°/мин. На термограммах всех образцов, за исключением образца № 1, была отмечена потеря адсорбционной (низкой) воды в интервале от комнатной температуры до 110°C, а также зарегистрированы эндотермические эффекты в интервале 110-750°C, соответствующие потере веществом пеплов кристаллизационной (высокой) воды (табл. 2). Результаты термического анализа показали прямую зависимость между величиной общей потери массы (W_{term}) исследованных образцов и их возрастом. Также была обнаружена зависимость

общего количества воды от химического состава стекла, входящего в пепел. Стекла андезитового состава (алюмосиликатные) содержали воды почти в 2 раза больше, чем стекла риолитового состава близкого возраста. Аналогичная зависимость от возраста пеплов была зарегистрирована и для количества гигроскопической (адсорбционной) воды W_g , определенной в независимом эксперименте по высушиванию образцов. Для пеплов, содержащих опал, количество воды заметно меньше, чем для пеплов того же возраста, содержащих аллофан, что свидетельствует о более высокой скорости преобразования последних.

Полученные экспериментальные данные по содержанию незамерзшей воды в мерзлых вулканических пеплах (W_w) в зависимости от возраста образцов представлены в табл. 2. Обнаружено, что закономерности содержания незамерзшей воды от возраста пеплов и химического состава стекла аналогичны поведению адсорбционной и кристаллизационной типов воды.

Таблица 2. Результаты исследования воды в пеплах разного возраста и состава

№ обр.	W_{term}^* , %	Возраст, лет	Высота, м	Состав стекла	W_g^* , %	W_w^* , %
1	0	35	1330	аллофан безводный	0	0
9	2,5	950-1400	800	аллофан	0,79	1,1
3	3,8	1500	1630	аллофан	1,24	2
4	6,2	2000	1630	аллофан	4,3	10
8	16,8	8500-9000	290	аллофан	7,3	11
2	0,6	35	1000	опал	0	0
5	3,1	2500	746	опал	1	1,1
6	4,4	7000	695	опал	1,32	2
7	6,7	7000	290	опал	2,52	3
10	6,1	15000	129	опал	0,93	25

*Примечание: W_{term} – количество воды, масс. %; W_g , W_w – соответственно гигроскопическая влажность и влажность за счет незамерзшей воды (по отношению к массе сухого грунта), %

Следует отметить необычное поведение образца № 10 из группы опалов, возраст которого составляет около 15000 лет. В соответствии с установленной нами закономерностью, этот образец должен был содержать максимальное количество кристаллизационной, гигроскопической и незамерзшей воды. Однако, значение количества воды первого и второго типов значительно занижено, а содержание воды третьего типа оказалось неожиданно большим (табл. 2). Анализ засоленности пеплов показал, что по ГОСТ 25100-95 все исследованные пеплы за исключением образца № 10 относятся к незасоленным; пепел № 10 относится к сильно засоленным. По результатам химического анализа водной вытяжки пепла № 10 сумма солей составляет 1,815% от массы вещества, а по химическому составу представлена преимущественно сульфатами (содержание SO_4^{2-} составляет 1,242% от массы вещества).

МАГНИТНЫЕ МИКРОЧАСТИЦЫ ИЗ ГЛУБОКОВОДНЫХ ГЛИН

Седьмов Н.А. *, Залуцкий А.А.

Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль, * zalutskii@mail.ru

Изучены два образца глубоководных глин. Первый образец поднят с глубины 5000 метров в Западно-Австралийской котловине Индийского океана во время 35 рейса научно-исследовательского судна НИС «Витязь» на ст.5172. Длина колонки равна 250 см. Другая колонка была поднята со дна Тихого океана во время 33 рейса НИС «Витязь» с глубины 5700м. на ст.5038. Длина колонки 400 см. Подробное описание донных осадков ст. 5172, ее местоположение и методика отбора образцов приведены в работе [1].

Донные осадки широко используются при палеомагнитных исследованиях, поскольку обладают малой скоростью накопления материала и хорошо стратифицируются. Эти исследования имеют большое значение для установления закономерностей осадконакопления, изучения истории магнитного поля Земли и решения частных вопросов морской геологии.

Из образцов глубоководных глин методом магнитной сепарации была выделена магнитная фракция. Изучение с помощью световой и растровой электронной микроскопии показало, что основная ее масса представлена черными непрозрачными с блестящей поверхностью частицами неправильной формы. Иногда встречаются кристаллы октаэдрической формы, которые свойственны чистому магнетиту. Иногда встречаются сферические частицы, но их количество не превышает 1-2 % от общего числа. Практически все сферические частицы, обнаруженные в донных осадках, имеют гладкую поверхность без видимых следов разрушения. Основная же часть магнитной фракции представлена зернами магнетита или титаномагнетита, который имеет терригенное, вулканогенное или эдафогенное происхождение.

Были сняты мессбауэровские спектры магнитной фракции, полученной из различных участков колонок ст.5172 и ст.5038. Спектры весьма сходны между собой. По данным мессбауэровской спектроскопии основным минералом изученных объектов является магнетит. В некоторых образцах присутствует незначительное количество гематита, который образовался при окислении магнетита. Отличительная особенность магнетита, зафиксированная по мессбауэровским данным - его нестехиометричность. Как показала математическая обработка, в большинстве полученных спектров имеется заметное уширение линий секстета В для магнетита, что может свидетельствовать об изоморфных замещениях в его решетке. Этот факт подтверждается термомагнитными исследованиями имеющейся магнитной фракции. Установлено, что температура Кюри всех образцов, как из колонки ст.5172, так и ст.5038, ниже температуры Кюри чистого магнетита на 30-50 °С.

Разложение экспериментальных мессбауэровских спектров для фазы магнетита на три секстета, а не на два, как обычно, позволило получить параметры, хорошо согласующиеся с теми, что приведены в работах [2,3]. Это позволяет сделать вывод о том, что основной минералогической фазой магнитной фракции из глубоководных глин является титаномагнетит $Fe_{3-x}Ti_xO_4$ с различной степенью замещения атомов железа на атомы титана.

- Свальнов В.Н. Четвертичное осадконакопление в восточной части Индийского океана., Наука, 1983, с.192.
Tanaka H., Koho M. Mossbauer spectra of titanomagnetite: a reappraisal., J. Geomag. Geoelectr., 1987, v.39, p.463-475.
Jensen S., Shive P. Cation distribution in sintered titanomagnetites . J. of Geophys. Res. 1973, v.78, n/35, p.8474-8480.

СЕКЦИЯ С3. СВОЙСТВА ГЛИН, ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ; ОРГАНО-ГЛИНИСТЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ; ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ДР.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



НАНОЧАСТИЦЫ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Соколов В.Н.*, Чернов М.С.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова (МГУ), геологический факультет, Москва, *sokolov@geol.msu.ru

Наноматериалы широко встречаются в природе. Глинистые породы, содержащие наночастицы глинистых и неглинистых минералов, оксидов железа, органического вещества с размерами меньше 100 нм, являются одним из типичных представителей природных наноматериалов со своими наноструктурами. Под наноструктурой авторы понимают пространственную организацию вещества породы, сложенную наноструктурными элементами (нанокристаллами, наночастицами нанослоями и др). Наноструктуры обладают особыми свойствами, которые присущи нанослоям, нанокристаллам и наночастицам. Эти особые свойства связаны с так называемым размерным эффектом.

Изучение минерального состава с помощью просвечивающего электронного микроскопа, рентгеноструктурного анализа и инфракрасной спектроскопии показало, что в глинистых породах может содержаться большое количество наночастиц глинистых минералов с размерами менее 100 нм. Например, в моренных суглинках г. Москвы (gId), содержание минеральных наночастиц достигает 33 %, среди которых в основном встречаются неупорядоченные смешанослойные глинистые минералы типа иллит-сметиты с преобладанием сметитовых пакетов, сильно выщелоченный иллит и каолинит.

В гидротермальных грунтах Южной Камчатки содержится до 28 % наночастиц глинистых минералов, представленных железистым сметитом и смешанослойным минералом типа каолинит-сметит.

Наноморфологические исследования показали, что местами локализации наночастиц в моренных отложениях являются углубления микрорельефа на поверхности песчаных и пылеватых зерен, покрытых глинистыми рубашками, а также участки поверхности глинистых микроагрегатов. Минеральные

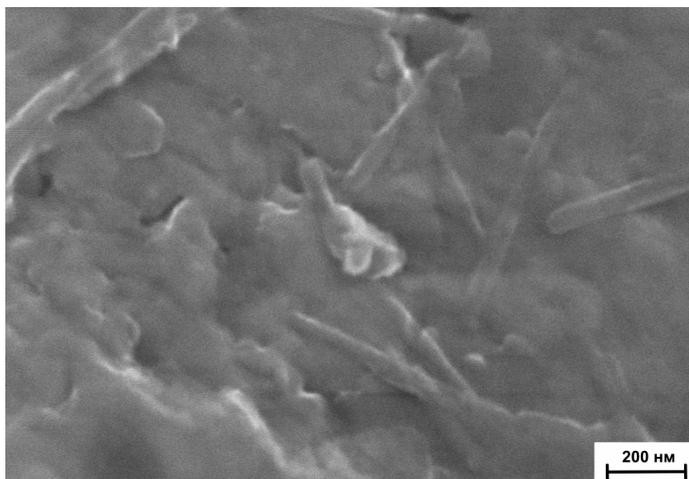


Рис. 1. РЭМ изображение минеральных наночастиц на поверхности кварцевого зерна в суглинке донской морены (г. Москва).

наночастицы в моренных суглинках имеют псевдоглобулярную, псевдогексагональную, пластинчатую и листообразную форму с диаметрами ~30-100 нм. Реже встречаются наночастицы анизометричной формы в виде узких пластин или иголок длиной ~200-400 нм и шириной ~20-50 нм (рис. 1).

Ультрадисперсная фракция (<0,1 мкм), выделенная из суглинка донской морены г. Москвы, представлена минеральными наночастицами трех морфологических разновидностей: 1 - многочисленными изометричными наночастицами псевдоглобулярной формы с диаметрами 30-100 нм; 2 - анизометричными пластинчатыми и

листообразными наночастицами с размерами до 100-200 нм; 3 – наночастицами анизометричной игольчатой формы длиной 200-300 нм и диаметром 30-50 нм.

Изучение физико-химических свойств ультрадисперсной фракции, выделенной из суглинков донской морены, показало резкое увеличение практически всех показателей свойств, характеризующих физико-химическую активность нового минерального наноматериала, представленного в основном наночастицами смешанослойных минералов типа иллит-сметит. Полученные данные позволяют говорить о том, что наночастицы глинистых минералов, содержащиеся в больших количествах в глинистых породах, могут использоваться в качестве высокоэффективных сорбентов, а также как дешевый и долговечный природный материал для создания искусственных защитных экранов против распространения в природных грунтах различных загрязнений.

Глинистые породы, сформированные в результате гидротермальной переработки вулканических туфов, андезитов, андезито-базальтов и андезито-дацитов Верхне-Паужетского и Нижнее-Кошелевского термальных полей Южной Камчатки содержат участки, сложенные минеральными наноструктурами. Минеральные наноструктуры гидротермальных глин из района Верхне-Паужетского термального поля носят унаследованный (псевдоморфный) характер и в основном относятся к глобулярно-пластинчатому типу (рис. 2). Они сложены пластинчатыми наночастицами железистого смектита толщиной 50 - 100 нм.

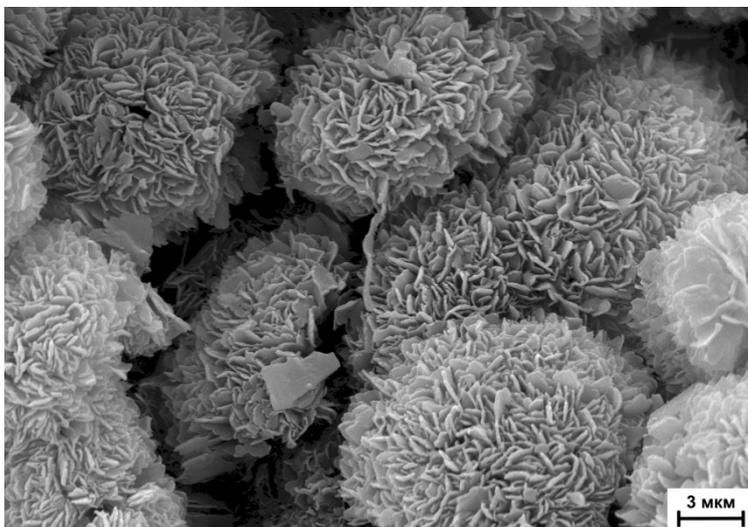


Рис. 2. Глобулярно-пластинчатая наноструктура гидротермальной глины из района Верхне-Паужетского термального поля Южной Камчатки.

Большинство минеральных наноструктур Нижне-Кошелевского термального месторождения относятся к доменоподобному типу. Они состоят из ассоциаций пластинчатых наночастиц смешанослойного минерала типа каолинит-сметит и железистого смектита, контактирующих базальными поверхностями. Толщина пластин изменяется от 50 до 100 нм, а их диаметр достигает 1 мкм.

Присутствие в гидротермальных глинах южной части полуострова Камчатки минеральных наноструктур, сложенных высокодисперсными

наночастицами смектитового состава может объяснить присутствие в этих отложениях специфических геохимических барьеров, оказывающих большое влияние на перераспределение и концентрирование основных рудных, щелочных и редкоземельных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 10-05-00503а.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ АЛЮМОСИЛИКАТАМИ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ SiO₂ И Al₂O₃

Пинский Д.Л.*, Курочкина Г.Н.

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино, * pinsky@issp.serpukhov.su

Сорбция органических молекул алюмосиликатами играет чрезвычайно важную роль в природе, поскольку этот процесс лежит в основе образования органоминеральных соединений многих природных систем (почвы, глины, грунты и т.д.). Вместе с тем, механизмы образования органоминеральных соединений изучены крайне слабо из-за их сложности, трудности выделения из природных объектов без разрушения, очистки, идентификации и последующего изучения механизмов образования и трансформации. Большое значение имеет влияние неоднородности поверхности природных алюмосиликатов на адсорбционные процессы, обусловленное их химическим составом и слоистой структурой кристаллов. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование кинетики адсорбции полимерных органических молекул, включающих различные функциональные группы, синтетическими алюмосиликатами с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃.

Исследования проводили с использованием специально синтезированных гелей с различным содержанием кремнезема и глинозема (табл. 1). Полученные соединения являются простейшими аналогами высокодисперсных природных алюмосиликатов. Соотношение кремнезема и глинозема в гелях определяет величину положительного или отрицательного заряда поверхности и, следовательно, общий заряд поверхности, который также может быть положительным или отрицательным в природных условиях.

Таблица 1. Физико-химические и структурно-сорбционные характеристики гелей*

Характеристики	Адсорбент				
	С	АС-1	АС-2	АС-3	А
SiO ₂ , %	100	49,3	34,0	17,0	0
Al ₂ O ₃ , %	0	20,9	36,4	53,2	100
Кристаллохим. состояние	аморф.	аморф.	аморф.	аморф.	аморф.
Уд. поверхность по Аг (Суд.), м ² /г	750	167	248	194	244
Знак суммарного заряда	–	–	+	++	+++

*С – силикагель; АС-1, АС-2, АС-3 – алюмосиликагели, А – алюмогель.

Методика получения синтетических алюмосиликатов изложена в работе Г.Н. Курочкиной и Д.Л. Пинского (2002). В качестве адсорбентов выбраны алифатические полиэлектролиты (ПЭ) с заданным составом функциональных групп: поливиниловый спирт (ПВС, ОН), полиакриловая кислота (ПАК, СООН), полиакриламид (ПАА, CONH₂), сополимер производных акриловой кислоты (ПАА-1; CONH₂, (СО)₂NH, СООН) и неполностью гидролизованый полиакрилонитрил (К-4; СООН, СООНa, CONH₂).

Кинетику адсорбции ПЭ изучали при 20, 25, 50 и 90°C в 1% суспензии путем добавления к навеске адсорбента раствора полимера соответствующей концентрации. Суспензию взбалтывали 1-2 минуты на мешалке в закрытых сосудах, затем оставляли в состоянии покоя на 15, 30, 60 и т.д. минут, после чего разделяли твердую и жидкую части центрифугированием. Центрифугаты термостатировали при 20°C в течение 15-30 мин. и определяли в них концентрацию ПЭ вискозиметрическим методом.

Адсорбцию рассчитывали по формуле:

$$\Gamma \text{ (мг/г)} = (C_0 - C_t) \cdot V \cdot 10 / m \text{ или } \Gamma_1 \text{ (мг/м}^2 \text{)} = (C_0 - C_t) \cdot V \cdot 10 / m \cdot S, \text{ (1)}$$

где Γ и Γ_1 величины адсорбции в мг/г и мг/м², соответственно; C_0 – начальная и C_t – концентрации полимера в растворе к моменту времени t , г/ 100 мл; m – навеска адсорбента, г; S – удельная поверхность, м²/г.

Показано, что в целом для исследуемых ПЭ, исключая ПВС, характерна специфическая адсорбция на гетерополярных адсорбентах и формирование адсорбционных слоев происходит в соответствии с теорией Зильберберга (Silberberg, 1962). Первая стадия адсорбции отвечает такой ориентации макромолекул или надмолекулярных структур, когда полярные группы закрепляются, прежде всего, на

активных участках поверхности сорбента силами электростатического притяжения. Затем идет более медленный процесс активированной хемосорбции. Очевидно, в качестве хемосорбционно-активных участков поверхности в природных алюмосиликатах могут выступать, положительно заряженные участки. При этом возможна частичная гидрофобизация поверхности в результате переориентации органических молекул гидрофобными частями в объем раствора. После того, как формирование первого адсорбционного слоя закончится, на нем формируется второй слой за счет более слабых ван-дер-ваальсовых сил. При этом полярные группы органических молекул образуют внешнюю часть второго слоя, и поверхность снова приобретает гидрофильные свойства.

Нашими исследованиями, а также работами других авторов показано, что органоминеральные пленки на поверхности почвенных алюмосиликатов не образуют сплошного покрытия, а имеют фрагментарный (островной) характер и приурочены, главным образом, к наиболее активным участкам поверхности: дефектам, граням, устьям пор и т.д. Образование прочных органоминеральных поверхностных соединений на отдельных хемосорбционно-активных участках поверхности, обладающих свойствами отличными от свойств поверхности исходного алюмосиликата, свидетельствует о кластерном характере образующихся поверхностных соединений.

Установлено, что при взаимодействии алюмосиликатов с раствором ПАК на начальной стадии процесса наблюдается отрицательная адсорбция ПЭ, которая со временем переходит в положительную. Выраженность этого механизма увеличивается с ростом доли Al_2O_3 в составе алюмосиликата. Аналогичное поведение имеет место при адсорбции гуминовых кислот почвы на природных алюмосиликатах с высоким содержанием глинозема. При повышении температуры происходит закономерное сокращение времени перехода отрицательной адсорбции в положительную.

Предложена физическая модель отрицательно-положительной кинетики адсорбции органических молекул глинистыми минералами с высокой долей положительно заряженной поверхности и метод расчета кинетических параметров (констант скорости и энергии активации процесса) для всего диапазона времени взаимодействия. Модель основана на рассмотрении одновременно протекающих процессов быстрой безбарьерной отрицательной адсорбции карбоксил содержащих ПЭ на отрицательно заряженных участках поверхности алюмосиликатов и более медленной положительной активированной хемосорбции молекул органического вещества положительно заряженными участками поверхности. Выполнен расчет энергии активации адсорбции ПАК на АС-1 и АС-2.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-04-00652

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ОСАДКОВ

Соколов В.Н.^{1*}, Осипов В.И.²

1 – МГУ им. М.В.Ломоносова, Геологический факультет, 2 – Институт Геоэкологии им. Е.М.Сергеева РАН, г. Москва,
* sokolov@geol.msu.ru

Присутствие органического вещества играет важную роль в процессе структурообразования глинистых осадков. При интенсивном поступлении органических остатков в осадок они могут захороняться в виде торфа и сапропеля. Слабо разложившиеся органические осадки выглядят как детрит, сохранивший структуру элементов растительности (Осипов, Соколов, Ангелов, Шлыков 1982). Такие остатки не образуют органо-минеральных соединений, а присутствуют в глинистой массе в виде отдельных включений. На рис. 1 показана ячеистая микроструктура современного озерного ила. В осадке хорошо прослеживается растительный детрит, включающий обилие органических остатков, полуразложившиеся фрагменты стеблей листьев озерной флоры, органическую клетчатку.

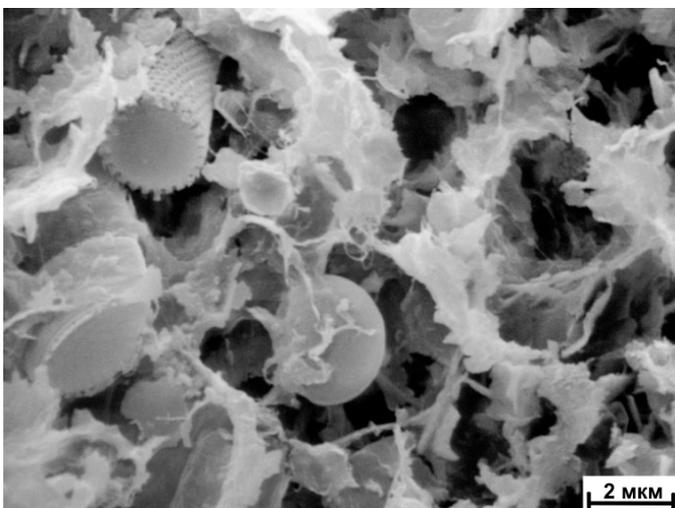


Рис. 1. Микроструктура современного озерного ила оз. Воже.

Однако большинство рассеянных растительных остатков, попадающих в осадки, быстро разлагается. Одним из продуктов разложения органического вещества являются гуминовые кислоты, повсеместно встречающиеся в молодых осадках мелководных заливов, лагун, лиманов, стариц, болот, озер и т. д. Экспериментальные исследования микростроения гуминовых соединений (гуминовых кислот и гуматов), экстрагированных из современных озерных осадков, показали, что гуминовые кислоты склонны образовывать высокопористые глобулярные агрегаты размером ~ 40 – 80 нм.

Такие глобулы могут формироваться за счет сворачивания гибких молекулярных цепей гуминовых кислот в кольца, устойчивость которых обеспечивается молекулярными связями.

Образующиеся при разложении органики гуминовые кислоты и их растворимые гуматы, активно адсорбируются на базальной поверхности и сколах частиц глинистых минералов с образованием органо-минеральных комплексов. Это гидрофиллизует поверхность минералов, нейтрализует положительные заряды на сколах, формирующихся в кислых условиях, и повышает стабилизацию частиц в суспензии. В результате создаются благоприятные условия для взаимного перемещения частиц и самопроизвольного уплотнения осадка. На рис. 2 показаны глобулярные агрегаты гумусового вещества размером 30 - 60 нм, адсорбированные на торцах листообразных микроагрегатов монтмориллонитовых и иллитовых частиц.

Учитывая, что ячеистое микростроение формируется в результате коагуляции предварительно агрегированных в микроагрегаты глинистых частиц, можно сделать вывод о возможности существенного влияния на этот процесс органического вещества.

Наряду с повышением устойчивости коллоидной системы вследствие гидрофиллизации базальных поверхностей и нейтрализации положительно заряженных сколов глинистых частиц и их микроагрегатов, присутствие в глинистых осадках гидрофобных битумоидных соединений и липидов приводит к формированию на поверхности глинистых частиц и их микроагрегатов гидрофобных пленок и гидрофобизации отдельных участков поверхности структурных элементов и, тем самым, способствует их коагуляции (рис.3).

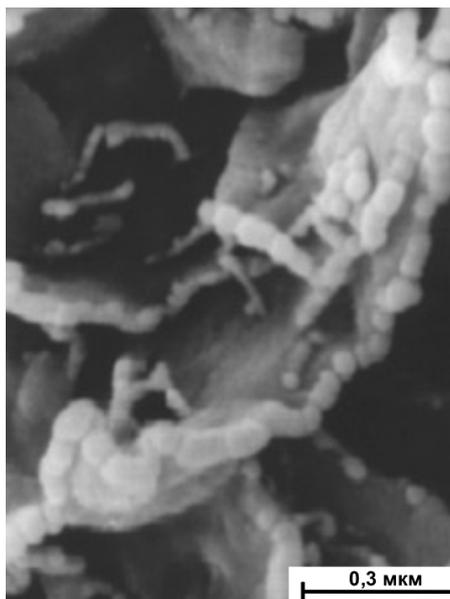


Рис.2. Глобулярные агрегаты гумусового вещества на торцах листообразных микроагрегатов монтмориллонитовых частиц

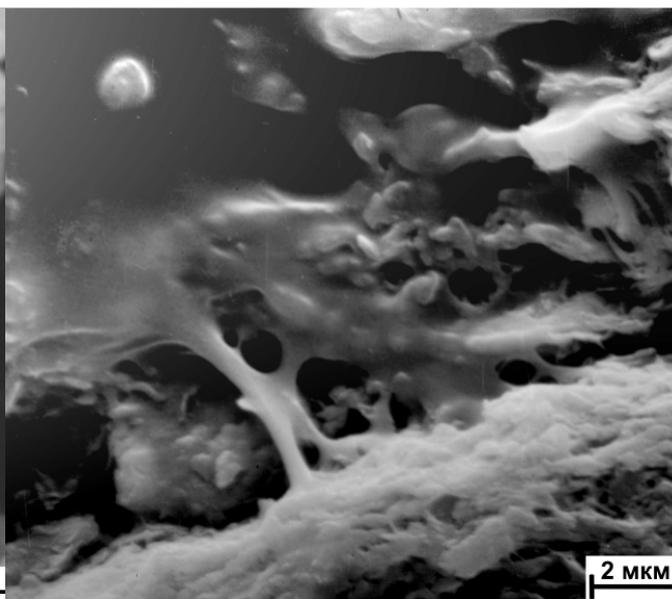


Рис.3. Пленка гидрофобного органического вещества на поверхности микроагрегатов глинистых частиц

Присутствие гидрофильной органики может быть одной из причин формирования в озерных отложениях более тонкодисперсной ячеистой микроструктуры, по сравнению с осадками морского генезиса (Соколов, 1988; Осипов, Sokolov, 1978).

Осипов В.И., Соколов В.Н., Ангелов К.А., Шлыков В.Г. Изучение органического вещества в глинах и его влияние на анизотропию прочностных свойств // Вопросы инженерной геологии и грунтоведения. Вып. 5. М., Изд-во МГУ, 1982. С. 69-88.

Соколов В.Н. Инженерно-геологическая классификация микроструктур глинистых пород // Инженерная геология, 1988. №4. С. 25-41.

Osipov V.I., Sokolov V.N. Microstructure of recent clay sediments examined by scanning electron microscopy. Ed. by W.B.Walley. Publ. 1978. Geo Abstracts. Norwich. England. P. 29-40.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В КАТАЛИЗЕ

Тимофеева М.Н.^{1*}, Ханхасаева С.Ц.²

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 2 – Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ,
* timofeeva@catalysis.ru

В настоящее время значительное внимание уделяется созданию новых полифункциональных материалов на основе различных слоистых алюмосиликатных систем (САС). Химический состав и физико-химические свойства модифицированных САС можно варьировать в достаточно широких пределах, изменяя конструкцию САС путем обмена межслоевых катионов на объемные полиоксокатионы с последующей термообработкой. Использование смешанных полиоксокатионов (Ce,Al-, Ti,Al-, La,Al- и др.) позволяет получать бифункциональные каталитические системы, одновременно обладающих высокой поверхностной кислотностью и центрами, способными к окислительно-восстановительным превращениям.

В данной работе представлены результаты систематических исследований по установлению связей между условиями синтеза, текстурными, физико-химическими и каталитическими свойствами Fe,Al-, Cu,Al- и Zr,Al-содержащих систем, полученных на основе природного САС и смешанных Fe,Al-, Cu,Al- и Zr,Al-полиоксокатионов (Тимофеева, Ханхасаева, 2009; Timofeeva et al., 2009; 2011). С привлечением широкого набора физико-химических методов (РФА, ²⁷Al ЯМР, низкотемпературной адсорбции азота, УФ-ДО, ИК-спектроскопии с использованием молекул-зондов CO, CDCl₃, PhCN, пиридин и конго красный) были установлены общие принципы синтеза микропористых Fe,Al-, Cu,Al- и Zr,Al-модифицированных САС, позволяющие целенаправленно изменять текстурные и физико-химические свойства материалов.

На примере реакций димеризации ацетона и присоединения метанола к окиси пропилена показано, что кислотно-каталитические свойства Zr,Al-САС можно регулировать, варьируя количество введенного в систему алюминия и циркония.

Показано, что в реакциях окисления фенола и органических красителей пероксидом водорода каталитическая активность и стабильность Fe-модифицированных САС определяется степенью диспергирования атомов железа в системе, координационным окружением ионов железа в матрице и доступностью каталитического центра для реагентов. Регулирование этих параметров возможно путем изменения: а) метода введения ионов железа; б) OH/(Al + Fe) и Fe/Al соотношения реагентов, и в) времени «старения» OH/Fe,Al-пилларированного раствора. Установлено, что активность и стабильность Fe-САС сопоставимы по этим характеристикам с синтетическими железосодержащими цеолитами, однако их активность несколько ниже Cu,Al-САС. Различие механизмов окисления фенола пероксидом водорода в присутствии Fe-САС и Cu,Al-САС показано методом ЭПР с использованием ловушки радикалов 2,2,6,6-тетраметилпиперидина (ТЕМР).

Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts., Talsi E.P., Panchenko V.N., Golovin A.V., Dashinamzhilova E.Ts., Tsybulya S.V., Appl. Catal. B: Environmental, 90 (2009) 618

Тимофеева М. Н., Ханхасаева С. Ц., Кинетика и катализ, 50 (2009) 1;

Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil A., Doronin V.P., Golovin A.V., Andreev A.S., Likhoholov V.A., Appl. Catal. B: Environmental, 104 (2011) 54.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ХОДЕ АДсорбЦИИ НА МОНТМОРИЛЛОНИТЕ И ПАЛЫГОРСКИТЕ

Алексеева Т.В.^{1*}, Золотарева Б.Н.¹, Колягин Ю. Г.²

1-Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино, 2 - Химфак МГУ им. Ломоносова, Москва, *alekseeva@issp.setpukhov.su

В почвах умеренного климата 50-75% органического вещества (ОВ) связано с минералами и является частью органо - минеральных комплексов. Известна роль органо-минеральных взаимодействий в формировании почвенных агрегатов, судьбе загрязняющих веществ, влиянии на процессы минерализации ОВ. Малоизученным остается вопрос о структурных особенностях ОВ в составе органо - минеральных комплексов почв различного генезиса. Интерес к такого рода исследованиям неуклонно растет с внедрением метода твердофазной ¹³C- ЯМР спектроскопии, которая позволяет изучать «углеродный скелет» органических молекул прямым методом, без их разрушения. В данной работе была изучена адсорбция препаратов гуминовых кислот (ГК) на монтмориллоните и палыгорските. Цель исследования состояла в изучении структурных характеристик ОВ в составе полученных органо-минеральных комплексов в сравнении с исходными препаратами ГК.

Для экспериментов были взяты бентонит из месторождения Вайоминг (Na – монтмориллонит), переведенный в Са - форму и мономинеральная палыгорскитовая глина (отложения верхнего карбона, Коломна, Московская область). Минералогический состав исходных глин и органо-минеральных комплексов изучен методом рентгеновской дифрактометрии. Препараты ГК были выделены методом щелочной экстракции из образцов гумусово-аккумулятивных горизонтов выщелоченного чернозема (Воронеж) – 1ГК и темно-каштановой почвы (Волгоград) – 2ГК. Третий препарат (3ГК) - коммерческая гуминовая кислота (гумат Na) фирмы Aldrich. Изотермы адсорбции препаратов ГК минералами были получены для температуры 25°C, длительность экспериментов составляла 48 часов. Химический состав препаратов ГК и ОВ полученных в эксперименте органо-минеральных комплексов изучен на CNS анализаторе (Elementar Vario EL III), их структурно-групповой состав - методами ИК- спектроскопии (техника KBr, Nicolet 6700) и твердофазной ЯМР спектроскопии на ядрах ¹³C (спектрометр ЯМР - AVANCE- II NMR 400, фирма Bruker).

Изотерма адсорбции препарата 1ГК палыгорскитом относится к комбинации S + L – типов, а монтмориллонитом – к S-типу. Изотермы адсорбции препаратов 2ГК и 3ГК палыгорскитом относятся к H-типу (высокое сродство), а монтмориллонитом к L- типу. Ни в одном из 6 экспериментов адсорбция препаратов ГК не достигла насыщения и ограничивалась растворимостью препаратов ГК.

Препараты 1ГК и 2ГК имеют аналогичные характеристики ИК – и ¹³C-ЯМР спектров. Для обоих характерно близкое содержание алифатических (АЛ) и ароматических (АР) структур (28 – 31%); содержание O-алкилов (48 -100 ppm) – 16-20 %; и карбоксильных групп (160 – 190 ppm) – 16-17%. Показатель ароматичности, рассчитанный как [AP/(AP+AL)]*100%, составляет 39 и 35 % соответственно. ¹³C-ЯМР спектр препарата 3ГК резко отличается преобладанием алифатических структур (60%) и, соответственно, низкой величиной показателя ароматичности (25%).

В ходе взаимодействия препаратов ГК с минералами обнаружен избирательный характер адсорбции отдельных структурных фрагментов ГК. В качестве общей закономерности можно подчеркнуть обогащение органо-минеральных комплексов алифатическими структурами: алкилами, O-алкилами (углеводами) и ацетальными группами. Преимущественная сорбция O-алкилов обнаружена в экспериментах 1ГК и 2 ГК с палыгорскитом. Здесь же дополнительно имеет место сорбция органических молекул с малым молекулярным весом (белков, восков). В экспериментах 1ГК и 2 ГК с монтмориллонитом сорбируются преимущественно алкилы (линейные полиметилены). В экспериментах с коммерческим препаратом 3ГК при его адсорбции на обоих минералах также наблюдается снижение степени ароматичности ОВ органо-минеральных комплексов. Оно имеет место за счет увеличения доли

алкилов (область спектра 0 – 48 ppm). На спектрах комплексов характерно появление наряду с пиком 33 ppm интенсивного пика в области 31 ppm и слабого пика в области 38 ppm.

Избирательный характер сорбции находит свое отражение и в изменении элементного состава гуминовых веществ в составе комплексов, для которых характерно снижение величины отношения C/N, что отражает более алифатический характер ОВ комплексов и (или) сродство N – содержащих групп по отношению к поверхностям изученных силикатов. Как следствие, ОВ комплексов приобретает черты, которые в большей степени присущи фульвокислотам.

Особенности фракционирования ГК в ходе их адсорбции контролируются свойствами минеральных поверхностей и обусловлены различными механизмами их взаимодействия. Взаимодействие монтмориллонита с неполярными алкильными группами относится скорее к слабым (Ван-дер-Ваальсовское или гидрофобное), чему отвечает и преимущественный тип изотерм адсорбции (L). Механизмы связывания препаратов ГК с палыгорскитом имеют, по-видимому, химическую природу, чему отвечает H-тип изотерм адсорбции. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о вовлечении в эти процессы CH_2 групп и, возможно, амидов. Мы предполагаем наличие у палыгорскита особого сродства по отношению к мелким органическим молекулам (белкам, воскам, моносахаридам), адсорбция которых может затрагивать и полости каналов в его структуре. Полагаем, что ключевым фактором здесь выступает большое количество реакционно-способных ОН – групп. Алексеева и др (2009) показали, что ОВ в составе таких органо-минеральных комплексов устойчиво к деградации и способно сохраняться в течение крайне длительного промежутка времени (палеопочва карбона, возраст около 300 млн лет). Другим примером подобного комплекса является голубой пигмент древних майя, в состав которого входит растительный краситель индиго (*Indigofera suffruticosa*) и палыгорскит (Hubbard B. et al., 2003). Данный пигмент обладает непревзойденной устойчивостью к фото-, биodeградации, химическим воздействиям.

Исследования выполнены при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» и грантов РФФИ 08-04-01552, 09-04-00652, 11-04-00938

1. Алексеева Т.В. и др. Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосковья // ДАН. 2009. 425 (2). С. 265-270.
2. Hubbard B. et al. Structural study of Maya Blue : textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts // Clay and Clay minerals. 2003. V. 51 (3). P. 318-326

БЕНТОНитОВАЯ ГЛИНА ЗЫРЯНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КУРГАНСКОЙ ОБЛАСТИ КАК СОРБЕНТ ИОНОВ СВИНЦА (Pb) И КАДМИЯ (Cd)

Костин А.В.*, Мостальгина Л.В., Бухтояров О.И.

ГОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган, * alexandr.v.kostin@gmail.com

Изучена сорбционная способность ионов двух небioгенных металлов (кадмия и свинца) на бентонитовой глине Зырянского месторождения. Результаты проведенного нами рентгенофазного анализа показали, что в образцах глины выделяются следующие фазы: монтмориллонит, низкотемпературный кварц, иллит, каолинит, палыгоскит. Основным породообразующим минералом глины Зырянского месторождения является монтмориллонит, состав которого соответствует формуле $\text{Na}_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. В исследованиях использовали бентонитовую глину приготовленную по стандартной методике (ГОСТ 21560.0-82).

Поглотительную способность глины определяли в статических условиях в диапазоне концентраций от 0,005 ммоль/л до 1 ммоль/л с использованием модельных растворов нитратов свинца и кадмия: навеску минерала массой 1,0000 г помещали в 50,00 мл модельного раствора соответствующей соли или смеси солей. Концентрацию ионов металлов в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии («Комплекс вольтамперометрический СТА» компании ООО «ЮМХ»).

Исследование кинетических параметров сорбции ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на бентонитовой глине показало, что время установления равновесия ($t = 20^\circ\text{C}$) не превышало 1 часа (Рис. 1). Скорость сорбции в начальный момент времени была максимальной и составляла для ионов кадмия $1,45 \cdot 10^{-3}$ ммоль \cdot г $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$, а для ионов свинца - $2,72 \cdot 10^{-3}$ ммоль \cdot г $^{-1}\cdot$ с $^{-1}$.

Для двух исследуемых ионов металлов получены изотермы сорбции ($t = 20^\circ\text{C}$). Для ионов свинца вид кривой сорбции приближен к классической изотерме сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,9998 (A_∞ - предельное значение сорбции равно 2,312 ммоль \cdot г $^{-1}$). Кривая сорбции иона кадмия соответствует частному решению уравнения для двухслойной адсорбции полимолекулярной теории адсорбции (коэффициент корреляции равен 0,9645). В исследуемом интервале концентраций сорбция ионов свинца выше сорбции ионов кадмия (рис. 2).

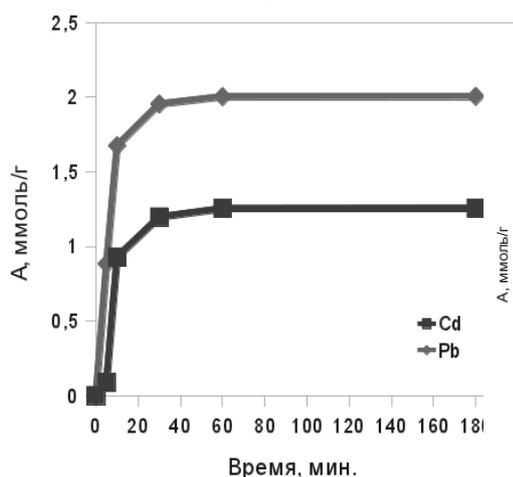


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов свинца и кадмия ($t = 20^\circ\text{C}$, $C_{\text{исх}} = 0,1$ ммоль \cdot л $^{-1}$)

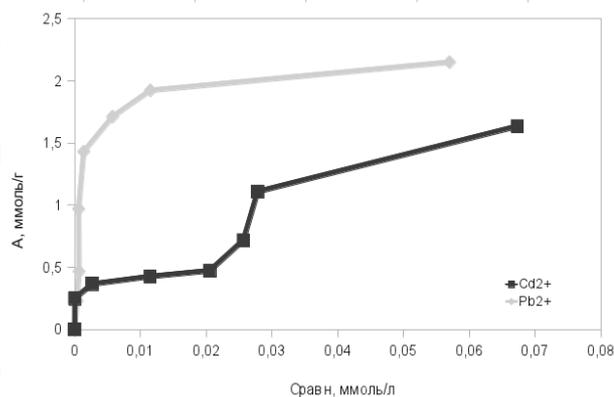


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов свинца и кадмия ($t = 20^\circ\text{C}$)

Изучена сорбция ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} из модельных растворов содержащих оба иона при молярном соотношении 1:1. В этом случае изотерма сорбции как ионов свинца

($r = 0,9984$, $A_\infty = 2,482$ ммоль \cdot г $^{-1}$), так и ионов кадмия ($r = 0,9883$), могут быть описаны уравнением Ленгмюра (Рис.3). Степень сорбции ионов свинца в присутствии ионов кадмия практически не изменилась, а степень сорбции ионов кадмия в присутствии ионов свинца существенно увеличилась.

Изменение вида изотермы сорбции для ионов кадмия может свидетельствовать о смене механизма сорбции.

Известно, что сорбция металла на поверхности монтмориллонита может осуществляться двумя путями:

1) ионный обмен между катионами металла и ионами водорода на поверхности минерала и присоединение по электростатическому механизму катиона металла к отрицательной поверхности монтмориллонита;

2) образование хелатных комплексов металла с Si-O- и Al-O- группами находящимися на поверхности минерала.

Для выявления механизма сорбции исследована сорбционная способность Cd^{2+} и Pb^{2+} из индивидуальных растворов в интервале pH 1 - 13. Резкое изменение степени сорбции Cd^{2+} и Pb^{2+} зафиксировано в интервале pH от 3 до 5. При pH больше 5 степень сорбции изменяется незначительно и приближается к 100 % (Рис. 4).

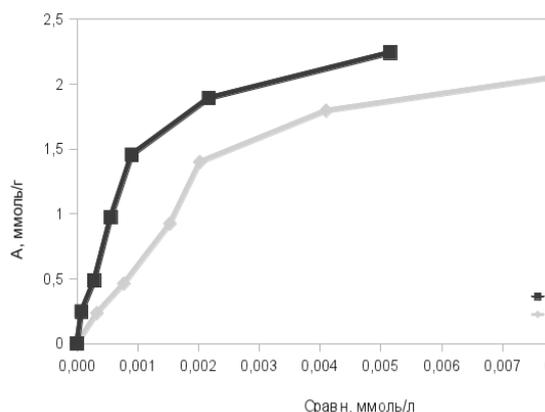


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов свинца и кадмия при совместном присутствии (t = 20 °C)

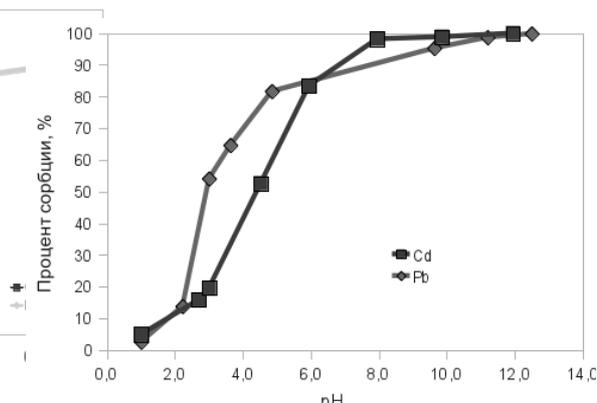


Рис. 4. Зависимость степени сорбции ионов свинца и кадмия от pH

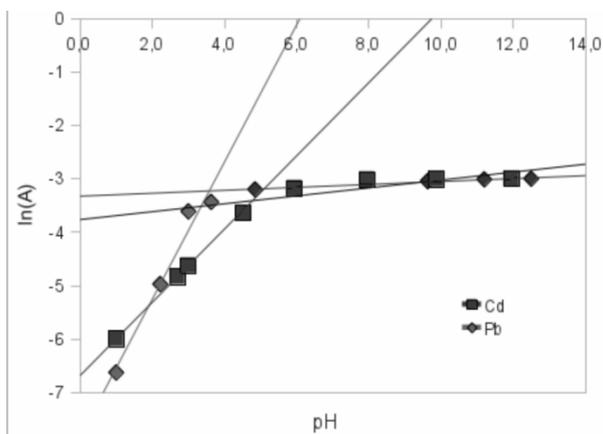


Рис. 5. Логарифмическая зависимость величины сорбции ионов свинца и кадмия от pH

Анализ зависимости степени сорбции от pH представленный в логарифмических координатах показал, что при pH 5,12 для иона кадмия и pH 3,78 для ионов свинца наблюдается смена механизма сорбции. Вероятно, что в области низких значений pH происходит протонирование Al-O- и Si-O- групп, что резко уменьшает величину сорбции с понижением значения pH вследствие вытеснения сорбированных ионов ионами водорода (Рис. 5). В области высоких значений pH происходит образование гидроксокомплексов металлов на поверхности минерала, что способствует повышению сорбционной способности монтмориллонита.

Бентонитовая глина Зырянского месторождения показала высокую сорбционную способность по отношению к ионам свинца и кадмия как в индивидуальных растворах, так и при совместном присутствии. Предложен механизм сорбции.

ФОРМИРОВАНИЕ МИНЕРАЛООРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ ПРИ АДСОРБЦИИ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИАКРИЛАМИДА ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ

Курочкина Г.Н. *, Пинский Д.Л.

Учреждение Российской академии наук Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения (ИФХИБПП РАН),
Пушино Московской области, * colloid41@rambler.ru

Органическая часть почвенного поглощающего комплекса (ППК) представлена, главным образом, гумусовыми веществами, которые в основном закреплены на глинистых минералах почв. В этом проявляется матричная функция почвы, упомянутая в работе Зубковой Т.А. и Карпачевского Л.О (2001). При этом на поверхности глинистых минералов формируются минералоорганические пленки и кластеры, обладающие свойствами отличными от свойств исходной поверхности (Добровольский, 2004; Курочкина и Пинский, 2004; Пинский и Курочкина, 2006). Минералогическую основу почвенного поглощающего комплекса (ППК) составляют высокодисперсные глинистые минералы, из которых наибольшее значение для обмена имеют минералы кристаллического типа 1:1, 2:1 и смешаннослойные. Микроучастки глинистых минералов несущие суммарный отрицательный заряд, хорошо адсорбируют по обменному механизму поликатионы, которые уменьшают отрицательный заряд и агрегативную устойчивость глинистых минералов, влияют на поглощательную способность, буферность и кислотность почв. Известно, что при адсорбции органических веществ на поверхности почвенного минерала может образоваться один или несколько адсорбционных слоев. В случае образования монослоя имеет место частичная гидрофобизация поверхности, что отражается не только на водно-физических свойствах почвы, но и на ее поглощательной способности. При полимолекулярной адсорбции поверхность постепенно приобретает свойства адсорбированного вещества. В результате формируются минералоорганические кластеры, обладающие свойствами отличными от свойств исходной поверхности. Следовательно, изучение образования минералоорганических соединений на поверхности модельных объектов – глинистых минералов за счет адсорбции органических веществ является актуальной задачей, так как адсорбционные слои модифицируют поверхность, придавая им специфичность и избирательные сорбционные свойства.

Цель работы - изучение механизмов адсорбции полиэлектролитов – полиакриловой кислоты и полиакриламида из разбавленных водных растворов глинистыми минералами различной природы и структуры.

Объекты исследования - глуховецкий каолинит, пыжевский монтмориллонит, палыгорскит Калино-дашковского месторождения (серпуховско-московский ярусы карбона) и кварцевый песок Вольского месторождения.

Использованные глинистые минералы имели следующие физико-химические характеристики: монтмориллонит пыжевский – размер частиц: 0,05мк ; ЕКО мг -экв./100 г - 100; теплота смачивания, кал/г – 35,5; удельная поверхность, м²/г- по воде 428; по азоту – 35,5; по н-гексану - 39; по метанолу – 426. Каолинит глуховецкий – размер частиц 1,0 – 1,5 мк; ЕКО, 100 мг-экв.-/100 г - 1,0; теплота смачивания, кал/г –1,3; удельная поверхность, м²/г по воде – 11,5; по азоту – 9,0; по метанолу – 14,0. Минералогический состав палыгорскитовых глин, %: палыгорскит 75-80, монтмориллонит – 10-12, каолинит – 5-6, гидрослюда – 5-6, кварц – 1-2, карбонат ~ 2, гидроокись железа, сульфиды ~ 2-3. В качестве моделей почвенных органических веществ были использованы высокомолекулярные поверхностно-активные соединения – полиэлектролиты (ПЭ) алифатического строения, содержащие в цепи макромолекулы карбоксильную или амидную группы – полиакриловую кислоту и полиакриламид.

Адсорбцию ПЭ на поверхности алюмосиликатов изучали из разбавленных водных растворов вискозиметрическим методом (вискозиметр марки ВПЖ-4 0,82) в зависимости от времени взаимодействия в интервале концентраций ПАА от 1.10⁻⁵ до 1.10⁻¹ % и для ПАК до 1%. Величины удельной поверхности определяли по физической сорбции азота или газохроматографическим методом тепловой десорбции аргона, теплоты смачивания – в адиабатическом калориметре типа Киселева-Ильина с постоянным эквивалентным теплообменом, а сорбцию паров воды изучали в вакуумно-сорбционной

установке типа Мак-Бэна-Бакра с пружинными кварцевыми весами при $25 \pm 0,1$ оС. По сорбции паров воды рассчитывали емкость монослоя и величину удельной поверхности, используя уравнение полимолекулярной адсорбции БЭТ. ИК-спектры снимали на модернизированном спектрофотометре «Спекорд М 80». рН измеряли на лабораторном рН-метре «HANNA рН 211), размер частиц, индекс полидисперсности и дзета-потенциал с помощью анализатора гранулометрического состава «Zetasizer Nano ZS Malver».

Установлено, что кинетика адсорбции полиакриламида (ПАА) и полиакриловой кислоты (ПАК) в первый момент взаимодействия адсорбента с полимером определялась природой активных центров поверхности и составом активных групп ПЭ, то есть лимитировалась химической стадией. В дальнейшем лимитирующей стадией адсорбции становилась диффузия макромолекул к внешней поверхности адсорбента. Эффективная константа скорости адсорбции мала, она зависела от времени адсорбции, вида минерала и ПЭ, а также его концентрации в растворе. Выявлено, что величины предельной адсорбции ПАА и ПАК, полученные из экспериментальных измерений, на всех минералах значительно больше, чем расчетные – необходимые для образования монослоя, что свидетельствует о том, что макромолекулы анионных ПЭ не только распрямляются на поверхности, но и взаимодействуют с ней в виде вторичных образований типа пачек или фибрилл.

Измерения рН растворов и ИК- спектроскопические исследования подтвердили различия в механизме адсорбции ПЭ на почвенных минералах от физической дсорбции до хемосорбции с образованием поверхностных соединений за счет полярных групп ПЭ и поверхностных групп частиц минерала. В результате на поверхности природных алюмосиликатов и почв образуется минералоорганическая кластер-матричная структура, определяющая физико-химические свойства модифицированной поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 09-04-00652

Добровольский В.В. Роль гуминовых кислот в формировании миграционных массопотоков тяжелых металлов // Почвоведение. 2004, № 1, С. 32-39.

Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О. Матричная организация почв. М. Русаки. 2001. 295 с.

Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Образование минералоорганических соединений и их влияние на поверхностные свойства почвенных алюмосиликатов // Почвоведение. 2004. № 4. С. 441-451.

Пинский Д.Л., Курочкина Г.Н. Эволюция учений о физико-химической поглотительной способности почв // Почвенные процессы и пространственно-временная организация почв. М.: Наука. 2006. С. 295-311.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАТРИЕВЫХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ: ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРОЕНИЯ И ДОБАВОК ЭЛЕКТРОЛИТА

Покидько Б.В.*, Мельникова М.М., Плетнев М.Ю.

1 - Московская Государственная Академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, Москва, * pokidko2000@mail.ru

Одной из основных областей применения слоистых силикатов, относящихся к классу смектитов, является их использование в качестве так называемых реологических добавок, в частности регуляторов вязкости при создании парфюмерно-косметических композиций и концентратов моющих средств. Кроме того, использование водных дисперсий слоистых силикатов во многих других областях промышленности, таких как катализ, адсорбционная водоочистка и др. требует исследования реологического поведения таких дисперсий.

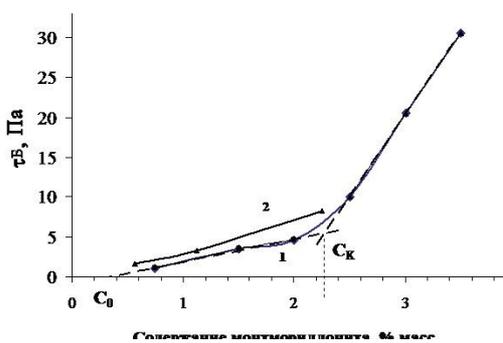


Рис. 1. Зависимость Бингамовского напряжения сдвига водных монтмориллонитовых дисперсий Таганского месторождения от содержания монтмориллонита. 1 – зависимость при высоком содержании электролита (дисперсии, полученные путем разбавления исходной 6% дисперсии, с концентрацией хлорида натрия - 40 ммоль/л), 2 – зависимость при низком

критической концентрации до и после нее. При содержании частиц до точки гелеобразования, зависимость прочностных свойств и вязкости дисперсий от содержания электролита носит экстремальный характер, что может быть связано с т.н. электрореологическим эффектом (Permien, Lagaly, 1995) (рис. 2), в то время как при больших содержаниях частиц зависимость от концентрации электролита монотонная, при этом при определенных концентрациях достигаются максимальные значения пределов прочности гелей (рис. 3). Значения критических концентраций для различных монтмориллонитовых дисперсий, полученные по данным вискозиметрии, близки к теоретическим значениям, полученным исходя из простейшей модели с использованием известного приближения твердых сфер.

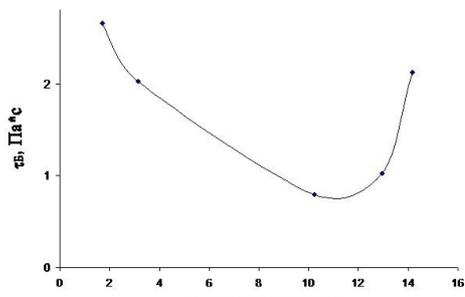


Рис. 2. Зависимость предела прочности 0,76% дисперсии Таганского монтмориллонита от концентрации хлорида натрия (концентрация глинистой дисперсии ниже «критической»)

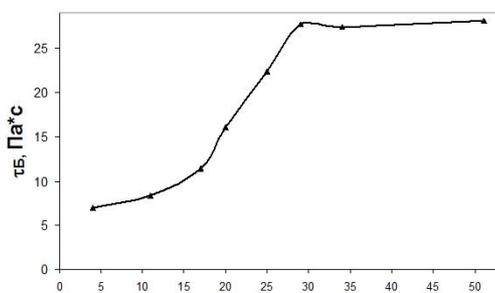


Рис. 3. Зависимость предела прочности 2,25% дисперсии Таганского монтмориллонита от концентрации хлорида натрия (концентрация глинистой дисперсии выше «критической»)

Урьев Н.Б. Физико-химическая динамика дисперсных систем // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 39-62.

Урьев Н.Б., Потанин А.А. Текучесть суспензий и порошков М.: Химия. 1992. 252 с.

Permien T., Lagaly G. The Rheological and Colloidal Properties of Bentonite Dispersions in the Presence of Organic Compounds V. Bentonite and Sodium Montmorillonite and Surfactants // Clays and Clay Minerals. 1995. V. 43. N. 2. P. 229-236.

ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАХ ПРИРОДНЫХ ЛАНДШАФТОВ

Шкинев В.М.^{1*}, Линник В.Г.¹, Данилова Т.В.¹, Крупская В.В.², Шкурпела Е.И.¹

1- Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва, 2- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, * vshkinev@mail.ru

Глобальный атмосферный перенос техногенных загрязнений осуществляется в форме микро- и наночастиц, подобным образом были сформированы поля загрязнения в результате аварии на ЧАЭС в странах Западной Европы, а также Украины, Беларуси и России. Загрязнение Арктического бассейна радионуклидами и другими техногенными загрязнителями в результате стока сибирских рек также осуществляется в виде нано- и микрочастиц. Существующие в данное время методы мониторинга техногенного загрязнения, оценивающие перенос в твердой и жидкой фазе, в недостаточной степени учитывают роль коллоидного транспорта в миграции загрязнителей. В недостаточной степени исследована роль нано- и микрочастиц в геохимической миграции в различных ландшафтных условиях. Загрязнение подземных вод, внутриводный сток также происходит химическими элементами в коллоидной форме.

В докладе представлены результаты многолетних исследований миграции химических элементов в виде микро и наночастиц, включая токсичные металлы, радиоактивные элементы, в природных водах (речных, морских, подземных), а также сбросных вод различных предприятий, в частности, горнодобывающих.

Представлены результаты минералогического состава породообразующих минералов пойменных осадков среднего течения реки Енисей в районе сбросов радиоактивных отходов ГХК (г.Железногорск). В составе породообразующих минералов наблюдаются кварц, К-полевой шпат, плагиоклаз. Среди минералов преобладает плагиоклаз, содержание которого меняется в интервале значений 48-57,7%. Содержание кварца в слое почвы 0-10 см варьирует в интервале 13,7-18,8%. Среди слюд преобладает биотит, встречается мусковит. Из акцессорных минералов отмечены циркон, магнетит.

Анализ распределения удельной активности ^{137}Cs по гранулометрическим фракциям почв показал, что удельная активность ^{137}Cs увеличивается с уменьшением размера частиц-носителей. Причем для пелитовых частиц (менее 0,01 мм) это увеличение происходит особенно заметно. Носителями ^{152}Eu , ^{154}Eu и ^{60}Co служат алевритовые суглинки и глины (илы).

Анализируются результаты модельных экспериментов по воспроизведению естественных условий фракционирования частиц без нарушения условий термодинамического равновесия, чтобы в максимальной степени воспроизвести ландшафтно-геохимические условия миграции техногенных загрязнителей (радионуклидов и ТМ). Дан обзор разработанного в ГЕОХИ РАН метода мембранной фильтрации с тангенциальным потоком жидкости через ячейки с последовательно расположенными мембранами с уменьшающимся размером пор, в которых жидкость протекает между двумя расположенными друг над другом фильтрами.

Подробно рассмотрены примеры исследования Обь-Иртышской водной системы, где производился отбор проб воды и донных осадков для их последующего фракционирования и анализа. Первый район находился в створах реки Обь, расположенных выше впадения реки Иртыш. Второй район это створы реки Иртыш, до впадения Иртыша в Обь. Третий район – зона смешения речных потоков. Для более подробного изучения химического состава на различных участках речных вод Оби и Иртыша были отобраны пробы в районе г. Ханты-Мансийска, а также на правом и левом берегах рек.

Анализ водных проб для определения химических элементов проводили из объема 400мл. Использовался набор полисульфоновых мембран производства фирмы Миллипор с размерами пор 8; 1,2; 0,45; 0,1; 0,025 мкм, а также разработанные ранее авторами армированные трековые мембраны. Для определения радионуклидов в виде наночастиц, в связи с ультрамалыми их удельными концентрациями в воде, анализ проводили из объемов 300-500 л, с использованием миллипоровских полисульфоновых

мембран с размерами пор 0,45 мкм и 15 kDa, что позволяло оценить процентное содержание изотопов цезия-137 и плутония-239,240 во взвешенной фракции, коллоидах и растворимом состоянии.

Получены данные по распределению Na, K, Ca, Mg, Si, Fe, а также Zr, Hf, Ta, W, Mo, V, U, Tl и редкоземельных элементов в образцах и размерных фракциях. Показано, что наибольшие количества редких и рассеянных элементов содержится в образцах в виде нано и микрочастиц, отобранных на правом берегу рек, что можно объяснить поступлением их с водосборных территорий близких к Уралу. Отмечено различие в соотношениях концентраций элементов Zr/Hf (26-32 для Иртыша и 8-13 для Оби), Mo/ W (26,3-27 для Иртыша и 17,3-23,5 для Оби), что может указывать на различные источники поступления элементов в реки.

Как пример применения разработанной проточной ультра- и микрофильтрационной системы для анализа сбросных вод горнодобывающих предприятий, приведены результаты исследования сбросных вод предприятия по разработке россыпной платины Сейнав-Гальмознанского горного узла (район р. Левтыринываям, ЗАО Корякгеолдобыча) в период 2007-2008 гг. Изучались основные показатели сбросных вод, pH, содержание твердого осадка, среднее распределение частиц по размерам (лазерный анализатор микрочастиц ЛАСКА-1К, Люмекс) в пробах на входе вод в систему отстойников, в средней части и на выходе из системы. Отбирались также пробы осадков в отстойниках. Определение содержания металлов в пробах и фракциях после мембранного разделения, проводилось с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Для изучения микрочастиц применяли электронную микроскопию. Для фракционирования использовали набор мембран фирмы Millipore (полисульфон), имеющих поры размером 1,2; 0,45 мкм; 500; 300; 30 килоДальтон.

Анализ поступающей на очистные сооружения воды показывает, что содержание таких металлов как Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Hg, Pb, Li, Mo, W, Ag составляет 3224,0; 198,0; 281,0; 9315,0; 41,6; 48,4; 77,0; 676,0; 26,3; 63,0; 67,2; 1,5; 11,9; 2,6; 198,8 (мкг/л), соответственно. Наиболее подробно изучено распределение элементов между частицами различного размера в водах на входе в отстойники, как в наиболее загрязненных участках вод. Показано, что металлы распределяются между частицами неравномерно. Cs, Ti, Fe, Al (90% от общего содержания), присутствуют в частицах размером более 1,2 мкм; для P3Э, Ba, Pb, Nb на 50% в частицах более 0,45 мкм и на 50% в частицах менее 30 килоДальтон. Li, K, Na, Rb, Ca, Mg, Sr, Cu, Co, Ni, Zn, Cd, Cr, Ag, Au, Pt, Pd, Os, Hg, Mo, W, Re на 80% в виде частиц размером менее 30 килоДальтон.

Выделение металлов в осадок происходит в основном за счет абсорбции глинами коллоидных частиц, содержащих токсичные металлы, с последующим соосаждением глин на более крупных частицах.

АГРЕГАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ

Чижикова Н.П.¹, Харитонова Г.В.^{2*}, Коновалова Н.С.³, Манучаров А.С.⁴

1 – ГНУ Почвенный институт им. В.В.Докучаева РАСХН, Москва, 2 – ИВЭП ДВО РАН, Хабаровск, 3 – Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, 4 – МГУ, факультет почвоведения, Москва, * gkharitonoval@mail.ru

Растворимые соли способствуют микроагрегации глинистых минералов (ГМ) (Харитонова и др., 2002; Шоба и др., 1983; Van Olphen and Fripiat, 1979). Цель работы – анализ влияния растворимых солей на микроагрегацию ГМ (смектит и каолинит одинаковой дисперсности <0.074 мкм).

В работе использованы образцы бентонитовой глины (Туркмения, Огланлы) и каолина (Украина, ст. Просьяновская). Бентонитовая глина представлена минералом смектитовой группы с незначительной примесью кристобаллита, кварца и кальцита, каолин – практически мономинеральным каолинитом (далее смектит и каолинит соответственно). Обработку ГМ проводили 1 н. растворами солей NaCl, MgCl₂, KCl, ZnCl₂, RbCl, SrCl₂ и Pb(CH₃COO)₂. Изучение образцов ГМ проводили на оптическом микроскопе (ОМ) “Ахиоплан 2” (Карл Цейсс, Германия) и на растровом электронном микроскопе (РЭМ) “EVO 40 HV” (Карл Цейсс, Германия). Валовые содержания макро- и микроэлементов в образцах ГМ определены рентген-флуоресцентным энергодисперсионным методом на анализаторе “TEFA-III” (ORTEC, США).

Согласно РЭМ, исходный смектит состоит из глобулярных микроагрегатов с нерегулярной упаковкой кристаллитов. Каолинит состоит из отдельных пластинчатых кристаллитов и микроагрегатов “идеально пористой” архитектуры. Взаимодействие ГМ с растворами солей привело к изменению организации кристаллитов, образованию глинисто-солевых микроагрегатов (ГСМ) и изменению оптических свойств минералов. Так, при взаимодействии смектита с растворами NaCl и MgCl₂ в поляризованном свете были обнаружены ГСМ яркой радужно-кольцевой окраски размером до 0.05 мкм. Согласно РЭМ, для исходного смектита характерны глобулярные микроагрегаты с нерегулярной упаковкой кристаллитов. Для смектита, обработанного солями Na и Mg, зафиксировано образование микроагрегатов с радиально-лепестковой упаковкой частиц. Для NaCl-смектита было зафиксировано образование еще одного типа микроагрегатов со спирально-винтовой упаковкой частиц (упаковка плоскость–плоскость со сдвигом) и большими трубчатыми полостями диаметром до 2 мкм. ГСМ KCl-смектита характеризуются трехмерной ажурной упаковкой частиц. Частицы упакованы как по типу плоскость–плоскость с образованием столбчатых со сдвигом элементов структуры, так и по типу ребро–ребро с образованием плоских “гексагональных” микроагрегатов.

В образце Pb(CH₃COO)₂-смектита были обнаружены яркие золотисто-желтые в поляризованном свете и прозрачные в проходящем свете микроагрегаты размером до 20 мкм. Морфология и электронограммы микроагрегатов свидетельствуют об упаковке в них кристаллитов по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость–плоскость. В образце ZnCl₂-смектит ГСМ (слоисто-пластинчатые, округлые в основании) были обнаружены только методами РЭМ. Кристаллиты в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро в плоскости и плоскость – плоскость. ГСМ RbCl-смектита плоские округлые размером до 2 мкм. SrCl₂-смектит характеризуется микроагрегатами с угловатой структурой плотно упакованными по типу плоскость–плоскость.

Агрегация кристаллитов смектита при его взаимодействии с растворами солей ТМ существенно иная, чем при взаимодействии с растворами NaCl, MgCl₂ и KCl. Образующие ГСМ смектита при взаимодействии с растворами солей ТМ имеют более плотную упаковку одного какого-либо типа: либо ребро–ребро либо плоскость–плоскость.

Образец исходного каолинита состоит из отдельных пластинчатых кристаллитов и агрегатов “идеально пористой” архитектуры с упаковкой частиц плоскость–ребро. При взаимодействии солей с каолинитом ГСМ методами ОМ были обнаружены только для NaCl-каолинита. Микроагрегаты NaCl-каолинита единичные, в поляризованном свете яркой радужной окраски, столбчатые до 20 мкм в

диаметре. Методами РЭМ в образце NaCl-каолинита также были обнаружены столбчатые микроагрегаты (до 1 мкм в диаметре и до 2 мкм высотой) и их ансамбли размером до 10 мкм. Упаковка частиц в микроагрегатах плоскость–плоскость. Для KCl- и RbCl-каолинита также характерна упаковка частиц плоскость–плоскость (микроагрегаты до 1 мкм в диаметре и до 2 мкм высотой, толщина частиц ~ 80 нм). По сравнению с NaCl и KCl взаимодействие RbCl с каолинитом довольно слабое.

В образце MgCl₂-каолинит методами РЭМ обнаружены ГСМ с трехмерной ажурной упаковкой частиц. Частицы упакованы как по типу плоскость–плоскость с образованием столбчатых элементов структуры, так и по типу ребро–ребро с образованием “гексагональных” колец. РЭМ анализ Pb(CH₃COO)₂-каолинита показал наличие в образце множественных плоских гексагональных микроагрегатов из кристаллитов, агрегированных по типу ребро–ребро, и их текстурированных агрегатов. В микроагрегатах Pb(CH₃COO)₂-каолинита упаковка плоскость–плоскость происходит со сдвигом, число частиц в стопке не превышает 7. Микроагрегаты ZnCl₂-каолинита – рыхлые “веерообразные”, состоят из отдельных гексагональных пластин размером до 1–2 мкм в диаметре. Кристаллиты в этих микроагрегатах упакованы по типу ребро–ребро и под некоторым углом и плоскость–плоскость. Агрегация каолинита под влиянием раствора SrCl₂ слабо выражена.

Обработка ГМ растворами солей приводит к поглощению (адсорбция за счет реакций ионного обмена) и удержанию (за счет физической адсорбции) катионов. Количество сорбированных катионов из растворов равной концентрации существенно различается и зависит от природы минерала и свойств соли, участвующих во взаимодействии. Так, смектит сорбирует почти в два раза больше катионов, чем каолинит.

Таким образом, при взаимодействии ГМ с растворами NaCl, MgCl₂, KCl, ZnCl₂, RbCl, SrCl₂ и Pb(CH₃COO)₂ образуются глинисто-солевые микроагрегаты. Выраженность процесса образования глинисто-солевых микроагрегатов уменьшается в ряду KCl–NaCl–MgCl₂ – Pb(CH₃COO)₂ – ZnCl₂ – RbCl – SrCl₂. Упаковка частиц, размеры, форма и оптические свойства образуемых глинисто-солевых микроагрегатов зависят от природы минерала и свойств соли, участвующих во взаимодействии. Кристаллиты ГМ в глинисто-солевых микроагрегатах упакованы либо по типу плоскость–плоскость (KCl-, NaCl-, RbCl-ГМ) и/или ребро–ребро (Pb(CH₃COO)₂-смектит, MgCl₂-, Pb(CH₃COO)₂-каолинит) с образованием плотно/ рыхло (ажурных) упакованных структур.

Харитонов Г.В., Землянухин В.Н., Манучаров А.С., Черноморченко Н.И. Электронно-микроскопическое исследование Pb²⁺- и Zn²⁺-насыщенных глинистых минералов //Тихоокеанская геология. 2002. т. 21. № 3. с. 107-118.

Шоба С.А., Турсина Т.В., Ямнова И.А. Научн. докл. высш. школы. Биол. науки. 1983. 3. 91-98.

Van Olphen H., Fripiat J.J. Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic minerals. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt: Pergamon Press. 1979. 346.

СЕКЦИЯ С3. СВОЙСТВА ГЛИН, ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ И СЛОИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ; ОРГАНО-ГЛИНИСТЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ; ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ДР.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



БЕЛАЯ ГЛИНА В РОССИИ

Савиных М.И.¹, Фролова Л.Н.^{2}*

1 - НПФ Сибдальмуние, Новокузнецк, 2 - НИИ питания РАМН, Москва, * fln1966@yandex.ru

Снятие тотального контроля и социальные потрясения вызвали ренессанс средневековья, модернизированный терминами современной науки. «Навоз», взрастивший науки, вновь разгребается самообучающимися дилетантами, но, надо признать, таки исполняя психотерапевтическую роль.

Массовое обнищание отбросило народ к разновидности литофагии («поедание земель») – талассотерапии разноцветными глинами: белыми (каолиновыми), синими (с FeO), зелеными (F₂O₃), красными (с гематитом), пестроцветными и т.д. Быть может, этот выбор инстинктивен, не случаен?

Ведь в процессе гидролиза эндогенных алюмосиликатов и эндотермического поглощения солнечной энергии глины связывают 10-12% воды более высокого энергетического уровня по своим физическим (рН, Eh, P₀, P_H, ΔG_{обр}, плотность и т.д.) и термодинамическими параметрам (энергетика, структуры, вещественные и информационные свойства) превосходящим свободную воду. Между тем, только первые (Kaolinum) безопасны своей энергетикой для слизистой желудка, ран. Остальные из огромного царства глин разного генезиса, минерального состава и окраски (цеолитовые, гидрослюдистые, палыгорскитовые, хлоритовые, карбонатные, нонтронитовые, соляные и многие другие) используются только в промышленности известными способами. Хотя в войну в грузинских госпиталях был накоплен некоторый опыт использования самых активных – монтмориллонитовых (бентонитовых – для буровых растворов) глин вкуче с морской водой для обработки гнойных ран.

За свое мягкое, щадящее действие именно Белые глины были выбраны промышленной фармацевтикой наполнителем при таблетировании лекарств, на что имеется даже Фармакопейная статья (ГФ СССР, изд. 10-е, М., 1969, стр. 140, № 109 *Bolus alba*). Фармакологически они относятся к нерастворимым в воде лекарственным средствам с известной адсорбирующей способностью. Обогащенная безвредными добавками белая глина продается в аптеках как «Смекта» и др.

В официальной медицине Белую глину в лекарственной форме «болтушка» издавна применяют внутрь при изжоге, колитах, энтероколитах, поносах, желудочно-кишечных кровотечениях, дисбактериозах, имеются сведения о положительном влиянии на иммунитет, регуляцию и активность пищеварительных ферментов. В народной медицине известно применение глины во время беременности, так как она якобы снимает чувство тошноты, приводит к хорошему развитию плода и облегчению родов. Считается, что употребление белой глины способствует оплодотворению. Наружно белая глина эффективна для всех больных с показаниями к теплотерапии. На коже или слизистых она образует тонкий слой («глиняный бронезилет»), механически защищающий окончания чувствительных нервов от раздражения.

Безопасность белых глин известна и косметологам: каолин, обогащенный для парфюмерной промышленности ГОСТ 21285-75. Он играет роль наполнителя в пастах и кремах, при нанесении теплых компрессов с лечебными отварами и настоями. Сертификация Белой глины для продажи в аптеках и косметических магазинах производится: (1) по радиационному качеству СанПиН 2.3.2.560-96 п.6.9.12: удельная активность Cs-137, удельная активность Sr-90 (бк/кг); (2) токсичные элементы: Zn - не более 23мг/кг; Cd – не нормируется; Pb – не более 30 мг/кг; Cu – не более 3 мг/кг; Mn – не более 2 мг/кг; (3) микробиологические показатели (КОЕ/г): по ГОСТ 26972-86 – ОЧ5, ОЧГ; *St. aureus* и *Ps. aer.* по ГОСТ 10444.2 -93; БГКП по ГОСТ 50474-93; *Salmonella* ГОСТ 50480-93; (4) технические показатели: белизна (коэффициент отражения), %, не менее 80 (норма П-1) по ГОСТ 16680-79: влажность, %, не более 1 по ГОСТ 19609.14-74.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Хайдаров Р.А.¹, Коршунов А.Н.², Гайнуллин Р.И.³, Хасанова Ф.Х.¹, Валиева А.Н.^{1*}

1 – ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань, 2 – ОАО «ГипроНИИАвиапром», г. Казань, 3 – ООО «Пуччини индустрия», г. Москва,
* 137367@mail.ru

Использование преимущественно карбонатных техногенных отходов (шлам очистных сооружений) завода ОАО «Позис» и ТЭЦ в качестве добавок для модификации глинисто-керамических изделий позволяет улучшить их потребительские и технологические свойства, главными из которых являются цвет керамики, пустотность и низкая теплопроводность. Отходы из обоих производств имеют практически идентичный состав и отличаются только содержанием второстепенных компонентов и вариацией органических составляющих. Выбор данных отходов обусловлен их экологичностью, низкой себестоимостью и близостью к основному глинистому сырью, что приводит к снижению транспортных расходов. Техногенные отходы исследовались в качестве технологической добавки к глинистому сырью месторождений Республики Татарстан (Кошачовское, Н. Суксинское, Арское). Химический состав глинистого сырья, а также усредненный химический состав техногенных отходов в пересчете на оксиды представлены в табл. 1. Преобладающими компонентами являются оксиды кальция и железа.

Таблица 1. Химический состав глинистого сырья

Месторождение	Содержание оксидов, %													
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	кварц	
Кошачов-ское	67,28	0,60	9,61	3,25	0,35	0,06	5,81	1,90	1,20	2,08	0,11	0,06	39,21	
Н.Суксинское	69,52	0,71	12,55	4,98	0,18	0,11	1,69	1,47	0,93	2,11	0,11	0,11	35,85	
Арское	69,37	0,62	13,07	4,25	0,27	0,08	1,90	1,43	1,36	1,94	0,11	0,07	31,77	
Техногенные отходы	3,47	1,24	0,01	8,46	0,02	33,18	4,13	<0,1	<0,1	41,49	3,47	1,24	0,01	

Подготовка глинистого сырья заключается в сушке, дроблении на щековой дробилке, отсеивании через сито 1 мм. Пробы техногенных отходов также подсушиваются и измельчаются. Шихта готовится при следующем соотношении компонентов, (масс.%): глинистое сырье – 80-60, отходы – 20-40. Далее приготовленная шихта увлажняется и гомогенизируется. После этого из смеси методом пластического формования формуются образцы – балочки размером 160x40x40 мм, которые подсушиваются в естественных условиях в течение 2 суток и затем обжигаются в муфельной печи при T = 980°C.

После обжига образцы испытывались на прочность к изгибу и сжатию, а также на водопоглощение и теплопроводность. Результаты представлены в табл. 3. Данные физико-механических испытаний приведены с поправочным коэффициентом 0,5.

Таблица 3. Физико-механические характеристики лабораторных образцов

№ п/п	Содержание добавки, %	Общая усадка, %	Водопоглощение, %	Прочность к изгибу, МПа	Прочность к сжатию, МПа	Теплопроводность, Вт/(м·°C)
Глинистое сырье Кошачовского месторождения						
1	-	8,0	11,1	4,7	12,8	0,42
2	20	7,5	11,5	3,1	12,0	0,27
3	30	6,7	18,4	2,0	11,2	0,24
4	40	6,1	18,7	1,3	10,2	0,21
Глинистое сырье Н. Суксинского месторождение						
5	-	7,9	10,8	4,0	11,5	0,43
6	20	7,7	11,0	3,0	11,9	0,26
7	30	7,3	18,6	2,5	10,9	0,25
8	40	6,9	18,9	2,5	10,1	0,20
Глинистое сырье Арского месторождения						
9	-	9,6	9,5	4,3	12,2	0,40
10	20	7,2	11,7	2,7	10,3	0,23
11	30	7,3	18,7	1,8	9,8	0,21
12	40	6,0	18,0	1,9	8,5	0,18

Из таблицы видно, что образцы с 30% и 40% содержанием добавки по основным параметрам не отвечают требованиям стандарта. У этих образцов высокое водопоглощение, низкая прочность и морозостойкость, по сравнению с образцами, полученными из исходной глины и из глины с содержанием добавки в количестве 20%. Прочностные характеристики полученных образцов с 20 % содержанием добавки позволяют прогнозировать изготовление кирпича марки не ниже 100 и теплопроводностью от 0,27 до 0,23 Вт/(м·°C).

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ НОНТРОНИТА

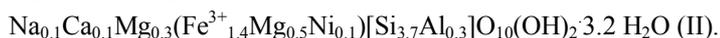
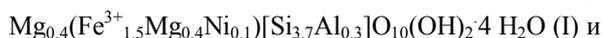
**Киселева И.А.^{1*}, Огородова Л.П.¹, Мельчакова Л.В.¹, Вигасина М.Ф.¹,
Крупская В.В.², Бугельский Ю.Ю.²**

¹ –Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва, 2 –Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), * kiseleva@geol.msu.ru

Нонтронит – железистый глинистый минерал группы диоктаэдрических смектитов, широко распространенный в зонах окисления, океанических осадках и, большей частью, в латеритных корах выветривания на серпентинитах, где является одним из главных породообразующих минералов, слагающая мощные зоны от 4 до 15 м. Он имеет важное значение как высококачественная никелевая руда. Нонтронит имеет сложный переменный состав, причем Fe⁺³ не только замещает Al в октаэдрической позиции, но и может частично замещать Si в тетраэдрах. Применение современных методов изучения вещества позволяет уточнить состав, структурно-кристаллографические особенности нонтронита, определить энергетические параметры процесса его дегидратации.

Были исследованы два образца природных нонтронитов. Образец (I) отобран в регионе Восточной Кубы на месторождении Пинарес-де-Маяри; образец (II) отобран на Южном Урале (Кимперсайский серпентиновый массив, Чугаевский рудник). При исследовании образцов под бинокуляром обнаруживалась незначительная (2-3 %) примесь гидроксидов железа.

По данным химического анализа образцы имеют близкий состав и отличаются содержанием воды и составом межслоевых катионов. Рассчитанные на 22 заряда химические формулы имеют вид:



Рентгенографические исследования ориентированных и неориентированных препаратов выполнялись на рентгеновском дифрактометре D/MAX-2200 с медным монохроматизированным излучением. Съемка велась в диапазоне – 3-65°2θ с экспозицией в точке от 2 до 10 сек. Среди примесей отмечается присутствие неупорядоченного каолинита (или галлуазита) в образце (I).

ИК-спектроскопическое исследование неориентированных образцов, приготовленных в виде суспензии в вазелиновом масле, проведено на фурье-спектрометре ФСМ-1201 (Россия) в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹ при комнатной температуре на воздухе. Точность определения частот полос поглощения составляла ±1 см⁻¹. Полученные спектры ИК-поглощения аналогичны справочным данным (Moenke, 1962; Van der Marel and Beutelspacher, 1976) и показали присутствие в образце (I) очень незначительного количества каолинита или галлуазита (3622 и 3695 см⁻¹) и отсутствие примесей в образце (II). Наличие в спектрах обоих образцов заметного «плеча» (873 см⁻¹) на низкочастотном крыле полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям связей Si-O (1025-1029 см⁻¹), указало на присутствие некоторого количества Al³⁺ не только в тетраэдрических, но и в октаэдрических позициях структуры.

Термическое изучение в интервале 20-1000°C проводилось на дериватографе -1500 D со скоростью нагрева 20°/мин., массы образцов составляли 380-390 мг.

Термогравиметрические кривые (ТГ и ДТГ) показывают три этапа потери массы: на

1-ом этапе происходит удаление адсорбционной и межслоевой воды в интервале 50-370°C, на 2-ом (370-600°C) и 3-ем (600-870°C) – конституционной (гидроксильной) воды. На кривых ДТА большой эндотермический эффект с максимумом при 195°C, соответствующий первому этапу потери массы, четко выражен, два других ослаблены за счет незначительной экзотермической реакции окисления Fe²⁺. Экзотермический эффект с максимумом при 930°C соответствует образованию новых фаз.

Термохимическое изучение, проведенное на высокотемпературном микрокалориметре Кальве, позволило определить энтальпию дегидратации (удаление адсорбционной и межслоевой воды): Эксперимент проведен методом «двойного сброса». Термостатированные при комнатной температуре минералы в виде спрессованных из порошкообразных образцов таблеток, сбрасывались в калориметр, находящийся при температуре T=600K (327°C), соответствующей согласно данным термического анализа завершению процесса удаления основной массы межслоевой молекулярной воды. При этом измерялся суммарный тепловой эффект, связанный с теплопоглощением образца и его дегидратацией [H°(600K)-

$H^{\circ}(298.15\text{K}) + \Delta_{\text{дегидр.}}H^{\circ}(600\text{K})$]. Затем полученные дегидратированные минералы сбрасывались повторно в калориметр при той же температуре и измерялась величина их теплопоглощения [$H^{\circ}(600\text{K}) - H^{\circ}(298.15\text{K})$]. Поскольку при охлаждении дегидратированных образцов происходит их существенная регидратация, перед повторным сбросом образцы прокаливали при соответствующей калориметрическому эксперименту температуре в течение 1-1.5 часов.

Энтальпия удаления низкотемпературной адсорбционной и межслоевой воды была рассчитана на основании полученных экспериментальных и необходимых справочных данных для реакции: нонтронит \rightarrow дегидрат. нонтронит + n H_2O

по уравнению:

$$\Delta_{\text{дегидр.}}H^{\circ}(298.15\text{K}) = [H^{\circ}(600\text{K}) - H^{\circ}(298.15\text{K}) + \Delta_{\text{дегидр.}}H^{\circ}(600\text{K})]_{\text{нонтр.}} - [H^{\circ}(600\text{K}) - H^{\circ}(298.15\text{K})]_{\text{дегидр. нонтр.}} - n[H^{\circ}(600\text{K}) - H^{\circ}(298.15\text{K})]_{H_2O(\text{ж.})}$$

Получены следующие значения энтальпий дегидратации: для образца (I) при удалении 3.9 молей воды $\Delta_{\text{дегидр.}}H^{\circ}(298.15\text{K})=23\pm 7$ кДж; для образца (II) при удалении 2.9 молей воды $\Delta_{\text{дегидр.}}H^{\circ}(298.15\text{K}) = 19\pm 7$ кДж. Таким образом, энтальпия процесса удаления 1 моля межслоевой воды в изученных нонтронитах составляет 6 ± 2 кДж на 1 моль H_2O . Представленные данные являются первыми определениями энергетических характеристик процессов обезвоживания железистых диоктаэдрических смектитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-05-00302).

Moenke H.H. Mineralspektren. B. 2. Berlin: Akad. Verlag, 1962. 543 с.

Van der Marel H.W., Beutelspacher H. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Amsterdam – Oxford – New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. 396 p.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАЛЫГОРСКИТ – МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ СУСПЕНЗИЙ

Мацкова Н.В.¹*, Покидько Б.В.², Закусин С.В.¹, Крупская В.В.³, Вигасина М.Ф.¹, Герасин В.А.⁴, Стесяков А.С.⁴

1-Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 2-Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии имени М.В. Ломоносова (МИТХТ), 3- Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН), 4-Институт Нефтехимического Синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНСХ РАН), * nataliamatskova@hotmail.com

Палыгорскитовые глины применяются в самых различных отраслях производства, таких как фармацевтика, строительство, виноделие и пр. В России, на данный момент, основной областью применения палыгорскитовых глин является производство глинопорошков для буровых растворов. В данной работе изучались образцы, отобранные с карьера Дашковского месторождения, которое расположено в Московской области (г. Серпухов) и представлено глинами Стешевского горизонта. Запас месторождения оценивается в 429 тыс. тонн.

Образцы глины были изучены при помощи следующих методов: рентгеноструктурный анализ, инфракрасная спектроскопия в средней области, ротационная вискозиметрия (при помощи прибора «Полимер РПЭ-1М»). Для детальных исследований была выделена глинистая фракция при помощи специальной установки, разработанной в ИНСХ РАН (лаборатория физико-химических исследований). Работа этой установки основана на сочетании гидроциклонов и эжектора, в качестве диспергатора (при отборе фракции дополнительная диспергация не применялась). Этот метод позволяет собрать около четырех литров 3-4% суспензии из 1 кг вещества за 30 минут.

Рентгеновские исследования ориентированных и неориентированных препаратов показали, что глины содержат палыгорскит и монтмориллонит в качестве доминирующей фазы с различным соотношением в образцах и примеси кварца (не более 10-20%). Палыгорскит характеризуется диоктаэдрической фазой с преобладанием алюминия в октаэдрических позициях, с небольшой примесью железистого палыгорскита.

Суспензии глин Дашковского месторождения обладают весьма высокими показателями структурно-механических свойств. Все суспензии относятся к очень разбавленным глинистым дисперсиям (концентрация 6%) и ведут себя как псевдопластические тела и могут быть описаны Бингамовской моделью. Для природных образцов применялись методы подготовки: перевод в натриевую форму и доведение содержания электролита до одинакового значения (500 мг/л, 1000 мг/л), добавление соды 4% по массе. Для глинистой фазы образцов применялись методы подготовки: обработка суспензии ультразвуком (2 минуты при частоте 22 кГц), перевод в натриевую форму и доведение содержания электролита до одинакового значения (500 мг/л, 1000 мг/л, 2500 мг/л), добавление соды 4% по массе. Для всех экспериментов были проведены повторы для контроля полученных результатов. Выбор методов подготовки образцов обусловлен мировой практикой изучения реологического поведения и промышленного использования глинистых суспензий. Следует отметить, что активация добавкой соды является самым популярным методом активации глинистых суспензий в России и применяется, в частности на изучаемом месторождении.

Кривые течения для максимальных значений природных образцов (Na- формы, NaCl-1000мг/л) и их глинистых фракций (обработаны ультразвуком без дополнительной активации), лежат в одном диапазоне, что указывает на эффективность выбранного способа отбора фракции: гораздо проще и быстрее, чем перевод в натриевую форму, при одинаковом реологическом поведении. Для отобранных глинистых фракций также были проведены испытания Na-форм с различным содержанием электролита (500 мг/л, 1000мг/л, 2500мг/л), которые показали, что увеличение концентрации электролита более чем до 1000 мг/л, не оказывает значительного влияния на реологическое поведение глинистых суспензий. Выяснилось, что для образцов с более мономинеральной глинистой частью наиболее эффективной оказывается активация содой. В то время как для образцов со смешанной глинистой фазой (различные соотношения палыгорскита и монтмориллонита) активация содой либо имеет то же значение, что и увеличение электролита до 1000 мг/л, либо оказывает меньшее влияние.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ №09-05-00302-а и 10-05-01034-а.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ КАОЛИНИТА НА ЕМКОСТЬ КАТИОННОГО ОБМЕНА КАОЛИНОВЫХ ГЛИН

Доржиева О.В.^{1*}, Закусин С.В.¹, Крупская В.В.², Покидько Б.В.³

1 – МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, 3 – Московский Институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ), Москва
* dorjievaolya@mail.ru

Глинистые минералы представляют собой основную часть дисперсных грунтов, которые во много определяют различные свойства грунтов. Изучением влияния размеров кристаллитов и степени кристалличности занимались многие исследователи (*Шлыков, 2006*). Одна из основных выявленных закономерностей – увеличение емкости катионного обмена с уменьшением размеров кристаллитов. Причем, имеется ввиду не только размер агрегатов (или микроагрегатов), который изучается при проведении гранулометрического анализа, но и толщина кристаллитов отдельных глинистых минералов. По мнению В.Г. Шлыкова, толщина кристаллитов представляет собой суммарный фактор дефектности структуры. Степень кристалличности в свою очередь (*Шлыков, 2006*) уменьшается при уменьшении толщины доменов, измеряемых рентгенографическим методом (толщина кристаллитов). Идея работы состояла в продолжении этих исследований и получении новых экспериментальных данных на образцах мономинеральных глин, которые бы позволили в будущем решать отдельные вопросы грунтоведения, касающиеся изучения состава, состояния, строения и свойств дисперсных грунтов.

В качестве объектов исследования были выбраны 11 образцов: 7 каолинитов с месторождений Украины (Просьяновское м-е – К-П, Глуховецкое м-е – К-Г), Узбекистана (м-е Ангрэн – К-А), Франции (Деказвиль – К-Дес), Португалии (м-е Альварес – А3 и А5) и США (одно из м-ий штата Джорджия – КGa), 3 диккита с месторождений России (м-е Баллей – 3020, м-е Утесное – ДМБ и ДМС) и галлуазит с влк. Менделеева (Hall), располагающегося на Курильских о-вах. Для данных каолинов в настоящей работе были использованы следующие методы: рентгеновская дифракция, растровая электронная микроскопия (РЭМ) и стандартные методики определения содержания железа и емкости катионного обмена.

Расчет степени дефектности (степени кристалличности) производился по методике (*Aparicio et al., 2006*), позволяющей сопоставлять его с хорошо известным индексом Хинкли. В результате проведенных исследований, все изученные образцы могут быть подразделены на 3 группы по степени дефектности их структуры: 1) высокодефектные – галлуазит Hall, каолиниты КGa и А3, 2) средней дефектности – диккиты ДМБ, ДМС и каолинит А5, 3) низкой дефектности – диккит 3020, каолиниты К-П, К-Г, К-А, К-Дес. Согласно данным по средней толщине кристаллитов были выделены три категории: 1) тонкокристаллические – галлуазит Hall и каолиниты А3, А5, 2) среднекристаллические – диккиты ДМБ, ДМС, каолиниты КGa, К-П и К-Г, 3) крупнокристаллических – диккит 3020, каолиниты К-А и К-Дес. Соизмеряя между собой степень кристалличности и размер единичных кристаллитов, изученные образцы подразделяются на 4 группы: 1) хорошо окристаллизованные и крупнокристаллические (диккит 3020, каолиниты К-А и К-Дес), 2) хорошо окристаллизованные и тонкокристаллические (диккиты ДМБ, ДМС, каолиниты К-П, К-Г), 3) плохо окристаллизованные и крупнокристаллические (каолинит КGa-2), 4) плохо окристаллизованные и тонкокристаллические (галлуазит Hall, каолиниты А3, А5). Полученные морфологические различия можно увидеть и на снимках, полученных с помощью РЭМ. Как видно из приведенных данных, большая часть образцов подтверждает высказанную выше теорию, т. е. для них достаточно четко выполняется утверждение об уменьшении степени кристалличности минерала с уменьшением размеров микроблоков по оси С, которые доступны к измерению рентгеновским методом. Однако, есть образцы, особенности строения которых нельзя объяснить так просто. Это образцы из групп 2 и, в особенности, 3. Если для диккита (3020) расхождение с теоретическими данными можно объяснить примесью каолинита и отсутствием четко сформулированного метода расчета степени кристалличности, то расхождение данных для каолинитов (К-П и КGa), по-видимому, объясняется особенностями генезиса, которые привели к специфическим структурным характеристикам.

Исследования содержания структурного железа показало, что при суммарном содержании $Fe_2O_3+FeO >0.5\%$ наблюдается линейная зависимость: с увеличением количества изоморфных

замещений уменьшается дисперсность кристаллитов и степень их окристаллизованности. Таким образом, изученные структурные особенности имеют весьма тесную, а часто и линейную взаимосвязь.

Результаты определений емкости катионного обмена по методу Мамаевой-Каратаевой в модификации Злочевской Р.И. и методу титрования метилена голубого показывают значения, в целом характерные для каолиновых глин, но всё же высокие для чистого каолинита – ЕКО доходит до 12,3 мг-экв/100 г в образце АЗ. Сравнительно низкие значения ЕКО образцов К-Г (7,6 мг-экв/100 г) и К-А (8 мг-экв/100 г) можно объяснить с позиции низкой степени дефектности. Дефектность способствует образованию дополнительных активных центров на поверхности частиц, что позволяет веществу проявлять более высокую обменную способность. Была использована еще одна методика определения ЕКО, также основанная на адсорбции метилена голубого, измеренной фотометрированием на приборе Helios Alpha Thermo Spectronic. Полученные данные отражают суммарную адсорбцию на боковых гранях, где располагается наибольшее количество активных центров в структуре каолинита, а также и удельную поверхность образцов. Эти значения достаточно показательны и имеют большой разброс: для дикиитов - от 21,48 до 33,28 мг-экв/100 г, для каолинитов – от 5,25 до 48,93 мг-экв/100 г, у галлуазита эта величина сильно занижена и выходит за рамки возможной погрешности измерения. Таким образом, можно вывести следующую закономерность: с ростом дефектности кристаллической структуры, значение емкости катионного обмена увеличивается. Это выполняется для большинства из исследуемых образцов. Исключение составил образец КGa, который обладая большой дефектностью (AGFI=0,76) имеет низкую адсорбционную способность (5,25 мг-экв/100 г).

Суммарное влияние особенностей строения и состава минералов группы каолинита на емкость катионного обмена исследуемых каолиновых глин не имеет строгих закономерностей. Выявлено, что степень кристалличности оказывает большее влияние на емкость катионного обмена, чем размер кристаллитов. Для большинства образцов справедливо следующее: с увеличением дефектности кристаллической структуры, их физико-химическая активность также увеличивается, что обуславливается, вероятно, суммарным увеличением активных центров не только на боковых поверхностях, но и на базальной поверхности кристаллитов. Выявленные закономерности требуют подтверждения на большем количестве фактического материала и уточнением экспериментов по физико-химической активности минералов группы каолинита.

Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов// Москва: Изд-во ГЕОС, 2006, 176 с.
Aragicio E., Galan R., Ferrell E. A new kaolinite order index based on XRD profile fitting// Portugal, 2006, Vol. 41, pp. 811-817.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СВЯЗАННОЙ ВОДЫ I РОДА ПОДОБНОГО II В МОНО- И ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫХ ГЛИНИСТЫХ ГРУНТАХ

Макеева Т.Г.^{1*}, Егоров Ю.М.²

1 - Геологический факультет МГУ, Москва, 2- ООО «Салют», Москва, * makeeva13new@yandex.ru

Изучение влияния размерного эффекта и энергии связи пленок связанной воды в глинистых грунтах с различной структурой на механизм фазовых переходов воды представляет не только общефизический интерес, а также имеет практическое применение. Фазовые переходы связанной воды в глинистых грунтах различной дисперсности являются основой для повышения достоверности данных при определении свойств грунтов прямыми и косвенными методами. Связанную воду в дисперсных системах можно рассматривать как несобственные сегнетоэлектрики.

Сегнетоэлектрические соединения являются удобными объектами для наблюдения для изучения оптических и электрических свойств твердых тел. О первом экспериментальном оптическом наблюдении трикритической точки на кристаллах $SbSI$ было сообщено в работе Е.И. Герзанича и В.М. Фридкина. В работе описаны данные по экспериментальному наблюдению фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно-и полиминеральных глинистых грунтах. По классификации В.В. Охотина глинистые грунты были представлены глиной пылеватой (каолин, eN_1 , Положское м-е, Украина), глиной тяжелой ($m\epsilon^2$, с. Гумбри, Грузия), глиной легкой ($a - dQ_{IV}$, г. Уфа).

Закономерности дегидратации грунтов были изучены на лабораторной установке в специальной герметической ячейке, расположенной в волноводной линии СВЧ с генератором «Хурма», сконструированной Ю.М.Егоровым. Ячейка оборудована измерительными приборами: датчиком веса и ваттметром, сопряженными с компьютером. Это позволяет осуществлять синхронную запись характеристик СВЧ- поля и веса образца грунта, фиксируемых датчиками в герметичной ячейке: изменение веса образца грунта, изменение поглощенной и отраженной мощностей при различных выходных мощностях генератора. Эксперименты были проведены на трех разных выходных мощностях генератора: 265, 500, 830 Вт. Цифровые данные получены с дискретностью считывания 10^{-3} сек, что обеспечило приемлемое разрешение экспериментальных зависимостей. СВЧ-поле воздействует на грунт на атомно-молекулярном уровне, производя диэлектрический нагрев. При этом в грунте происходит миграция влаги и фазовые переходы связанной воды в зависимости от структурно-текстурных особенностей грунта и молекулярно-структурных особенностей воды, а также параметров СВЧ поля и возникающих поляризационных явлений на границах при фазовых переходах связанной воды и воды переходного состояния. Получены данные по изменению влажности в зависимости от температуры, а также данные по кинетике изменения влажности, электромагнитного поглощения грунтами при разных мощностях СВЧ - поля.

Дисперсные грунты как многокомпонентные системы являются энергетически неоднородными системами и обладают высокой концентрацией электронов и спин-поляризованных электронов (связанная вода), что приводит к поглощению энергии электромагнитных волн. Поглощение энергии электромагнитных волн прочно связанной водой дисперсных систем является лимитирующей стадией и соответствует энергии связи воды равной величине слоевого заряда на частоте излучения (>1000 МГц). Существуют два механизма поглощения воды и электромагнитной энергии. Плотность связанной воды является постоянной величиной и не зависит от механизма фазового перехода. Свойства пленок связанной воды при поглощении энергии электромагнитных волн зависят от механизма фазового перехода, обусловленного размерным эффектом, структурой минерала на гетерогенной поверхности и энергией связи воды дисперсных систем.

Установлены свойства пленок связанной воды при разных механизмах фазовых переходов. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода не зависит от

температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Пленка связанной воды для дисперсных систем с фазовым переходом связанной воды I рода подобного II (с шириной зоны дисперсии в $\sim 1-4-5$ условных монослоев в зависимости от размерного эффекта, места локализации заряда дисперсных грунтов) зависит от температуры (давления, частоты) до критических значений этих параметров. Для таких дисперсных систем невозможно установить точку Кюри. Установлены температурные интервалы низкочастотной и высокочастотной релаксации и диэлектрических потерь изученных грунтов. Причем температура структурной неустойчивости грунтов в первом случае меньше, чем во втором. Толщина водной пленки воды переходного состояния зависит от температуры ($T < T_k$). При превышении энергии связи пленки равной одному монослою энергии межслоевого взаимодействия условных слоев в пределах пленок воды можно наблюдать послынную дегидратацию дисперсных систем. На границе воды переходного состояния и прочно связанной воды при дегидратации обнаруживается скачок влажности, обусловленный скачком спонтанной поляризации при переходе сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу в дисперсных системах. Эта критическая точка Кюри, которая смещена в сторону высоких температур. Температуре фазового перехода воды в пленке связанной воды ($h_{св.в.}$) соответствует температура структурной неустойчивости ($T_{св.в.}$) дисперсных грунтов, когда происходит разрыв химической связи молекул воды с отрицательной гетерогенной поверхностью.

Например, на кривой изменения $W=f(T)$ глины легкой видно как фазовый переход второго рода переходит в фазовый переход первого рода. Эта критическая точка Кюри ($T \sim 70^\circ\text{C}$), которая смещается в сторону высоких температур ($T \sim 150^\circ\text{C}$), на границе при переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу связанной воды характеризуется скачком поляризации. При достижении $T \sim 70^\circ\text{C}$ на кривой $W=f(T)$ скачок влажности, до этой температуры проявляется низкочастотная дисперсия и фазовый переход второго рода. При этом происходит уменьшение диэлектрической проницаемости и возрастание диэлектрических потерь. При температуре от $T \sim 70^\circ\text{C}$ до $T \sim 220^\circ\text{C}$ – фазовый переход первого рода подобного второму. Диэлектрическая проницаемость и потери $\varepsilon'(t)$ и $\varepsilon''(t)$ зависят от температуры (давления, частоты) (фазовый переход I рода подобного второму. От температуры $T \sim 220-250^\circ\text{C}$ до температуры $T \sim 320^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты электромагнитного поля (фазовый переход I рода). Температура структурной неустойчивости в пленке трансляционно-упорядоченной определяется энергией связи воды равной количеству условных монослоев (3-4 условных монослоев). Пленка связанной воды в различных интервалах связанной воды зависит от температуры, с увеличением температуры толщина пленки уменьшается за счет уменьшения параметра трансляционного порядка в центре пленки. Построена достоверная диэлектрическая модель глинистых грунтов осадочного генезиса в различных интервалах связанной воды и термодинамических условий.

О ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМАХ НАЛИПАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ НА АЛМАЗЫ

Ковальчук О.Е.^{1*}, Лисковая Л.В.¹, Богуш И.Н.¹, Иванов А.С.², Корнилова В.П.²

1 - НИГП АК «АЛРОСА», г. Мирный, 2 - ЦАП БГРЭ АК «АЛРОСА», г. Мирный, * oleg.kovalchuk@mail.ru

При обогащении измененной карьерными водами, выветрелой алмазоносной руды открытой добычи трубки Интернациональная резко снизилось извлечение на переделах пенной и жировой сепарации в сравнении с данными добычи шахтным способом. По заданию Мирнинского ГОКа проведено изучение извлеченных аппаратами рентгенолюминесцентной сепарации алмазов питания жировой сепарации и из хвостов пенной сепарации. Выявлено, что ухудшение обогащения не связано со свойствами алмазов. Все минералогические и оптико-спектроскопические характеристики алмазов предоставленной выборки полностью соответствуют известным параметрам алмазов трубки Интернациональная. Как выяснилось, основная причина проблем обогащения обусловлена присутствием в породе тонкодисперсных глинистых минералов, нехарактерных для кимберлитов Западной Якутии. Они оказывают блокирующее действие на жировую мазь, используемую в жировой сепарации, покрывают поверхность алмаза, делая его гидрофильным, гасят процесс пенообразования в пенной сепарации.

Исследование вещества на поверхности алмазов проводилось на микроанализаторе JXA-8800 и инфракрасном микроскопе Nuregion-2000. Изучение минерального состава образцов кимберлита и взвесей и сухого остатка оборотной воды выполнено на дифрактометре ARL X'tra-155, также сделано петрографическое описание образцов кимберлита в штуфных образцах и шлифах.

Обогащаемые породы соответствуют по составу выветрелым кимберлитам, в них серпентин почти полностью преобразован в глинистые минералы, которые составляют 87-96% связующей массы. Обнаруженные в результате проведенных работ глинистые минералы представляют большое видовое разнообразие: это обычные для кимберлитов Якутии тальк, сепиолит, слюда, серпентин, хлорит; более редкие – *Na*-сапонит; и нехарактерные – смешанослойные образования тальк-сапонит и хлорит-сапонит. Общим для всех изученных образцов пород является наличие в их составе глинистых минералов со смектитовыми пакетами: *Na*- смектит, смешанослойные тальк-смектит и хлорит-смектит. Обнаруженные глинистые минералы имеют размер кристаллитов порядка 0,001-0,01 мкм, то есть лежат в пределах границ наноминералов, что может являться причиной возникновения у них уникальных электрических, механических и химическими свойств.

На поверхности алмаза методом оптической микроскопии, инфракрасной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа зафиксированы минеральные примазки в виде тонкого слоя талька, тальк-сапонита. При этом изначально гидрофобная поверхность кристалла делается гидрофильной. Чем более плотными и тонкодисперсными силикатами покрыт кристалл - тем меньше угол смачивания алмазов. Встречены также микрозерна кальцита (редкие единичные зерна или дисперсные массы совместно силикатными примазками), кварца (единичные зерна). Минеральные примазки покрывают большую часть поверхности кристаллов и могут визуально наблюдаться оптической микроскопией (рисунок 1а) или на JXA-8800 в режиме электронного микроскопа (рисунок 1б). Механически примазки нестойкие.

Согласно нашим представлениям минеральные примазки на алмазах приобретены в процессе транспортировки алмазов в рудной пульпе. Исходные алмазы имеют чистую поверхность. Механизм адгезии глинистых частиц являет собой крайне сложное явление. Нами рассмотрены следующие возможные варианты:

1. Адсорбционно-механическое закрепление. Адгезия тонкодисперсных глинистых минералов осуществляется в результате их адсорбции на порах и трещинах поверхности алмаза. Так как признаков травления, каверн и коррозии на алмазах в сравнении с ранее изученными коллекциями не обнаружено, данная гипотеза далее не рассматривалась.

2. Электростатическое закрепление. Основное положение гипотезы заключается в том, что система смектитовые слои - алмаз отождествляется с конденсатором, а двойной электрический слой, возникающий при контакте двух поверхностей, - с обкладкой конденсатора. В пользу данной гипотезы свидетельствует возможность формирования трибоэлектрического заряда в кристаллах природного алмаза в процессе контактной электризации. Тетраэдрические слои $AlSi_3O_{10}$ имеют нескомпенсированный отрицательный заряд, который обычно компенсируется преимущественно одновалентными атомами. Теоретически, в случае отсутствия обменных катионов, частицы глинистых минералов поверхностью могут прилипнуть к алмазу. Возможна адсорбция ионов водорода, придающих алмазу положительный заряд, в этом случае адгезия возможна через комплексы OH , CH_2 , Me .

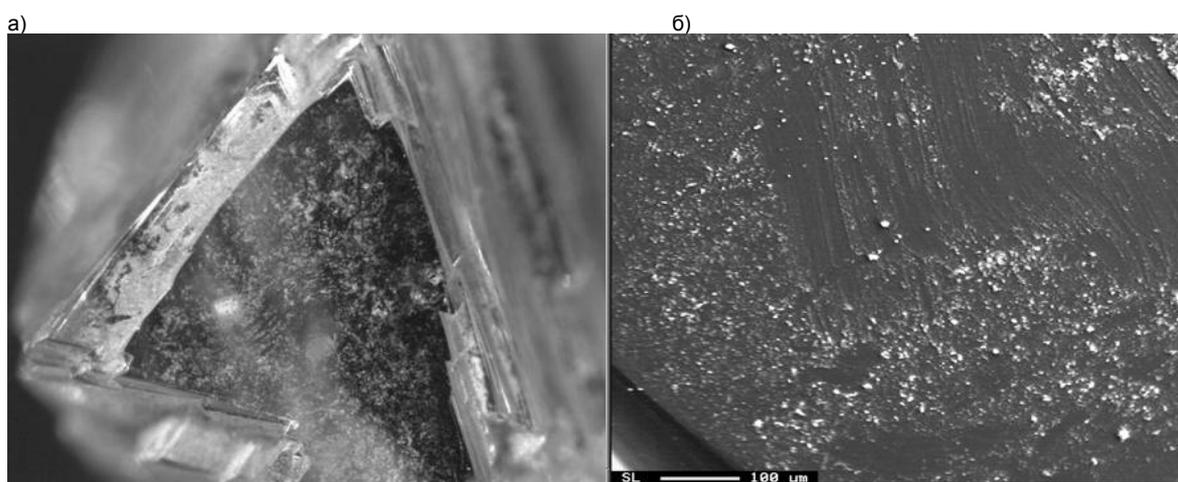


Рис. 1. Минеральные примазки на поверхности алмаза: а – наблюдаемые в оптическом микроскопе, б - на JXA-8800 в режиме электронного микроскопа

3. Химическое закрепление. Смектиты могут слабо сольватировать с образованием щелочной среды pH 8. В этом случае частицы талька можно рассматривать как мицеллы (макромолекулы ПАВ). Благодаря преобразованию серпентина в тальк образованный слой кремнекислородных тетраэдров отличается по химсоставу от серпентинового и характеризуется повышенным содержанием алюминия. Поверхность Si_4O_{10} является сильно гидрофобной, поверхность слоя $AlSi_3O_{10}$ – сильно гидрофильной благодаря нескомпенсированному заряду. Неполарность плоских поверхностей тетраэдрического слоя Si_4O_{10} частиц талька способствует его адгезии к поверхности алмаза. Полярная поверхность тетраэдрического слоя $AlSi_3O_{10}$ определяет в этом случае общую гидрофильность алмаза, покрытого тонким минеральным слоем.

Таким образом, определены факторы мешающие обогащению алмазов. Диагностированы глинистые частицы и рассмотрены возможные механизмы их налипания на алмазы. Гидрофильность поверхности алмаза обусловлена наличием многочисленных тонкодисперсных минералов, которые рассеяны на поверхности алмаза в виде «минеральной присыпки». Благодаря структурным особенностям эти минералы имеют повышенную поверхностную активность и свойство прилипания к алмазу, что приводит к изменению поверхностных свойств алмаза и ухудшает результаты жировой и пенной сепарации.

СЕКЦИЯ С4. КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ, ПОЧВЫ И ПАЛЕОПОЧВЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ЛАХАНДИНСКОЙ СЕРИИ РИФЕЯ КАК ИНДИКАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ВЫВЕТРИВАНИЯ И ДИАГЕНЕЗА ПОРОД

Подковыров В.Н.

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, Санкт-Петербург, vpodk@mail.ru

Минеральные ассоциации глин докембрийских осадочных бассейнов имеют важное значение для определения палеоклиматических обстановок формирования, состава и интенсивности выветривания источников глинистых минералов, влияния факторов почвообразования и диагенеза на их происхождение. Изучен химический и минеральный состав (микрорентгеновский, рентген – дифракционный анализы) глинистых пород лахандинской серии верхнего рифея В. Сибири (возраст 1025-1015 млн. лет). Мелководные прибрежно-морские (зона супралиторали и литорали) пестроцветные глинистые отложения серии сложены каолинитом (преобладает), неупорядоченным смешанослойными минералами смектит-каолинит (до 15-20% смектитовых слоев), гидрослюда-каолинит с содержанием гидрослюдистых пакетов до 25-30 % (1.4-3.2% K_2O), каолинизированными зёрнами калиевого полевого шпата пелитовой размерности (10-40 мкм), кварцем и переменной примесью гетита или гематита (3-23%) в бурых и желтоватых разностях или хлорита и сидерита – в сероцветных глинах. Тонкозернистые глины прибрежных депрессий и удаленных морских фаций сложены ассоциацией каолинита и 1М гидрослюда (реже вместе с 2М1 политипом), с подчиненным количеством смешанослойных смектит-каолинит, гидрослюда-каолинит, кварца, калиевого полевого шпата, хлорита, пиррофиллита, гематита и кальцита.

Анализ минерального и химического составов глинистых пород указывает на условия интенсивного химического выветривания ($CIA=76-92$) континентального субстрата в раннелахандинское время в условиях влажного тропического климата с широким развитием каолинитовых профилей выветривания и, по-видимому, палеопочв латеритного типа. Поступление в лахандинский палеобассейн большого количества тонкодисперсного, кристаллически незрелого глинистого материала с высокой удельной поверхностью способствовало активному постморальному поглощению планктонного и бентосного органического вещества (ОВ) и его последующему быстрому захоронению без существенно выраженных диагенетических трансформаций минерального состава.

Глинистые породы лахандинской серии содержат один из наиболее богатых в рифее комплекс органических остатков – органостенных микрофоссилий в ассоциации с бактериальными сообществами и нитчатými цианобактериями. Глинистый матрикс, являясь консервирующим тафономическим субстратом, одновременно являлся агентом биокосного взаимодействия с органическим веществом пород. Наличие в ряде образцов в смешанослойном каолините / смектите пика 17.7 Å интерпретируется как результат бактериального окисления органических веществ ниже поверхности раздела вода-порода во время раннего диагенеза захоронения. Выраженный процесс иллитизации смектита также отражает влияние биокосных процессов (механизм Кринари-Храмченкова).

Поскольку обломочные глинистые минералы в лахандинских отложениях являются продуктом наземных обстановок выветривания, сохранение органических остатков (и в целом ОВ) на поверхности минералов отражает прямую связь между захоронением ОВ в морских осадках и изменениями в гидрологии и условиях выветривания-почвообразования, которые фиксируют изменения климата. Изменения условий тропического выветривания и почвообразования в раннелахандинское время таким образом непосредственно влияли на интенсивность захоронения ОВ в эпиконтинентальных морских отложениях лахандинского бассейна, отражая функциональную обратную связь между изменениями наземного климата и интенсивностью захоронения органического вещества. Другим и важным следствием быстрого захоронения и «замораживания» системы «тонкодисперсная глина – ОВ» в условиях длительной тектонической стабилизации (около 1 млрд. лет) краевой части Сибирского кратона явилась сохранность как метастабильной ассоциации глинистых минералов перетолженных кор выветривания и раннего диагенеза морских осадков, так и уникальной по своему разнообразию лахандинской микробиоты начала верхнего рифея.

ПАЛЫГОРСКИТ В ПОЧВАХ И ЕГО ПОВЕДЕНИЕ ПРИ ОРОШЕНИИ

Чижикова Н.П.

Государственное Научное Учреждение Почвенный институт имени В.В. Докучаева, РАСХН. Москва. E-mail: sveta@agro.geonet.ru

Проблема генезиса палыгорскита в почвах давно привлекала исследователей и к настоящему времени существует большое количество работ, в которых констатируется присутствие его в почвах. В обобщении (*Градусов, 1976*) по закономерностям распространения палыгорскита на земном шаре выделено два механизма его образования: синтез в условиях эпиконтинентальных эвапоритовых бассейнов аридного пояса, и продукт изменения ультрабазальтов и базальтов под влиянием гипергенных процессов. Голоцен неблагоприятен для накопления палыгорскита как на суше, так и в океане (*Градусов, 1976*). Выделяют (*Ломова, 1977*) следующие геологические обстановки, способствующие образованию палыгорскит-сепиолитовой парагенетической ассоциации: хемогенно-эвапоритовую, камуфлированную вулканогенно – осадочную и терригенно-обломочную. Анализируются (*Цеховский и др., 1991*) процессы древнего палыгорскитового выветривания, отмечается его широкое распространение в мезокайнозойских осадочных толщах Тянь-Шаня.

Широкое распространение в почвах аридных регионах палыгорскита в ассоциации с различными глинистыми минералами – смектитами, хлоритами, слюдами, каолинитами позволяет предположить его наличие в почвообразующих породах как результат терригенного захвата, при формировании отложений.

Результаты исследований характера распределения палыгорскита-сепиолита в почвах ряда аридных регионов (Ливия, Алжир, Кашмир, Египет, Иран, Иордания и т.д.) позволяет констатировать ряд изменений в структуре этого минерала, позволяющих утверждать, что современное почвообразование приводит к разрушению его структуры.

В качестве примера остановимся на материалах изучения минералогического состава аридных почв в республике Йемен (юго-западная часть Саудовской Аравии). Исследования проводились в долине (вади) Хадрамаут, являющейся одним из важнейших сельскохозяйственных районов Йемена. Это горная часть Аравийского полуострова, в которой находится понижение корытообразной формы, окаймленное отвесными скалами высотой 200-300 м. Количество осадков не превышает 63 мм /год. Атмосферные осадки, выпадающие на водосборе долины увлажняют только верхний 10-15 см слой почвы. Выращивание сельскохозяйственной продукции (финик, пшеница, тыква и т.д.) возможно только при орошении. Район исследований имеет довольно сложное геологическое строение (*Ларешин, Мукбель, 1992*). Здесь встречаются разновозрастные осадочные породы (от палеозоя до неогена). Четвертичные отложения в основном относятся к аллювиальным, аллювиально-пролювиальным, делювиальным и эоловым генетическим типам. Почвы долины в классификационном отношении ближе всего стоят к серо-бурым и примитивным пустынным почвам. Они активно вовлекаются в сельскохозяйственное использование. Поэтому, в пределах долины есть территории, заброшенные после орошения, староорошаемые и новоорошаемые. Около 30% территории занято засоленными почвами, которые приурочены, в основном, к районам древнего орошения, с наибольшим скоплением населенных пунктов. Исследуемые почвы характеризуются высокой карбонатностью (32-45%), карбонаты распределены равномерно по профилям. В орошаемых почвах намечается их слабое перераспределение. При орошении происходит подщелачивание реакции среды. Почвы суглинисты с преобладанием пылеватых фракций. В илистых фракциях, выделенных из почв, вовлеченных в сельскохозяйственное производство, а также в солончаках были идентифицированы: палыгорскит (59-72%), гидрослюды (14-27%), магнезиально-железистый хлорит (3-9%), каолинит (3-8%), примесь сепиолита и смешаннослойных образований двух типов (хлорит- смектит и слюда-смектит). Сравнение кристаллохимических показателей минералов почв старозалежных и орошаемых свидетельствует об ухудшении их структурного состояния, отмечены разрушение хлорита и сепиолита, трансформация флогопита в смешаннослойные образования с тенденцией к упорядоченности в чередовании пакетов.

Одновременно происходит увеличение количества тонкодисперсного кварца, каолинита. Отмеченные закономерности по изменению минералогического состава почв при орошении подтверждаются данными по валовому составу илистого вещества. Происходит увеличение количества оксидов кремния, алюминия и снижение количества оксидов магния и калия.

Для подтверждения наблюдений по изменению минералогического состава аридных почв под влиянием орошения, а также в солончаках ряд показателей был обработан с помощью метода главных компонент. Установлено четкое разделение почв по минералогическим показателям на три категории: старозалежные почвы, орошаемые и солончаки.

Градусов Б.П. Генезис палыгорскита в континентальных и океанических отложениях // Доклады АН СССР. 1976 .т. 230.№2. с. 418-421

Ларешин В.Г., Мукбель А.А. Почвообразование и мелиорация засоленных почв в долине Хадрамаут на юге Аравийского полуострова// Актуальные проблемы агроэкологии и земледелия Нижней Волги. М.: Российский Университет Дружбы народов 1992 с. 242-262.

Ломова О.С. Генетические типы палыгорскитов и сепиолитов океанов и континентов. Автореф дис. канд. геол-минер наук М.,1977. 28с

Цеховский Ю.Г., Касимов Н.С., Котова Л.В., Пинхасов Б.И. Древний палыгорскитовый элювий Тянь-Шаня// Литология и полезные ископаемые №2, 1991, с.3-19

ОСОБЕННОСТИ ГЕОХИМИИ ИЛИСТОЙ ФРАКЦИИ ПАЛЕОПОЧВ КАК ИНДИКАТОРА ДИНАМИКИ БИОСФЕРНЫХ ПРОЦЕССОВ

Алексеев А.О.^{1*}, Калинин П.И.¹, Алексеева Т.В.¹, Бругноли Э.²

1 - Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пушкино, 2 - Institute of Agro-Environmental and Forest Biology (IBAF CNR), Porano, Italy, * aalekseev@rambler.ru

На протяжении геохимической истории ландшафтов изменения климата влекут за собой изменения в соотношении скоростей выветривания, что в свою очередь отражается на направленности почвообразовательного процесса. Сравнительный анализ изменения минералогических, химических свойств разновозрастных палеопочв археологических памятников позднего голоцена с использованием комплекса минералогических и химических методов дает возможность определить направленность протекания элементарных почвенных процессов, а также оценить скорости минералогических трансформаций и почвенных биогеохимических процессов при изменяющихся условиях окружающей среды. Основная задача исследования включает расшифровку минералогических и биогеохимических "записей в почвенном теле", формирующих память почвенной системы. В представленной работе проведено комплексное изучение свойств голоценовых палеопочв археологических памятников (курганов) ряда ключевых объектов Нижнего Поволжья, охватывающих хроноинтервал последних 5 тыс. лет назад до современности. Выполнено комплексное геохимическое и минералогическое исследование минерального состава и органического вещества палеопочв. Изучен химический состав палеопочв в целом, а также илистых фракций с помощью метода рентген-флуоресцентной спектроскопии («Спектроскан МАКС-GV»). Проведены балансовые расчеты выноса – привноса элементов в почвенном профиле во времени и в связи с изменяющимися условиями природной среды. Особое внимание уделялось особенностям биогеохимических процессов, фиксируемых в илистой фракции почв. Для илистой фракции по сравнению с валовыми образцами отмечаются существенные различия в перераспределении химических элементов по профилю почв, как по интенсивности, так и направленности.

Выполнено также исследование органического вещества (ОВ) палеопочв (ИК-спектроскопия, изотопная геохимия) с целью возможного получения палеопочвенных параметров для реконструкции состава растительности и климатических параметров на Восточно-Европейской равнине в голоцене и плейстоцене. Для илистой фракции почв отмечаются обогащение органическим веществом, содержание возрастает по сравнению с валовым образцом в среднем в два раза. По изотопным данным $\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{15}\text{N}$ отмечается существенное фракционирование ОВ в составе органо-глинных комплексов (илистой фракции) в хроноряду палеопочв в сравнении с органическим веществом в валовых образцах, а также с органическим веществом, выделенным из валовых образцов палеопочв в ходе щелочной вытяжки. Пределы изменения изотопного состава органического вещества в илистой фракции палеопочв хроноряда достигают для $\delta^{13}\text{C}$ - 3‰ и 4‰ для $\delta^{15}\text{N}$, и вероятно, отражают динамику климатических условий степей в голоцене.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 11-04-01507).

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПОЧВАХ ГЕОХИМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЛАНДШАФТОВ ПОДЗОЛИСТОЙ ЗОНЫ

Толпешта И.И.; Соколова Т.А., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г.*

МГУ имени М.В.Ломоносова, факультет почвоведения, Москва, * sokolt65@mail.ru

Состав глинистых минералов в почвах подзолистой зоны, расположенных в различных геохимически сопряженных позициях ландшафта, в значительной степени определяется миграционными процессами, в том числе Al и Fe и условиями для миграции и иммобилизации этих элементов. Эрозионные процессы, в разной степени протекающие в почвах различных позиций рельефа, могут быть причиной неоднородности минералогического состава почвообразующей породы.

Объектами исследования были тонкие фракции почв геохимически сопряженных элементарных ландшафтов. Почвенные разрезы заложены в пределах микрокатен на склоне к небольшому ручью на территории Центрально-лесного государственного природного биосферного заповедника в Нелидовском районе Тверской области. Подзолистые почвы занимают трансэлювиальные и транзитные позиции в рельефе, а аллювиальные дерново-глееватые почвы – трансаккумулятивные позиции.

Все изученные почвы развиты в пределах двучленных отложений, верхний слой которых представлен легким опесчаненным пылеватым суглинком, а нижний – более тяжелой по гранулометрическому составу мореной. Двучленность профиля способствует формированию интенсивного бокового стока почвенных растворов и гравитационных вод, который осуществляется по поверхности и (или) в различных горизонтах надморенной части профиля, в зависимости от условий формирования верховодки.

В моренном суглинке местами встречается карбонатный материал, который диагностирован по вскипанию от 10 % HCl на глубинах около 90, 70 и 40 см в трансэлювиальных, транзитных и аккумулятивных позициях рельефа соответственно.

Цель исследования: выявить особенности состава глинистых минералов в почвах геохимически сопряженных элементарных ландшафтов.

Во всех горизонтах подзолистых почв трансэлювиальных позиций рельефа основными компонентами илистой и тонкопылеватой фракций являются диоктаэдрический иллит, каолинит, вермикулит и почвенный хлорит. Хлорит обнаружен в незначительных количествах. Отличительной особенностью горизонтов ПВД, развитых в пределах моренных отложений является полное отсутствие почвенных хлоритов в составе илистой и тонкопылеватых фракций. Кроме того, наблюдается тенденция к повышенному содержанию в илистой фракции иллитов, по сравнению с горизонтами почв, развитыми в пределах верхнего наноса двучленных отложений. Смешанослойные иллит-сметитовые образования с тенденцией к упорядоченности в небольших количествах обнаружены во всех горизонтах почвенного профиля, в том числе и в горизонте ПВД. Смешанослойный иллит-вермикулит с тенденцией к упорядоченности однозначно диагностирован только в подзолистом горизонте.

Подзолистые почвы склона (транзитных позиций рельефа) имеют признаки процессов намыва и переотложения материала в процессе плоскостной эрозии. Основными компонентами тонких фракций подзолистых почв склона, так же как и в почвах трансэлювиальных позиций рельефа, являются каолинит, диоктаэдрический иллит и вермикулит. Характерной особенностью минералогического состава подзолистых почв склонов является отсутствие почвенных хлоритов, которые однозначно диагностируются в подзолистых почвах трансэлювиальной позиции рельефа. Ни в одном из изученных горизонтов почвенные хлориты не были однозначно диагностированы. Очевидно, в горизонтах E почв склонов условия для процесса хлоритизации менее благоприятны, чем в подзолистых горизонтах почв трансэлювиальных элементарных ландшафтов. Это связано с интенсивным боковым внутрипочвенным стоком, при котором продолжительность контакта твердой фазы почвы и раствора, содержащего гидроксокомплексы Al недостаточна для того, чтобы произошло их внедрение в межпакетные

промежутки лабильных минералов с последующей полимеризацией. Дополнительным фактором, препятствующим формированию почвенных хлоритов в некоторых разрезах, может быть сильноокислая реакция среды. Во всех горизонтах обнаружены незначительные количества хлорита. В большинстве образцов из всех горизонтов есть смешанослойные минералы, в которых с тенденцией к упорядоченности чередуются иллитовые и лабильные пакеты. Лабильные пакеты могут быть представлены смектитом или вермикулитом.

Аллювиальные дерново-глееватые почвы поймы ручья отличаются от подзолистых почв склонов более высоким содержанием иллитов по всему профилю, особенно в горизонтах В и ПВД. Эту закономерность можно объяснить наличием в профилях дерново-глеевых почв большого количества валунов и щебня, в том числе и гранитного состава, которые являются постоянным источником свежего слюдистого материала. Кроме того, лабильные минералы, как более тонкодисперсные, могут преимущественно уноситься водным потоком вниз по течению ручья. Донные отложения ручья также характеризуются повышенным содержанием иллитов по тем же причинам.

Еще одной особенностью минералогического состава тонких фракций дерново-глеевых почв поймы ручья является присутствие минерала, диагностированного нами как неупорядоченный смешанослойный хлорит-вермикулит, ранее не описанный в составе тонких фракций почв заповедника. Генезис этого минерала не вполне ясен, но можно предполагать, что он является продуктом современного или древнего выветривания собственно хлоритовых минералов.

Выявленные различия в минералогическом составе глинистых минералов почв геохимически сопряженных элементарных ландшафтов связаны с особенностями трансформационных изменений глинистых минералов в почвах, занимающих различные позиции в рельефе и с влиянием эрозионных процессов.

ПОЧВЫ НА УЛЬТРАОСНОВНЫХ ПОРОДАХ ГОРНЫХ ТУНДР ПОЛЯРНОГО УРАЛА (МАССИВ РАЙ-ИЗ)

Лесовая С.Н.¹, Полеховский Ю.С.¹, Горячкин С.В.², Крупская В.В.³, Погожев Е.Ю.⁴

1 – Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 2 – Институт географии РАН, Москва, 3 – Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, 4 – Московский государственный университет, Москва, * lessovaia@yahoo.com

Минералогический состав ультраосновных пород, разделяемых по соотношению оливинов и пироксенов, при довольно близком валовом химическом составе, часто определяет преобразование самих пород и направление почвообразования, а также устойчивость ландшафта в целом: предрасположенность к оползневым процессам, способность к дроблению и формированию мелкозем. К настоящему времени исследования по почвообразованию и выветриванию на ультраосновных породах в основном проведены за пределами России. На территории России специальных работ в этом направлении не проводилось, имеются только отдельные сведения, полученные при изучении общих свойств почв и особенностей фитоценозов, развитых на выходах этих пород.

Почвы на ультраосновных породах Полярного Урала, где массив Рай-Из сложен породами дунит-гарцбургитового комплекса, можно рассматривать как модель выветривания и почвообразования на ультраосновных породах в условиях холодного гумидного климата. Ключевые участки заложены на территории массива Рай-Из, на восточном макросклоне Полярного Урала к западу от поселка Харп, Ямало-Ненецкий АО: (1) на локальной плоской вершине, размером 200 x 100 м, на высоте 664 м, и (2) на высоте 300 м на склоне южной экспозиции, крутизна ~20°; склон покрыт коллювиальными глыбами ультраосновных пород. Почвы классифицированы как глеезем грубогумусированный ожелезненный, потечно-гумусовый и пелозем грубогумусированный потечно-гумусовый, соответственно (Классификация и диагностика почв России, 2004).

Обломки породы составляют до 60-70% объема профиля и представлены серпентинитизированными дунитами (оливинитами), которые в некоторой степени сохранили исходный облик с преимущественно петельчатой структурой. В шлифах пород диагностировано замещение слоистыми силикатами по прожилкам распавшихся на отдельные фрагменты зернам оливина. Слоистые силикаты представлены серпентином, тальком, хлоритом, отмечены чешуйки магнезиальной слюды, в значительной степени хлоритизированной. В шлифах почвенных горизонтов диагностированы также кварц, полевые шпаты и пироксены, отсутствующие в породе. Вероятным источником пироксенов являются гарцбургиты (гарцбургиты - перидотиты с ромбическим пироксеном), что отражает примесь инородного по отношению к серпентинитизированным оливинитам материала ультраосновного состава. По микротрещинам зерен и агрегатов оливина, пироксенов, серпентина, а также фрагментов растительных остатков, часто сохранивших клеточное строение, выражено ожелезнение. Присутствие кварца и полевых шпатов обусловлено влиянием аллохтонного материала кислого состава.

Ассоциация минералов в тонких фракциях (илистая и пылеватые) представлена несколькими группами. Первая группа - унаследованные от ультраосновных пород слоистые силикаты: тальк, серпентин и хлорит. Вторая группа - аллохтонные по отношению к ультраосновным породам кварц и, особенно, в пылеватых фракциях полевые шпаты. Третью группу представляет минерал группы слюд, диагностируемый в небольшом количестве, в силу чего невозможно определить его ди- либо триоктаэдрическую природу и, соответственно, принадлежность к первой (магнезиальная слюда диагностирована в петрографических шлифах породы) либо ко второй группе, в случае диоктаэдрической природы этого минерала.

Четвертая группа представлена смектитом(ами). Минерал(ы) этой группы отсутствуют в породе и диагностированы только в почвенном профиле, что позволяет говорить об их гипергенной природе. Их доля уменьшается в верхних горизонтах профилей, несмотря на значения pH в нейтральном – щелочном диапазоне, что, как и развитие ожелезнения по микротрещинам минералов мы объясняем локальным подкисляющим действием корневых выделений биоты в ризосфере.

Идентификация смектитов в тонких фракциях глеезема проведена с использованием комплекса методов: рентген-дифрактометрии, термического анализа, инфракрасной спектроскопии. По всему профилю диагностированы два минерала из группы смектитов - сапонит и нонтронит. Кроме смектитов только в верхнем горизонте профиля найден вермикулит. Присутствующие в породе силикаты с высоким содержанием магния – оливин и серпентин, являются наиболее вероятным источником сапонита. Например, сапонит был идентифицирован в идингсайте, формирующимся вокруг выветривающихся зерен оливина, где на открытых поверхностях небольших гранул иглообразные домены заменяются на метастабильную гексагональную фазу, из которой формируются тонкие пластинки смектита (Eggleton, 1984). Согласно современным представлениям (Wilson, 2004) триоктаэдрические смектиты появляются на первых этапах выветривания оливина, в дальнейшем они могут быть замещены диоктаэдрическим смектитом (нонтронитом и бейделлитом). В соответствии с этими представлениями, присутствие нонтронита может быть обусловлено либо более продвинутой стадией выветривания оливинов, либо, в случае формирования по пироксенам, что показано для условий интенсивно протекающего выветривания (Nahon and Colin, 1982), отражает влияние аллохтонного по отношению к серпентинитизированным оливинитам ультраосновного материала. Появление вермикулита в верхнем горизонте профиля, вероятно обусловлено деградацией хлорита.

Таким образом, распределение глинистых минералов в профиле почв определяется не только наличием или отсутствием слоистых силикатов в породах, но и соотношением процессов выветривания пород, с одной стороны, и разрушением гипергенных фаз под влиянием подкисляющего действия биоты, с другой.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 10-05-00300

Классификация и диагностика почв России. Смоленск.: Ойкумена, 2004. 342 с.

Eggleton R.A. Formation of iddingsite rims on olivine: a transmission electron microscope study // Clays and Clay Minerals. 1984. V. 32. P. 1-11.

Nahon D.B. and Colin F. Chemical weathering of orthopyroxenes under lateritic conditions// American J. of Science. 1982. V. 282. P. 1232-1245.

Wilson M.J. Weathering of the primary rock-forming minerals: processes, products and rates // Clay Minerals. 2004. V. 39. P. 233-266.

ЭВОЛЮЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОГРЕБЕННЫХ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ ТАТАРСКОГО СВОДА

Сидорова Е.Ю.* , Ситдикова Л.М.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, * lena353@list.ru

Специфической геологической формацией являются венд – нижнедевонские погребенные коры выветривания (КВ) , распространенные повсеместно в пределах Татарского свода на границе кристаллического фундамента и осадочного чехла. Породы коровых формаций имеют значительные мощности и зональное строение. Наиболее мощные профили кор выветривания характерны для пониженных участков фундамента и авлакогенов, мощность которых может достигать более 25 м. На возвышенных участках фундамента в Центральных частях Южно-Татарского свода коры обладают наименьшими значениями мощностей, которые не превышают 1 - 5 м. По морфологии они относятся к площадному и линейному (трещинному) типам (*Лапинская, 1967*).

Целью работы было изучение и анализ минерального состава глинистых комплексов погребенных кор выветривания различных площадей в пределах Южно-Татарского свода, а также исследование закономерностей их распределения по профилям, установление эволюции глинистой составляющей.

Изучение глинистых комплексов выветрелых пород кристаллического фундамента проводилось по керну глубоких скважин нескольких площадей, расположенных в пределах Южно-Татарского и Северо-Татарского сводов: Акташская, Елабужская, Лениногорская, Ромашкинская, Кукморская, Чистопольская, Чишминская и другие площади.

Наибольший интерес представляют следующие площади: Лениногорская и Акташская, расположенные в центральной части Южно-Татарского свода, и Чистопольская площадь, расположенная в западной части свода. Процессам выветривания на Лениногорской площади подверглись плагиогнейсы, на Акташской – биотит-гранатовые гнейсы, в пределах Чистопольской – кварц-плагиоклаз-биотитовые гнейсы. Чистопольская площадь характеризуется более мощными профилями выветривания, минеральный состав глинистого вещества более разнообразный, что позволяет выделить и другие зоны выветривания.

Основным методом изучения вещества КВ был рентгенофазовый анализ, по результатам которого были выделены ведущие ассоциации глинистых минералов, характерные как для различных зон профиля выветривания, так и изученных площадей Татарского свода.

В начальный этап развития процессов выветривания глинистое вещество образуется в зоне дезинтеграции кор выветривания только по отдельным трещинам пород, по микротрещинам в минералах, пустотам, каналам, частично может выполнять изолированные кавернозные участки пород. Минеральный состав глинистого вещества в этой зоне наиболее простой, представлен каолинитом и тонкодисперсной слюдой.

Вышележащие зоны профиля выветривания характеризуются уже более интенсивными процессами разложения минералов, формированием глинистой компоненты, сложенной более разнообразным набором минералов.

По данным исследования глинистой составляющей погребенных кор Чистопольской площади (инт.1860 – 1868 м) установлено развитие ведущей каолинитовой ассоциации глинистых минералов, в незначительных количествах встречаются гидрослюда и хлорит. Выше по профилю наблюдается увеличение процентного содержания каолинита, уменьшение доли хлорита и гидрослюды.

По данным изучения kernового материала Акташской площади (инт. 1705 – 1708 м) установлено, что преобладает гидрослюдисто-каолинитовая ассоциация. Вверх по профилю коры выветривания происходит переход тонкодисперсной слюды в гидрослюду, выше гидрослюда переходит в смешанослойную фазу слюда-сметитового состава. Преобладающим глинистым минералом является каолинит, также в небольшом количестве развивается хлорит.

Для Лениногорской площади (инт.1768 – 1774 м) характерна хлорит-каолинит-смешанослойная слюда-сметитовая ассоциация, с преобладанием смешанослойной фазы по сравнению с каолинитом и хлоритом. Изучение профилей коры выветривания свидетельствует о наличии перехода снизу вверх по профилю гидрослюды в смешанослойную слюду – смектит с соотношением слоев 80:20, которая выше сменяется смешанослойной фазой с соотношением слоев 70:30.

В разрезе изученных профилей наблюдается закономерная смена снизу вверх соотношения слюдястых и смектитовых фаз в сторону увеличения смектитовой компоненты, что объясняется более интенсивными процессами гидратации минералов (Ситдикова, 1999; Ситдикова, Сидорова, 2011).

Проведенные исследования глинистых минеральных комплексов погребенных КВ фундамента Татарского свода свидетельствуют о разнообразии глинистых минералов и их ассоциаций, указывают на смену глинистых комплексов по разрезам скважин, что позволяет выделить различные зоны КВ.

Лапинская Т.А., Журавлев Е.Г. Погребенная кора выветривания фундамента Волго-Уральской газонефтеносной провинции и ее геологическое значение. Москва: Недр. 1967. 174 с.

Ситдикова Л.М. Минералого-геохимическая инверсия профиля погребенных кор выветривания зоны Камских разломов Республики Татарстан./Сб.: «Геология и современность». Казань: Изд-во КГУ.1999. С.123-124.

Ситдикова Л.М., Сидорова Е.Ю. Минералого-петрографические особенности коровой формации фундамента Южно-Татарского свода. «Георесурсы», 1 (37), 2011. С. 13-15.

ГИПЕРГЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ ЧЕРНОМОРСКОГО ПОБЕРЕЖЬЯ С-З КАВКАЗА

Бондаренко Н.А. *, Любимова Т.В., Овчинников А.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар, * nik_bond@mail.ru

Важность изучения процессов гипергенных изменений пород определяется тем, что они являются первичными по отношению к другим экзогенным геологическим процессам. Строительство инженерных сооружений требует знания состава, строения и свойств пород зоны гипергенеза. т.е. активной части коры выветривания, находящейся в контакте с инженерными сооружениями. К настоящему времени накоплен опыт изучения кор выветривания магматических и метаморфических пород в связи с поиском и разработкой месторождений полезных ископаемых. Зоны трещиноватости активно изучаются при проведении инженерных изысканий с целью строительства гидротехнических и подземных сооружений. Вместе с тем, вопросы изучения зоны гипергенеза в районах развития пород флишевой формации остаются практически нерешенными. С учетом инновационной политики администрации Краснодарского края, направленной на развитие инфраструктуры Черноморского побережья, т.е. создание, реконструкция и развитие объектов спорта, туризма и отдыха, особую актуальность приобретает изучение особенностей выветрелости массивов горных пород флишевой формации. Они представляют собой важнейший объект изучения инженерно-геологических условий Черноморского побережья С-З Кавказа, т.к. являются средой зарождения осыпей, обвалов, оползней-потоков и селей. Как известно, разрезы флишевых формаций в циклитах характеризуются определенным набором литологических разностей, характеризующихся широким диапазоном изменчивости прежде всего физических свойств. При этом наиболее всего выветриванию подвержены 2-ые элементы флишевых циклитов, среди которых особая роль в развитии экзогенных геологических процессов принадлежит аргиллитам.

Проведены полевые исследования обнажений флишевых циклитов навагирской свиты нижнего дания по морскому побережью и по склонам речных долин, а также лабораторное изучение образцов аргиллитов, взятых с глубины 0,3м и более от поверхности. Невыветрелые разности аргиллитов отличаются высокой плотностью и прочностью. Для них характерна темно-серая до черной окраска и незернистая структура. Изучение шлифов свидетельствует, что по минеральному составу они полимиктовые. Определяются монтмориллонит, гидромусковит, глауконит, значительно труднее диагностируется хлорит. Неглинистые минералы представлены алевро-пелитовыми зернами кварца (до 15%), кальцита (до 15%), единичными зернами фосфатов, пирита, а также колломорфными выделениями гидроокислов железа. Некоторые образцы аргиллитов содержат кальцисферы (до 25%) и единичные обломки фораминифер. С учетом содержания примесей выделены как разновидности “чистых” аргиллитов (примесей < 10%), слабопримесные (10-25%) и сильно примесные (25-50%). Структура глинистого вещества в аргиллитах от мелко- (0,001-0,005 мм) до крупночешуйчатой (0,01-0,05 мм), микротекстура - от беспорядочной (пятнистой) и упорядоченночешуйчатой, до биотурбированной неслоистой.

Определение некоторых петрофизических показателей в образцах аргиллитов показали следующие их изменения. Плотность образцов, взятых из зоны с наименьшей трещиноватостью пород составила $2,67 \text{ г/см}^3$, а из зоны повышенной трещиноватости аргиллитов оказалась равной $2,56 \text{ г/см}^3$. Более существенные изменения отмечены по величине объемной плотности. Она соответственно составила $2,51 \text{ г/см}^3$ и $2,04 \text{ г/см}^3$. Открытая и общая пористость в образцах аргиллитов характеризуется близкими значениями и наоборот увеличивается с 3,2% до 23%. Аргиллиты имеют большой разброс значений пределов изменений упругих свойств по приращению времени (225–384 мкс/м). По магнитной восприимчивости у аргиллитов также отмечается некоторое увеличение показателя ($9-18 \cdot 10^{-5}$ ед.СИ). Изменение карбонатности по образцам отмечено в пределах 25%–14,9%. Установленные особенности в изменении петрофизических показателей обусловлены формированием по аргиллитам зональности в

выветривании, связанной с масштабами физико-химических процессов. Предложено выделять четыре зоны. Первая зона – скрытотрещиноватая, где в аргиллитах преобладает процесс гидролиза пирита. Вторая зона – глыбовая, она является зоной, в которой происходит вдольтрещинное окисление двухвалентного железа с выделением гидроокислов по стенкам трещин. Третья зона – щебнистая с полным окислением пирита и пропитыванием породы гидроокислами железа, в результате чего с поверхности на некоторую глубину порода приобретает ржаво-бурую окраску. Четвертая зона, или зона тонкого дробления, является зоной выщелачивания. Следует особо отметить, что по марке морозостойкости аргиллиты глыбовой зоны (F-15) можно принять как морозостойкие (потери составили 9,98%), а аргиллиты щебнистой зоны относятся к неморозостойким (потери 13,58%). Исследование гипергенных изменений аргиллитов флишевого комплекса показало, что при выветривании частично изменяется химико-минералогический состав, текстура и структура пород. Из наиболее существенных изменений в химическом составе пород по мере их выветрелости следует отметить увеличение содержания окислов железа и снижение доли карбонатов. Зона тонкого дробления аргиллитов с образованием дресвы обычно отличается наличием глинистого заполнителя. При длительном увлажнении таких зон аргиллиты приобретают пластичность, а весь массив горных пород теряет устойчивость.

СЕКЦИЯ С4. КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ, ПОЧВЫ И ПАЛЕОПОЧВЫ

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



БЕРТЬЕРИН В БОГАТЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ БОЛЬШЕТРОИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КМА

Никулин И.И.

ООО «Белгородская ГДК», iinikulin@gmail.com

Большетроицкое месторождение богатых железных руд расположено в юго-западной части Белгородского рудного района и приурочено к крутому изгибу Корочанско-Большетроицкой или Корочанско-Мухинской магнитной аномалии («железорудной полосы»). В последнее время ее относят к более протяженной Прохоровско-Большетроицкой рудной зоне. В структурном отношении месторождение рассматривается как одноименная синклиналь в составе Корочанско-Большетроицкой грабен-синклинали, а последняя является частью Белгородского грабен-синклинория. В ядре Большетроицкой синклинали фиксируются рудоносные породы курской серии нижнего протерозоя; крылья сложены метаморфическими и магматическими образованиями архея. Богатые железные руды сформировались в довизейской коре выветривания, развитой на железистых кварцитах курской серии.

Залежь богатых железных руд находится под палеоген-каменноугольным осадочным чехлом общей мощностью 425-510 м. Мощность залежи варьирует от 80 м до 300 м на железистых кварцитах и до 50-70 м – на сланцах, по которым местами образовывались бокситы. В основании нижнекаменноугольных отложений почти повсеместно, особенно в понижениях древнего рельефа, прослеживаются переотложенные богатые железные руды мощностью от 0 до 20 м.

Основными рудообразующими минералами являются (Романова и др., 2001): мартит, гематит, сидерит, гётит, иногда магнетит и хлорит. Второстепенными минералами: гидрогетит, гидрогематит, кальцит, маршаллит, серпентин-1М, гиббсит, бемит. Первичные метаморфогенные минералы (магнетит) и минералы выветривания (мартит, маршаллит, хлорит) имеют унаследованную от материнских пород поспойную концентрацию, обусловившую тонко-среднеполосчатую текстуру пород.

Серпентин-1М представлен своей оливково-зелёной (и нередко светлой, желтовато-зелёной) пластинчатого (псевдогексагонально-призматического) облика разновидностью - бертьерином. Бертьерин встречается как в межрудных сланцах, так и в самих богатых рудах. В сланцах он ассоциируется с бёмитом, сидеритом и гематитом, где его содержание (Bertoldi et al., 2005) по данным полуколичественного рентгенофазового анализа варьирует в пределах 10-15 %. В богатых железных рудах бертьерин отмечен в виде тонких прожилков с каолинитом среди гематита с содержанием, не превышающим 10 %. Минерал диагностирован по совокупности дифракционных признаков: 001, 002, 112 и 060, соответственно 0,708, 0,353, 0,252 и 0,155 нм.

Романов И.И., Шевырев И.А. Белгородский рудный район / Н.И. Голивкин, Н.Д. Кононов, В.П. Орлов (ред.) // В кн.: Железные руды КМА. М.: Геоинформмарк, 2001. С. 293-438.

Bertoldi, C., Dachs, E., Cemič, L., Theye, T., Wirth, R., and Groger, W. (2005) The heat capacity of the serpentine-subgroup mineral berthierine (Fe_{2.5}Al_{0.5})[Si_{1.5}Al_{0.5}O₅](OH)₄. Clays and Clay Minerals: 53(4): 381-389.

О СОСТАВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ В ПРОДУКТАХ ВЫВЕТРИВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОРОД В АЛМАЗОНОСНЫХ РЕГИОНАХ

Зинчук Н.Н.

Западно-Якутский научный центр Академии наук Республики Саха (Якутия), Мирный, nnzinchuk@rambler.ru

Коры выветривания на древних платформах мира (Сибирской, Африканской, Восточно-Европейской и др.), на которых открыты коренные и россыпные месторождения алмазов, возникли при благоприятных соотношениях следующих основных факторов: интенсивности выветривания, глубины корообразования и скорости размыва. Интенсивность выветривания резко возрастает с увеличением температуры и количества выпадающих осадков. Мощность коры выветривания очень зависит от глубины залегания грунтовых вод. Наиболее интенсивная денудация элювиальных продуктов происходит вдоль эрозионной сети, тогда как на водоразделах, наоборот, наблюдается минимальный размыв при интенсивном дренаже. На таких водоразделах обычно и формируется мощная кора выветривания, однако степень её сохранности на различных платформах существенно различается. Наиболее мощные коры выветривания на древних платформах мира образовались в позднедевонское-раннекаменноугольное и средне-позднетриасовое время. Так, например, на Сибирской платформе средне-позднетриасовая кора выветривания развивалась на терригенно-карбонатных породах нижнего палеозоя, долеритах, агломератовых туфах трубок взрыва и туфогенных образованиях корвунчанской свиты (T_1kv), а также на диатремах кимберлитов. Продукты перемыва и переотложения присутствуют в континентальных мезозойских отложениях, детально изученных нами на северо-востоке Ангаро-Вилюйского прогиба (Малоботубинский алмазоносный район). Кора выветривания терригенно-карбонатных пород наибольшим распространением пользуется в центральной части описываемого района, где мощность её в наиболее полных горизонтах достигает 15 м. В большинстве изученных нами разрезов исходные породы представлены известковистыми, преимущественно полевошпатово-кварцевыми песчаниками и алевритами. Во фракции мельче 0,001 мм из слабо изменённых пород присутствуют диоктаэдрическое монтмориллонит-гидрослюдистое образование и гидрослюда $2M_1$. В нижних горизонтах отдельных разрезов отмечены железисто-магнезиальный хлорит ($b=0,922$ нм) и триоктаэдрическое хлорит-монтмориллонитовое смешанослойное образование с тенденцией к упорядоченному чередованию пакетов. К верхам профилей содержание смешанослойной фазы резко уменьшается и появляется каолинит ($b=0,890$ нм). В верхах наиболее зрелых профилей коры выветривания, из-за растворения карбонатов и триоктаэдрических фаз, отмечаются лишь диоктаэдрические минералы. Для гидрослюды $2M_1$ вверх по профилям наблюдается ухудшение степени совершенства структуры, что связано с повышенной стойкостью её к выветриванию. Кора выветривания долеритов сохранилась от размыва преимущественно в понижениях рельефа траппового плато в северо-западной части района. В центральной его части мощность площадной остаточной коры выветривания колеблется от нескольких до 35 м. В зоне дезинтеграции наблюдается разложение плагиоклазов и фемических минералов, а также формирование по ним железисто-глинистых тонкодисперсных агрегатов. Во фракции мельче 0,001 мм отмечен монтмороллонит ($b=0,920$ нм). В отдельных частях разреза в существенном количестве присутствует монтмориллонит ($b=0,893$ нм), обогащённый Na в межслоевых промежутках. Мономинеральная его разновидность (1,24-нм фаза) нередко заполняет трещины даже в плотном долерите. Вверх по разрезу Na-монтмориллонит исчезает и наблюдается существенная диоктаэдризация ($b=0,900$ нм) присутствующей в нижележащих горизонтах разновидности монтмориллонита с реликтами триоктаэдрической структуры, фиксируется здесь примесь и каолинита. На ряде трубчатых тел агломератовых туфов и туфобрекчий отмечена кора выветривания, перекрытая нижнеюрскими осадками. В пелитовой составляющей доминируют Mg-Fe-хлорит, монтмориллонит и вермикулит. Вверх по разрезу выветрелых толщ вермикулит и монтмориллонит замещаются неупорядоченным вермикулит-монтмориллонитовым смешанослойным образованием, в структуре которого возрастает роль трехвалентных катионов ($d_{060}=0,1491$ нм). В северной части района отмечены большие площади коры выветривания на агломератовых туфах и туфобрекчиях корвунчанской свиты, в

пелитовой составляющей которой увеличивается содержание метагаллуазита, ассоциирующего с каолинитом. Кора выветривания кимберлитовых пород отмечена на многих кимберлитовых трубках Сибирской платформы. В элювии по плотным кимберлитам обычно доминирует серпентин, структура которого состоит из слоёв А и В. В пелитовой составляющей отмечена существенная роль монтмориллонита, вермикулита и гидрослюды. Последняя характеризуется политипом 1М, что связано с унаследованностью ее от структуры первичного минерала - флогопита. В отдельных горизонтах значительна роль Fe-Mg- и Mg-хлорита, состоящего из пакетов δ и δ' (по Б.Б.Звягину). Вверх по разрезу выветрелых кимберлитов в составе фракции мельче 0,001 мм возрастает роль монтмориллонита и ассоциирующего с ним неупорядоченного монтмориллонит-гидрослюдистого смешанослойного образования.

Глинистой составляющей, выделенной из всех типов пород иреляхской (T_3 -J_{1ir}) и укугутской (J_{1uk}) свит, а также плинсбахского (J_{1p}) и тоарского (J_{1t}) ярусов характерен полиминеральный состав (преимущественно аллотигенные разновидности монтмориллонита, гидрослюды, каолинита, метагаллуазита и хлорита, небольшая примесь вермикулита, серпентина, неупорядоченных монтмориллонит-гидрослюдистого и вермикулит-монтмориллонитового смешанослойных образований). Распределение перечисленных минералов по разрезам упомянутых стратиграфических подразделений довольно изменчиво, что связано с особенностями осадконакопления, в том числе с путями поступления в бассейны седиментации продуктов размыва конкретных типов кор выветривания на различных породах, различающихся своим набором глинистых минералов и их ассоциаций аллотигенного генезиса. Так, гидрослюда 2M₁ (с примесью 1М) в роли главного компонента глинистой составляющей в иреляхской и базальных горизонтах укугутской свит отмечена в центральной части Мало-Ботуобинского района в поле распространения элювия терригенно-карбонатных пород. Много продуктов выветривания в этих отложениях отмечено и в поле развития трапповых образований.

Таким образом, проведёнными исследованиями установлено, что основными поставщиками аллотигенных глинистых минералов в мезозойские терригенные отложения основных алмазоносных районов Сибирской платформы служили древние коры выветривания на терригенно-карбонатных породах, образованиях трапповой формации и кимберлитах. Многокомпонентный химический состав материнских подвергшихся выветриванию пород обусловил замедленное их преобразование в элювиальных продуктах, в результате чего формирование профилей кор выветривания часто остановилось на начальных стадиях, что определило слабый вынос катионов из структур первичных минералов. В связи с этим образования, возникавшие под действием гипергенных факторов, в ряде случаев имеют смешанный состав структурных катионов, характеризуясь ди-триоктаэдричностью. Сравнительно недалекий перенос продуктов выветривания и накопление их главным образом в пресноводных континентальных (реже в прибрежно-морских) водоёмах определили слабое гидрохимическое воздействие среды на аллотигенные минералы. Полученные особенности минерального состава кор выветривания различных пород могут быть успешно использованы при палеогеографических реконструкциях в регионе, в частности для определения источников сноса терригенного (в т.ч. кимберлитового) материала.

ХАРАКТЕРИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ГЛИНАХ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КАТАЛАМБИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

Симакова Ю.С.*, Лютое В.П., Лысюк А.Ю.

Институт геологии КомиНЦ УрО РАН, Сыктывкар, yssimakova@geo.komisc.ru

Каталамбинское золоторудное месторождение (Росомахинская рудная зона) приурочено к породам позднерифейского возраста, где по тектоническим зонам развиты контактово-карстовые и линейно-трещинные коры выветривания. Наиболее полно гипергенный профиль коры выветривания сохранился на северо-восточном участке (*Бражник и др., 2003*). Нами были изучены образцы так называемых бесструктурных глин из зрелой коры выветривания, не сохраняющих структурные и текстурные особенности замещаемых пород. Образцы белой каолинитизированной (обр.34-9) и обохренной розовато-бурой глины (обр.34-17) отобраны из керна скв.Р-34 с глубины 95,5 и 175,4 м соответственно.

По данным рентгеноструктурного анализа глинистые минералы зрелой коры выветривания представлены ассоциацией мусковита и каолинита. В глинах присутствуют в незначительном количестве также измененные реликты хлорита, унаследованные из исходных пород. Мусковит хорошо окристаллизован, представлен политипом $2M_1$, его дифракционные рефлексы узки и интенсивны. Каолинит развивается по мусковиту и парагониту. Толщина кристаллитов мусковита и каолинита, рассчитанная по дифракционным профилям, примерно одинакова и достигает 20-22 элементарных ячеек. Каолинит менее упорядочен по сравнению с мусковитом, его небазальные рефлексы на дифрактограммах слабые и диффузные. ИК-спектры в области валентных колебаний ОН-групп также характерны для структурно несовершенных каолинитов. Содержание каолинита в образце 34-9 достигает 40%, в образце 34-17 – 74%.

Хотя глины коры выветривания очень хорошо проработаны, наблюдается различие в распределении микроэлементов в глинистой фракции и образце в целом. Так в глинистой фракции относительно повышенное содержание Be, Pb, V, Ti, Zr, Cr, Ba, Y.

Красно-бурые глины (обр.34-17) содержат значительное количество соединений железа, которые представлены гетитом, лепидокрокитом, магнетитом, а также присутствуют в рентгеноаморфной форме. Каолинит преобладает в данном образце, что отражает степень зрелости коры выветривания.

По данным химического анализа в образце 34-9 содержание $Fe_2O_3 = 3,10\%$, $FeO = 0,35\%$, в образце 34-17 - $Fe_2O_3 = 20,64\%$ и $FeO = 0,44\%$ соответственно.

Мессбауэровский спектр белой глины (обр. 34-9) может быть описан суперпозицией двух дублетов от трех- и двухвалентного железа. Изомерный сдвиг (IS) и квадрупольное расщепление (QS) дублета трехвалентного железа составляют, соответственно, 0,35 и 0,6 мм/с (табл.). В соответствии с результатами работы (*Castelein O. et al., 2002*) дублет может быть отнесен к октаэдрической позиции трехвалентного железа в решетке каолинита. Высокая ширина линий дублета трехвалентного железа свидетельствует о низком упорядочении минерала. Дублет двухвалентного железа имеет параметры, характерные для октаэдрической *cis*-позиции в мусковите, имеющемся в пробах по данным рентгенофазового анализа. На его долю приходится около 15 % общего содержания железа в пробе. После обработки пробы белого каолинита щавелевой кислотой (обр. 34-9ас) существенных изменений в распределении железа и в его мессбауэровских параметрах не установлено (табл.1).

Мессбауэровский спектр образца бурой глины (обр. 34-17) состоит из секстетной компоненты магнитоупорядоченных оксидов железа и интенсивного, хорошо разрешенного дублета (рис. 2). Секстетная структура показывает наличие в составе бурой глины двух магнитно-упорядоченных фаз, характеризующимися значениями магнитных сверхтонких полей 500 и 470 кЭ. Такие магнитные поля характерны для структур магнетита, маггемита и гематита (*Murad, 1998*). Изомерный сдвиг и квадрупольные расщепления обоих секстетов в спектре обр. 34-17 (табл.1) при этом соотносятся с гематитом, но у последнего магнитные поля на ядрах железа достигают 518 кЭ, что существенно выше значений, определенных для данного образца. Возможно, гематитовая фаза в нашем случае содержит

примеси, уменьшающие эффективные магнитные поля на ядрах. К таковым относятся, например, фазы типа $Fe_{2-x}Al_xO_3$. На долю железа в магнитоупорядоченной фазе приходится около 17 % Fe.

Дублетная часть спектра хорошо аппроксимируется парой дублетов с отличающимися параметрами для ионов железа в структуре каолинита (табл.1). В нашем случае дублеты имеют близкий изомерный сдвиг (0.35 мм/с) при существенно различных квадрупольных расщеплениях (0.48 и 0.83 мм/с). При этом доминирует дублет с меньшим расщеплением. Дублеты связаны с парамагнитными при комнатной температуре оксигидроксидными фазами железа: ферригидритом, лепидокрокитом, акаганеитом, характеризующимися аналогичными определенными для обр. обр. 34-17 параметрами дублетов (Murad, 1998). Из них лепидокрокит определен рентгенофазовым анализом. Следует заметить, что дублетный спектр может наблюдаться и у гетита, если он представлен наноразмерными частичками. По данным рентгенофазового анализа именно гетит является преобладающей Fe-содержащей фазой обр.34-17.

Таким образом, в процессе формирования коры выветривания Каталамбинского рудного поля железо может образовывать оксид-гидроксидные вторичные фазы, а также входить в структуру обычно безжелезистых слоистых силикатов (каолинита).

Таблица 1. Параметры мессбауэровских спектров каолинита

Образец, χ^2	IS, мм/с	QS, мм/с	H, кЭ	G, мм/с	S отн., %	Происхождение компонента
34-9 $\chi^2=0.930$	0.35 _{0,04}	0.6 _{0,1}	-	0.98 _{0,07}	85.87	Fe ³⁺ , каолинит
	1.29 _{0,14}	2.5 _{0,3}	-	0.7 _{0,2}	14.13	Fe ²⁺ , слюда
34-9ac* $\chi^2=1.038$	0.30 _{0,05}	0.6 _{0,1}	-	0.87 _{0,07}	83.08	Fe ³⁺ , каолинит
	1.3 _{0,3}	2.5 _{0,5}	-	0.9 _{0,3}	16.92	Fe ²⁺ , слюда
34-17 $\chi^2=0.68$	0.357 _{0,001}	0.478 _{0,003}	-	0.308 _{0,005}	64.73	α -FeOOH
	0.347 _{0,003}	0.829 _{0,009}	-	0.35 _{0,02}	18.40	FeOOH(s)
	0.378 _{0,012}	-0.24 _{0,02}	497 ₁	0.28 _{0,06}	4.83	Fe _{2-x} Al _x O ₃
	0.33 _{0,02}	-0.18 _{0,05}	474 ₃	0.8 _{0,1}	12.05	-«-

*образец 34-9, обработанный 10%-ной щавелевой кислотой. IS – изомерный сдвиг относительно α -Fe, QS – квадрупольное расщепление, H – магнитное свехтонковое поле

Бражник А.В., Риндзюнская Н.М., Ладыгин А.И. Золотоносные коры выветривания месторождения Каталамбио, Приполярный Урал // Руды и металлы, 2003. № 4. С.31-43.

Castelein O. et al. 57Fe Mossbauer study of iron distribution in a kaolin raw material: influence of the temperature and heating rate // Journal of European Ceramic Society. 2002. V.22. P. 1767–1773.

Murad E. Clays and clay minerals: What can Mossbauer spectroscopy do to help understand them? // Hyperfine Interaction. 1998, V.117. P. 39–70.

МИНЕРАЛЫ БОГАТЫХ РУД ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ СТАРООСКОЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КМА

Понамарёва М.М.

Воронежский государственный университет, Воронеж, marichka15@mail.ru

Старооскольский рудный узел (Белгородская область) включает крупнейшие на КМА месторождения (Лебединское, Стойленское, Приоскольское и др.).

В геологическом строении Старооскольского рудного района принимает участие докембрийский комплекс сложнодислоцированных пород и железистых кварцитов. Перекрывают его породы фанерозоя (верхний комплекс), палеогена и четвертичного возраста. Объектом исследований является Стойленское месторождение. Оно сложено образованиями курской серии палеопротерозойского возраста, мощностью до 800-1000м. В ее составе выделяются свиты (стойленская - песчаниково-сланцевая и коробковская - железорудная) и подсвиты (две железорудные, представленные железистыми кварцитами и две сланцевые – нижняя и верхняя) (Голивкин и др., 2001).

На Стойленском месторождении широко развита кора выветривания железистых кварцитов, представленная двумя морфологическими типами – площадной и линейной. Первый тип в зонах тектонических нарушений и вдоль контактов кварцитов со сланцами переходит в линейный, погружаясь на сотни метров. Линейная кора выветривания представлена разнообразными по масштабам линзо- и жилообразными секущими телами, а так же сульфидными карманами (Чернышов, 2008). Сульфиды представлены преимущественно кавернозным пиритом. В богатых рудах коры выветривания линейного типа обнаружено значительное количество $Au = 1,75$ г/т и $Ag = 5,2$ г/т (Резникова, 2010).

В профиле коры выветривания выделены три зоны, обусловленные различной степенью выветривания (снизу вверх): а) зона слабого окисления (полуокисленные железистые кварциты) характеризуется частичной мартитизацией магнетита, разложением карбонатов и силикатов. Содержание $Fe_{\text{магн}} \geq 12\%$, а $Fe_{\text{магн}}/Fe_{\text{общ}}$ равно 0,3-0,7. Порода сохраняет первичные структурные и текстурные особенности; б) зона сильного окисления (окисленные железистые кварциты) с почти полной мартитизацией магнетита, частичным растворением кварца и силикатов. Содержание $Fe_{\text{магн}} < 12\%$ и $Fe_{\text{магн}}/Fe_{\text{общ}} < 0,3$, т.е одновременно происходит увеличение общего железа за счет выноса кремнезема и других более подвижных компонентов. Порода характеризуется интенсивной дезинтеграцией, кавернозностью, трещиноватостью; в) зона богатых руд отличается полной мартитизацией магнетита, интенсивным растворением кварца и выносом кремнезема. Содержание $Fe_{\text{общ}} \geq 45\%$. Руда частично представлена рыхлыми разностями и состоит из окислов и гидроокислов железа: мартита, железной слюдки, гематита, гидрогематита.

С помощью рентгено-дифрактометрического анализа изучены богатые руды железистых кварцитов (Табл.1).

На дифрактограммах богатых руд выделяется целая серия достаточно интенсивных рефлексов: гетита (1,6952 Å), (1,6966 Å), гематита (2,7009 Å), (2,7016 Å), (1,8423 Å), (3,687 Å), каолинита (1,8429 Å), (2,1378 Å), шамозита (2,7056 Å), (2,7047 Å), (2,523 Å), сидерита (2,7967 Å), (2,7987 Å) (Табл.). В небольших количествах встречаются минералы, которые фиксируются на дифрактограммах по следующим рефлексам: доломит (3,6923 Å), хлорит (2,8244 Å и 2,3515 Å), лепидокрокит (1,7322 Å, 2,3626 Å), кварц (3,3464 Å, 1,9785 Å) и маггемит (1,6009 Å, 1,6003 Å). Для пирита характерен только один интенсивный рефлекс со значением 2,2113 Å.

Таким образом, в результате интерпретации дифрактограмм минералов, содержащихся в богатых рудах коры выветривания железистых кварцитов, которые характеризуются повышенными концентрациями благородных металлов, определены гетит (в некоторых образцах составляет до 50%), гематит (15-80%), каолинит (около 20%) и сидерит (иногда до 30%). В небольшом количестве встречен кварц (около 1%), маггемит (2%) и единичные зерна пирита.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния минералов богатых руд (в Å)

№ п/п	Гетит		Гетит		Гематит		Каолинит		Шамозит		Сидерит	
	d (Å)	l	d (Å)	l	d (Å)	l	d (Å)	l	d (Å)	l	d (Å)	l
1	1,3557	85	1,7282	44	1,4497	40	1,4283	43	1,4867	362,5	1,3976	76
2	1,3573	49	1,7404	360	1,4818	45	1,4298	47	1,4872	172,5	1,7394	270
3	1,4516	28	1,7622	45	1,5963	55	1,4543	167,5	2,1523	85	1,74	205
4	1,4528	70	1,7983	77	1,5999	157,5	1,486	25	2,3495	255	1,7401	257,5
5	1,4539	327,5	1,7996	71	1,6347	267,5	1,4871	205	2,35	140	1,9674	130
6	1,4542	340	1,8027	20	1,6351	120	1,8429	270	2,4271	77,5	1,9676	247,5
7	1,4545	165	1,8031	41	1,8423	477,5	1,8431	250	2,523	680	2,7967	2087,5
8	1,5076	147,5	1,9173	35	2,2081	357,5	2,1361	23	2,7047	780	2,7987	1450
9	1,5078	110	1,918	117,5	2,21	150	2,1369	162,5	2,7056	1387,5	3,6033	255
10	1,5081	110	2,4519	97,5	2,2146	167,5	2,1371	195	2,8074	412,5		
11	1,5642	24	2,5198	932,5	2,7009	1867,5	2,1378	265	7,0955	232,5		
12	1,6014	68	2,5216	457,5	2,7016	785	2,3053	32	7,1039	95		
13	1,6952	1005	2,5222	155	2,7118	280	3,5767	35				
14	1,6961	70	2,5226	445	3,6727	45	4,1955	182,5				
15	1,6963	392,5	4,1922	85	3,687	417,5						
16	1,6965	340	4,1938	59								
17	1,6966	422,5										

Примечание: анализы сделаны в ВГУ (аналитик Жабин А.В.).

Голивкин Н.И. Железные руды КМА В: Н.И. Голивкин, Н.Д. Кононов, В.П. Орлов и др. М.: ЗАО «Геоинформмарк». 2001. 616с.

Чернышов Н.М. Типы, закономерности размещения и состав золото-платиноидного оруденения в месторождениях-гигантах КМА.

Новый источник стратегически важных металлов (Центральная Россия). Материалы международной конференции, посвященной 90-летию Воронежского государственного университета. Воронежпечат. 2008. С. 216-218.

Резникова О.Г. Золото-платинометалльная минерализация в железистых кварцитах Старооскольского железорудного района КМА (типы, состав и генетические особенности). Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Воронеж. 2010. 159 с.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ГЛИН ВОРОНКОВСКОЙ СВИТЫ ВЕРХНЕГО ВЕНДА

Гаген-Торн О.Я.

Учреждение Российской академии наук Геологический институт РАН (ГИН РАН), guga-87@mail.ru

Кровля котлинского горизонта верхнего венда в области глинта представлена воронковской свитой. Воронковские отложения перекрыты песчаниками и алевролитами ломоносовской свиты, по подошве которой в данном районе проводится граница котлинского и ровенского горизонтов – граница венда и кембрия (Розанов, 1997). Из-за плохой обнаженности, редких находок ископаемых остатков, малого количества литологических реперов проведение границы венда и кембрия сильно затруднено.

Отложения воронковской свиты прослеживаются в виде неширокой полосы на южном берегу Финского залива от р. Воронка до пгт. Б. Ижора и вскрыты разрозненными обнажениями и структурно-картировочными скважинами. На изученных разрезах венда на р. Воронке отложения, относимые к воронковской свите (V_2 vr) залегают на ламинаритовых глинах с остатками *Vendotaenia antiqua* Gnivolovskaya василеостровской свиты и представлены алевролитистыми глинами пестроокрашенными, переслаивающимися с зеленовато- и розовато-серыми тонкослоистыми. В глинах присутствуют прослои алевролитов с зернами песка и гравия и органическими пленками. Мощность прослоев от 1-2 до 10-15 см. Вверху разреза залегает пачка кварцевых песков и алевролитов белых и желтоватых тонкозернистых. Мощность свиты убывает с запада от 15.3 м на восток и юг до 5-7 м (Янковский, 1994).

Глины по результатам рентген-дифрактометрического анализа имеют монотонный состав – колинит-гидрослюдистый смешанослойный с примесью иллит-смектитового. По гранулометрическому составу глины алевролитистые содержат 10-20 % фракции 0,01-0,1 мм. Минералогический состав алевролитовой и пелитовой фракции полимиктовый. Среди обломочных минералов алевролитовой размерности ведущая роль (60-90%) принадлежит слюдам – мусковиту, бурому и зеленому биотиту. Остальное – кварц и полевые шпаты. В тяжелой фракции преобладают аутигенные минералы сидерит и пирит (>50%) за ними следуют слюды и хлориты. Содержание магнетита, ильменита и аллотигенных (турмалина, циркона, титанита) не более 1-2%. Глинистая фракция сложена гидрослюдами, каолинитом (15-20%) и минералами группы хлорита (5-15%) (Менс, 1971).

В изучаемом разрезе на р. Воронка наблюдается чередование песков слабоокислых с прослоями ожелезненных песчаников и линзовидными прослоями голубовато-розоватых алевролитистых глин с горизонтально-волнистой прерывистой слоистостью. В глинах яркими пятнами выделяются сидеритовые конкреции, разрушенные до рыхлого состояния, но сохранившие первоначальную форму и окруженные желто – коричневыми оболочками гидроокислов железа. Охристая окраска глин приурочена к крупнопелитовым и алевролитовым слоям.

В кровле глинистой толщи в пачке пестрых розовато-голубых глин хорошо прослеживается прослой вязких ярко-желтых глин, содержащих лепидокрокит. Ярко-желтые глины описаны и в керне скважины, пробуренной в устье р. Воронка, где они перекрыты неизменными слабосцементированными зеленовато-серыми песками с прослоями зеленовато-серых глин.

Возможно, прослой, содержащий лепидокрокит, является репером для изучаемой территории и указывает на смену климатических условий (Чухров, 1973) и наличие вендской коры выветривания и позволит более четко отделить подошву кембрийских отложений. В литературе лепидокрокит в древних толщах не выявлен и описан как неустойчивый гипергенный минерал.

Чухров Ф.Б., Звягин Б.Б. Проблема лепидокрокита. Записки Всесоюзного минералогического общества. Ч С11, 1973, Вып. 5

Розанов А.Ю., Семихатов М.А., Соколов Б.С. и др. Решение о выборе стратотипа границы докембрия и кембрия: прорыв в проблеме или ошибка. Стратиграфия. Геол. корреляция. 1997. Т. 5. № 1. С. 21–31.

Менс К.А., Пиррус Э.А. О стратиграфии пограничных слоев венда и кембрия на северо-западе Русской платформы. Изв. АН СССР, сер. Геологическая, 1971. №11, с. 93-103

Янковский А.С. Отчет о гидрогеологической съемке на площади листов О-35-У, X1, геол. доизучении 1:200 000, глуб. геол. Картир. 1:1000 000 на пл. листов О-35-У, X1, X1 в 1987-94 гг. Т.1-6, ТГФ СЗРГЦ

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ ПАЛЕОПОЧВ КУРГАННОЙ ГРУППЫ «КАЛМЫКИЯ» (ЕРГЕНИНСКАЯ ВОЗВЫШЕННОСТЬ) И ИХ СВЯЗЬ С ДИНАМИКОЙ КЛИМАТА ВО ВТОРОЙ ПОЛОВИНЕ ГОЛОЦЕНА

Татьянченко Т.В.*, Алексеева Т.В.

Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Пущино, Московской обл., * tatyanchenko63@gmail.com

Палеопочвы, погребенные под археологическими памятниками (курганами) являются природными архивами, сохранившими информацию об особенностях природной обстановки, которая существовала на данной территории на момент сооружения памятника. Сравнительное изучение свойств разновозрастных палеопочв дает возможность рассмотреть временной срез динамики условий окружающей среды, в частности - климата. Целью данной работы было: 1) изучение минералогического, химического составов и других характеристик твердой фазы серии разновозрастных палеопочв в сравнении с современной почвой; 2) выяснение, насколько минералогический и химический составы палеопочв реагируют на колебания климата, которые имели место на изученной территории во второй половине голоцена. Исследованы палеопочвы курганных могильников «Манджикины» и «Зунда-Толга» и фоновая светло-каштановая почва, расположенные в пустынно-степной зоне южной части Ергенинской возвышенности в Волгоградской области (республика Калмыкия). Время сооружения памятников составляет 5100 ± 50 , 4410 ± 100 , 4260 ± 120 , 4120 ± 70 , ~ 4000 , 3960 ± 40 , 600 лет назад и относится к раннему, развитому и позднему этапам катакомбной культуры бронзового века и средневековью. Современный почвенный покров на данной территории характеризуется комплексностью и включает светло-каштановые почвы и солонцы; последние занимают около 40% территории. Наличие в почвах признаков солонцеватости рассматривается как генетическое и зональное свойство почв пустынно-степной зоны. Почвообразующие породы представлены лёссовидными карбонатными засоленными суглинками (Q_{1-III}). Исследование магнитных свойств степных почв показало прямую зависимость прироста величины магнитной восприимчивости материала почвенного профиля относительно почвообразующей породы от среднегодового количества осадков (Алексеев и др., 2003). Данная зависимость описывается следующим уравнением: среднегодовая норма атмосферных осадков (мм) = $86.4 \ln(\chi_B - \chi_C) + 90.1$, где $(\chi_B - \chi_C)$ – прирост магнитной восприимчивости в результате почвообразования, ($R^2=0.93$). Расчеты количества атмосферных осадков для изученного почвенного ряда с применением данного уравнения показали, что величина осадков на изученной территории колебалась в пределах 420-330 мм/год. Максимальная увлажненность характерна для средневековья. В период с 5100 л.н. по 3960 л.н. имело место направленное усиление аридизации климата, а на рубеже III-II тыс. до н.э. (3960±40 л.н.) аридизация достигла масштабов природной катастрофы. Илистая фракция почв (<2 мкм) была выделена методом отмучивания. Ее минералогический состав определяли методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-3, Cu – излучение, Ni – фильтр) и ИК-спектроскопии (Nicolet 6700 FT-IR). Химический состав валовых почвенных образцов и илистой фракции был изучен рентген-флуоресцентным методом (Спектроскан Макс – GV). По полученным результатам были рассчитаны геохимические показатели выветривания, среди которых наиболее чувствительными к вариациям климата оказались следующие коэффициенты: $CIA=100*[Al_2O_3/(Al_2O_3+CaO+Na_2O+K_2O)]$, Rb/Sr, $Al_2O_3/(CaO+MgO+K_2O+Na_2O)$. Дополнительно были изучены элементный состав органического вещества (ОВ) (Elementar Vario EL III) и структурные характеристики (Nicolet 6700 FT-IR).

В минералогическом составе илистой фракции почвообразующей породы (лёссовидного карбонатного суглинка) доминирует смектитовая фаза, представленная высокозарядным бейделлитом (40 и более %). Второй по значимости фазой является диоктаэдрическая гидрослюда (до 30%). В составе илистой фракции также присутствуют каолинит и хлорит (в сумме до 20%). Изучение минералогического состава илистой фракции современной светло-каштановой почвы показало, что процессы его преобразования ограничиваются двумя верхними горизонтами (~40 см), в которых имеет

место сокращение содержания смектитов, разрушение хлоритов, увеличивается содержание гидрослюд. Сmekтитовая фаза здесь представлена смешанослойными слюда-смектитовыми образованиями. В профилях разновозрастных палеопочв выявлены аналогичные процессы преобразования минералогического состава илистой фракции. Однако степень выраженности указанных процессов различается. Более всего они проявляются для почвы средневековья и фоновой почвы, которые сформировались в условиях относительно влажного климата (количество атмосферных осадков 420 мм/год). Для этих почв отмечаются и максимальные значения коэффициентов выветривания ($CIA=56-67$; $Rb/Sr=0.40-0.65$; $Al_2O_3/(CaO+MgO+K_2O+Na_2O)=1.14-1.50$). Менее всего процессами преобразования затронуты почвы, захороненные ~3960-4000 лет назад, для которых рассчитанные величины атмосферных осадков составляли 320-340 мм/год. Значения геохимических коэффициентов в этом случае минимальны ($CIA=42-53$; $Rb/Sr=0.33-0.37$; $Al_2O_3/(CaO+MgO+K_2O+Na_2O)=0.56-0.67$). Данные ИК-спектроскопии показали, что илистая фракция наиболее аридной палеопочвы обогащена скрытокристаллическим кальцитом. Характерными особенностями профиля палеосолонца (почва, погребенная ~4410 лет назад) являются резкая его дифференциация по содержанию илистой фракции (величина отношения ил В/ ил А составляет 2.4), по содержанию смектитовой фазы (6% в гор. А и 15% в гор. В), обогащение илистой фракции гор. А тонкодисперсным кварцем и полевыми шпатами.

Изучение ОВ почв исследуемого хроноряда показало, что содержание Сорг в валовом образце фоновой светло-каштановой почвы составляет 1.6 %, N - 0.14%. В валовых образцах палеопочв содержание Сорг сокращается до 0.7 - 1.2%, N до 0.04 - 0.1%. Содержание этих элементов в илистой фракции заметно выше. Максимальные величины отмечаются для фоновой почвы и почвы средневековья, где содержание Сорг составляет 2.2 - 2.3%, N около 0.3%. Максимальные потери ОВ валовых образцов отмечаются в первые 600 лет, прошедшие с момента захоронения. Потери ОВ в илистой фракции не коррелируют с возрастом и скорее всего определяются климатом (степенью увлажненности). Исследование ОВ в составе илистой фракции фоновой почвы и палеопочв с применением метода ИК-спектроскопии показало устойчивость алифатических структур к диагенезу. На спектрах образцов из А-горизонтов почв преобладающие линии поглощения органических молекул приписаны CH_2 - группам, а из В-горизонтов - CH_3 - группам, что, по нашему мнению, может отражать преимущественно гуматный состав гумуса в первом случае и фульватный – во втором.

Таким образом, сравнительное изучение погребенных почв с применением комплекса минералогических и геохимических методов показало, что минералогический состав илистой фракции палеопочв хорошо отражает климатические изменения, которые имели место на изученной территории во второй половине голоцена.

Алексеев А.О., Алексеева Т.В., Махер Б.А. Магнитные свойства и минералогия соединений железа степных почв. Почвоведение. 2003. № 1. С. 62-74.

ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ВЕРХНЕ-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОСАДКОВ ПОДНЯТИЯ МЕНДЕЛЕЕВА, АМЕРАЗИЙСКИЙ БАССЕЙН СЕВЕРНОГО ЛЕДОВИТОГО ОКЕАНА

Крылов А.А.

ФГУП «Всероссийский Научно-Исследовательский Институт геологии и Минеральных ресурсов Арктики и Мирового Океана им. академика И.С. Грамберга», Санкт-Петербург, akrylow@gmail.com

Северный Ледовитый океан (СЛО) играет важнейшую роль в эволюции климатической системы Земли. История палеогеографических и палеоклиматических изменений в позднем кайнозое «зашифрована» в осадочных разрезах и может быть восстановлена путем их детальных литологических исследований. При этом глинистые минералы рассматриваются в качестве ключевых при проведении вышеуказанных реконструкций.

В докладе рассматривается распределение глинистых минералов по разрезу, а также их источники для 5 колонок (АФ00-02, АФ00-08, АФ00-23, АФ00-28 и АФ00-34), отобранных на поднятии Менделеева, Амеразийский бассейн СЛО, в 2000 г с борта НЭС «Академик Федоров». Отбор глинистой фракции < 2 мкм и последующие их измерения на дифрактометре Philips 1710 были выполнены в Институте Полярных и Морских Исследований Альфреда Вегенера (AWI, Бремерхафен, Германия). Расчеты проводились по общепринятой в морской геологии методике Бискайя (*Biscaye, 1965*). стратиграфическая привязка глинистых минералов по разрезу осуществлялась согласно работе (*Крылов и др., в печати*).

Установлено, что средние содержания глинистых минералов в указанных колонках меняются слабо. Сметит содержится в минимальных количествах. Его несколько более высокие концентрации отмечаются на станции АФ00-08 – 5,1%. Минимальные содержания встречены во впадинах Подводников и Менделеева: АФ00-23 (4,4%), АФ00-28 (4,6%) и АФ00-02 – 4,7%. Преобладают во всех колонках минералы группы иллита. Его минимальные средние значения зафиксированы на станции АФ00-08, расположенной в вершинной части поднятия Менделеева – 57,9%. В остальных колонках среднее содержание несколько превышает 60%. Вторыми по распространенности являются минералы группы хлорита. Их средние содержания меняются от 20% (АФ00-34) до 21,3% (АФ00-02). Средние значения каолинита максимальны на станции АФ00-08 – 16,1%, и минимальны в колонке АФ00-34 – 12,8%.

По разрезу содержания глинистых минералов меняются в зависимости от гранулометрического состава слоев. С увеличением среднего размера зерен уменьшаются количества иллита и, напротив, увеличиваются содержания каолинита, хлорита. Распределение сметита показывает более сложную картину.

Таким образом, если принять широко распространенное мнение о связи слоев с повышенным содержанием грубозернистых фракций с периодами дегляциаций, мы можем предположить, что айсбергами, главным образом, переносились минералы групп каолинита и хлорита. Их возможными источниками могут быть острова Канадского Арктического Архипелага. Иллит и сметит могли поступать, главным образом, из областей Восточно-Арктического шельфа, которые не покрывались ледниками в периоды похолодания климата.

Крылов А.А., Шилов В.В., Андреева И.А., Миролюбова Е.С. Стратиграфия и условия накопления верхнечетвертичных осадков северной части поднятия Менделеева (Амеразийский бассейн Северного Ледовитого океана) // Проблемы Арктики и Антарктики, 2011, в печати.

Biscaye P.E. Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans // Geol. Soc. Am. Bull., 1965, V. 76, p. 803-832.

ПРОВИНЦИЯ САПОНИТОВЫХ И АНАЛЬЦИМ-САПОНИТОВЫХ ГЛИН НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ УКРАИНСКОГО ЩИТА

Погребной В.Т.

Государственное предприятие «Днепрогеофизика», Днепропетровск, vit.pogrebnoy@yandex.ru

На северо-западных склонах Украинского щита открыта новая провинция бентонитовых (сапонитовых) глин, в границах которой производственными организациями на Славута-Изяславской площади (Хмельницкая область) разведано (Грицык, 1987) несколько месторождений глин магниевого смектита, который диагностируется как сапонит. Установлено, что горизонт сапонитовых глин является корой выветривания туфогенной толщи, которая относится к берестовецкой свите волинской серии венда. Аргиллитоподобные туфогенные толщи вулканогенно-осадочных пород в районе сапонитовых месторождений характеризуются типичной для мелководных морских бассейнов тонкой горизонтальной или косой слоистостью, которая обусловлена различным минералогическим и гранулометрическим составом пород. Общая мощность туфогенной толщи, включая горизонт сапонитовой коры выветривания, достигает 70 м. Нами по керновому материалу нескольких опорных скважин в границах Славута-Изяславской площади (Голики, Варваровка, Ташки), которая является частью сапонитовой провинции, детально изучены (Погребной 1991, 1993, 2006) зональное строение, минералогический и химический состав пестроцветной (в основном, красно-бурого различных оттенков цвета) части разреза берестовецкой свиты, которая включает кору выветривания и её субстрат – горизонт сапонитовых аргиллитоподобных туфов. Одним из результатов этих исследований является, в частности, обнаружение в составе аргиллитоподобной туфогенной толщи минерала цеолитовой группы – анальцима и определение масштабов его распространения и распределения по вертикали. Установлено, что анальцим в этой части разреза свиты является, как и сапонит, породообразующим компонентом аргиллитоподобного туфа, то есть субстрата коры выветривания, в процессе формирования которой этот натриевый алюмосиликат выщелачивается и разрушается. Формируется, таким образом, двух зональное строение литологической колонки, верхняя зона которой слагается сапонитовой глиной, а нижняя – анальцим-сапонитовой.

Сапонитовая глина (в дальнейшем – сапонит, магниевого бентонит) Славута-Изяславской площади по данным 17-ти химических анализов содержит (вес.%): 6.40-11.60 MgO (среднее 9.63), 0.05-0.95 Na₂O (среднее 0.27), 0.50-2.55 K₂O, 1.65-6.35 CaO, 43.60-47.70 SiO₂, 12.3-13.50 Al₂O₃, 11.45-14.90 Fe₂O₃, 0.58-1.87 FeO, 9.98-15.31, ППП; 10.90-13.30 H₂O⁺, 0.15-1.13 CO₂.

Для сравнения: по справочным данным (Минералы, т.IV, вып.2, 1992) содержание MgO в самом минерале колеблется в пределах 14.21-31.61%.

В нижней части сапонитовой коры выветривания анальцим-сапонитового аргиллита содержится некоторое количество реликтов анальцима. (1.50-3.00 весовых процента). Fe- содержащими фазами являются в основном, оксиды – гидрооксиды Fe и, частично, Fe - смектит (нонтронит). Содержание оксида алюминия находится примерно на уровне (или несколько превышает) содержание железа и магния и тоже характеризуется высокой выдержанностью значений в колонке. Алюминий связан со спектром алюмосиликатных минеральных фаз.

Сапонитовая масса составляет основу породы коры выветривания. В шлифах минеральная фаза имеет коллоидно-дисперсное сложение, вмещает как микроконкреции, так и отдельные зёрна минералов. Микроконкреционные образования оксидов железа с примесью оксидов марганца окружены каймой нонтронит-монтмориллонитового (сапонитового) состава.

Обломочные зёрна кварца, а также глауконит, чешуйки (пластинки) гидрослюд, иногда под плёнкой гидрооксидов железа, также, как и микроконкреции, рассредоточены в общей сапонитовой массе. Состав гётит-сапонитовой породы коры выветривания (изменённая вулканогенно-терригенная

псаммитовая витрокластическая порода): глинистая фракция (в основном, буровато-зелёный сапонит) – до 50-60%, гидрооксиды железа – до 30-40 %, лептохориты+саладонит-1-2%, карбонаты – 0-3%.

Анальцим-сапонитовая глина по данным 6-ти химических анализов характеризуется таким составом (вес.%): 8.25-10.10 MgO (среднее 8.96), 2.15-4.30 Na₂O(среднее 3.21), 0.51-1.30 K₂O, 0.75-2.15 CaO, 45.20-45.80 SiO₂, 12.90-13.20 Al₂O₃, 11.28-12.28 Fe₂O₃, 0.65-1.73 FeO, 11.10-13.45 ППП; 11.10-13.21 H₂O, 0.24-1.00 CO₂.

В шлифах цеолит-оксидо-железисто-глинистый аргиллит характеризуется таким составом: глинистые минералы(преимущественно коричневый сапонит) – 45-50%, анальцим – 20-30%, карбонаты – 5-10%, лептохлорит+саладонит – 1-2%, слюда изумрудно-зелёная – до 1%. Анальцим представлен белыми или бесцветными неправильной формы кавернозными зёрнами со сложными контурами. Минерал частично ожелезнён, содержит мельчайшие включения гидроокислов, имеет заполнения каверн и налёты на поверхности зёрен. Этот цеолит приобретает формы выполнения объёмов межминерального пространства ранее сформировавшихся образований.

Термограммы штучных проб сапонитовой коры выветривания и анальцим-сапонитовых аргиллитов, равно как и препаратов тонкодисперсного (0.005мм) материала гранулометрического анализа и лёгкой фракции(0.16мм) разделения в бромформе, имеют типичный для монтмориллонита облик. Наиболее интенсивным на графике ДТА является весьма глубокий эндоэффект при 150-165° С (выделение адсорбционной и межпакетной воды) с небольшим уступом на поднимающейся ветви при 210° С.

Дифрактограммы воздушно-сухого материала сапонитовых глин имеют 14.5-14.7-15.0 Å отражения, которые типичны для нонтронит-сапонитовой ассоциации. После насыщения этиленгликолем эти отражения смещаются в область 16.6-16.7 Å. Монтмориллонитовому комплексу принадлежат также линии 4.47-4.49 Å. и, возможно, другие, весьма слабо проявляющиеся. Анальцим фиксируется по наличию интенсивных отражений 5.60-4.84-3.42-2.92 Å.

На электронно-микроскопических снимках на просвет суспензионных препаратов (материал размерностью 0.001мм) при увеличении х 6000 слабо раскристаллизованная гелеобразная аморфноподобная масса характеризуется некоторым разнообразием частиц, среди которых: преобладающими по форме образованиями являются “облакоподобные“ хлопьевидные прозрачные и полупрозрачные скопления, а также тёмно-серые до почти чёрных непрозрачные комплексы гелевидного минерального вещества, принадлежащего, вероятнее всего, сапониту, причём как “чистому”, так и в различной степени пропитанному тонкодисперсными пылеватыми гидроокислами железа. Фиксируются также мельчайшие звёздчатые обособленные и отдельные мелкие кристаллики и их сростки. Это “автономные” выделения оксидов -гидрооксидов железа (гётит- гидрогётита). Сапонитовые и анальцим-сапонитовые глины месторождений магниевых бентонитов Славута-Изяславской площади – перспективные объекты многоцелевого назначения: как “камень плодородия” (Гурский, Белошанский, 1994), очистка сточных вод и т.д.

МИКРОСТРУКТУРЕННОСТЬ ПОЧВ БЭРОВСКИХ БУГРОВ

**Шеин Е.В.¹, Харитонов Г.В.², Дембовецкий А.В.¹, Федотова А.В.⁴,
Коновалова Н.С.³, Сиротский С.Е.²**

1 – МГУ, факультет почвоведения, Москва, 2 – Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, Хабаровск, 3 – Институт тектоники и геофизики ДВО РАН, Хабаровск, 4 – Астраханский государственный университет, Астрахань, * gkharitonova@mail.ru

Бэровские бугры, своеобразные формы рельефа Прикаспийской низменности, получили свое название в честь знаменитого естествоиспытателя К. М. Бэра. Бугры расположены почти параллельно друг другу, их направление, - с востока на запад, от 4 до 21 метра в высоту, от 0.5 км до 6 и более км в длину (Бэр, 1986). Для исследователей помимо причин образования Бэровских бугров большой интерес представляют и вопросы их устойчивости и состава. Известно, что в состав поверхностного слоя и бугровой толщи входят своеобразные “глиняные” пески, – неустойчивые в воде агрегаты песчаной размерности, образованные из глинистых частиц при засолении иловатых наносов в аридных условиях (Федорович, 1941). Цель работы – исследование особенностей строения и состава “глиняных” песков бэровских бугров.

В качестве объекта исследований выбран бугор Бэра с прилегающей территорией в районе западных подступных ильменей Астраханской обл. (Икрянинский район, МО “Маячненский сельсовет”). Почвы бугра – зональные бурые полупустынные суглинистые засоленные. Было заложено три разреза: на вершине бугра (разр. Б), в подножии бугра (разр. С, солончак луговой гидроморфный) и в межбугровом понижении на бывшем рисовом чеке (разр. Ч.). В водных вытяжках определяли состав и содержание растворимых солей. Валовой состав почв определяли рентген-флуоресцентным методом (Pioneer S4, Bruker AXS, Германия) по методике силикатного анализа. Электронно-микроскопическое исследование (РЭМ) образцов почв проводилось на растровом электронном микроскопе “EVO 40 HV” (Карл Цейс, Германия). Для анализа образцы почв (предварительно растерты и просеяны через сито 1 мм) были подготовлены методом суспензии в этиловом спирте, с последующим высушиванием и напылением Au, увеличение до 50000 раз. Для анализа элементного состава наиболее репрезентативных участков использовали микроанализатор (энергодисперсионный спектрометр “INCA Energy 350”, Oxford, Великобритания).

Среди рассматриваемых почв наиболее высокими величинами содержания плотного остатка по всему профилю характеризуется солончак ~2% с максимумом в гор. Bs (7%). Для разр. Ч его содержание не превышает 0.3%. Для разр. Б величина плотного остатка возрастает с глубиной от 0.1% на поверхности до ~1% в гор. BC. Для солончака отмечаются также высокие содержания Na^+ - и Cl^- -ионов (25 и 11–13 ммоль/100г соответственно). В рисовом чеке ионов Na^+ - и Cl^- -ионов существенно меньше (< 4 и 0.4-0.8 ммоль/100г соответственно). В почве бугра Бэра Na^+ - и Cl^- -ионы в значительных количествах присутствуют только в гор. BC (14 и 5 ммоль/100г соответственно). Распределение сульфат-ионов в профиле исследуемых почв более сложное. Так, высоким содержанием сульфат-иона отличается весь профиль разр. Б (от 2 до 10 ммоль/100г), разр. Ч гор. B1 и B2 (~9 ммоль/100г). Аномально высокие содержания сульфат-иона (~18 ммоль/100г) отмечаются в гор. Bs разр. С, причем для остальных горизонтов профиля содержание сульфат-иона не превышает 2 ммоль/100г.

Валовое содержание SiO_2 в почве бугра Бэра высокое и резко падает вниз по профилю с 85% на поверхности до 64% в гор. BC при одновременном увеличении Al_2O_3 с 8 до 10%, что свидетельствует об увеличении с глубиной содержания глинистых минералов (ГМ). В разр. С и разр. Ч содержание SiO_2 и Al_2O_3 не меняется с глубиной и практически совпадает (54–58 и ~13% соответственно). Разр. С и разр. Ч по сравнению с разр. Б также характеризуются повышенными содержаниями Fe, Mg, Ca, K, что позволяет предполагать близкий минералогический состав почв. Что касается Na и S, их максимальные валовые содержания, как и в случае водной вытяжки, отмечаются для разр. С.

Содержание микроэлементов в исследуемых почвах в целом не превышает средних содержаний в осадочных породах по Виноградову (Федорович, 1941). А их распределение в профиле отвечает

содержанию ГМ. При этом микроэлементы четко подразделяются на две группы. Для первой группы – Ba, Cr, Zn, Co, Ni, V, Rb, Y, Sr – содержание элемента возрастает симбатно содержанию ГМ. Особенно четко это проявляется для Sr, Ni, Ba и V. Так, содержание Sr в разр. Б увеличивается вниз по профилю более чем в 2 раза со 100 до 250 мг/кг. Содержание микроэлементов второй группы (Pb, Zr, Yb) возрастает антибатно содержанию ГМ, что соответствует их вхождению в состав первичных минералов.

Согласно результатам РЭМ анализа, профильное изменение микроструктуры образцов, растертых и просеянных через сито 1 мм, соответствует полевому описанию морфологии рассматриваемых разрезов. Так, микроагрегаты разр. Б по всему профилю представлены главным образом песчаными частицами размером 100–200 мкм. В разр. С размер микроагрегатов вниз по профилю монотонно убывает с 200 мкм (глинистые глыбки) в гор. А до 20–50 мкм в гор. ВС. Ореховидная микроструктура крупных педов-блоков гор. В1 разр. Ч сохраняется после растирания: образцы представлены икрянистыми ореховидными микроагрегатами примерно одинакового размера ~ 20–50 мкм. В остальных горизонтах этого разреза при растирании образуются микроагрегаты 50–100 мкм. Сходство микроструктурности растертых образцов и полевого описания морфологии разрезов позволяет использовать полученные результаты для оценки микроструктурности нативных образцов.

Методами РЭМ установлено, что “глиняные” пески представляют собой глинисто-солевые агрегаты. Показано, что выраженность процесса образования глинисто-солевых агрегатов, их устойчивость, упаковка частиц, размеры, и форма зависят от содержания и свойств солей, участвующих в их образовании. Глинистая часть микроагрегатов представлена, главным образом, смектитом. Карбонатные (кальцитовые, доломитовые) и железистые глинисто-солевые агрегаты были обнаружены во всех исследуемых почвах за исключением гор. Апах. бывшего рисового чека. Гипсовые глинисто-солевые агрегаты диагностируются в солевых Vs горизонтах почв. Для солончака зафиксировано образование агрегатов при совместном участии хлоридов и сульфатов Na, Mg и Ca.

Бэр К.М. Ученые заметки о Каспийском море и его окрестностях // Записки Императ. Русс. Геогр. Общества. Кн. XI (Под ред. Ерофеева В.Г., действ. Члена РГО). СПб.: Типография Императ. академии наук, 1856. С. 181–224.

Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.

Федорович Б.А. Происхождение “Бэровых бугров” Прикаспия // Изв. АН СССР. Сер. географ. и геофиз. 1941. № 1. С. 95–116.

СЕКЦИЯ С5. ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ВОПРОСОВ НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ: ОТ КОЛЛЕКТОРОВ ДО БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



АУТИГЕННОЕ ГЛИНООБРАЗОВАНИЕ КАК ПОКАЗАТЕЛЬ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Коробов А.Д.¹, Коробова Л.А.¹, Соколова А.Л.²

1 – Саратовский государственный университет, Саратов, 2 – Геологический институт РАН, Москва, * korob@info.sgu.ru

Установлено (Boles, 2002; Предтеченская и др., 2008), что в зонах глубинных разломов нефтегазоносных бассейнов наблюдается резкое несоответствие границ между градиациями катагенеза органического вещества (ОВ) и стадиями изменения пород. Там установлены аномальные концентрации аутигенных минералов по сравнению с их общим региональным фоном. В Западной Сибири это проявляется в широком развитии термодинамически неустойчивых глинистых минералов (смектитов, гидрослюды модификации 1М, септехлоритов и др.), обнаруженных в породах, испытавших глубокий катагенез по данным отражательной способности витринита (Матусевич и др., 2008). В прогретых за счет циркуляции глубинных горячих растворов породах органическое вещество легче преобразуется, чем минеральное. В этой связи по мнению ряда исследователей недоучет характера наложенных (эпигенетических) изменений самих пород, насыщенных рассеянным ОВ, приводит к неправильной оценке регионального уровня литогенеза осадочных толщ и прогнозу нефтегазоносности территорий. В чем же причины перечисленных выше несоответствий и каковы пути решения этой проблемы?

Геологи часто допускают большие погрешности при определении интервалов температур, характерных для различных зон регионального эпигенеза, когда производят прямые замеры пластовых температур в скважинах и сопоставляют их с данными по маркам метаморфизации углей в керне этих же пластов. Они не учитывают при этом двух принципиальных обстоятельств, типичных для осадочных бассейнов с погребенным континентальным рифтом. Во-первых, температура в недрах таких бассейнов за всю историю их существования контролировалась не только и не столько характером одного лишь погружения с учетом регионального геотермического градиента. Температура испытывала значительный подъем в периоды тектонической перестройки региона (так называемая тектоно-гидротермальная активизация (Коробов, 1995)), а затем, во время относительного тектонического покоя – существенно снижалась. Всплески термальной активности происходили на фоне погружения осадочных бассейнов. При этом имело место сочетание двух факторов – кондуктивного тепло- и конвективного теплопереноса, без совместного участия которых не могло осуществляться эффективное продуцирование углеводородов (Аммосов и др., 1980).

Во-вторых, отражательная способность витринита фиксирует лишь ту максимальную температуру прогрева пород, которая была однажды достигнута на исследуемом участке (Аммосов и др., 1980) и не позволяет проследить динамику температурного режима всего эпигенетического процесса. Поэтому в осадочных бассейнах, испытавших неоднократную тектоно-гидротермальную активизацию, температура, полученная по маркам метаморфизации углей, как правило, не соответствует современной, но является древней, т.е. палеотемпературой.

Для того чтобы повысить точность определения температур и проследить изменение палеотермического поля на различных стадиях эпигенетического (катагенетического) минералообразования, необходимо проводить термические исследования флюидных включений в новообразованных минералах методом гомогенизации и (или) декрепитации. В последние годы делались

неоднократные попытки совместного использования в нефтегазовой геологии палеотермометрии как по газово-жидким включениям (ГЖВ) в аутигенных минералах (кальцит, анкерит, доломит, кварц, галит и др.), так и по отражательной способности витринита (*Гигашивили, 1979; Лукин и др., 1987; Шапенко, Щепеткин, 1978*). При этом, в частности, было предложено различать показатели кондуктивного и конвективного палеогеотермического режимов (*Канана, Матвеев, 1986*) для выявления критериев дифференциации тектонических особенностей седиментационных бассейнов. Однако в расчетах были задействованы только максимальные палеотемпературы, полученные по ГЖВ, и не брались во внимание остальные, характеризующие многие промежуточные стадии развития гидротермальных систем. Учитывая сказанное, при решении этой проблемы авторами разработана минералого-катагенетическая шкала фаз зональности углеводородов (УВ) для рифтогенных осадочных бассейнов (*Коробов, Коробова, 2010*). Она отражает принципиальную схему сопоставления шкал катагенеза и углефикации ОВ и вертикальной зональности нефтидогенеза с вертикальной температурной и метасоматической зональностью гидротермальных систем рифтогенных осадочных бассейнов. При таком подходе появляются минералы – индикаторы, в первую очередь, слоистые силикаты, позволяющие, с одной стороны, более точно оценить температуру преобразования вмещающих пород на различных этапах развития нефтегазоносных территорий, а с другой – определить саму природу региональной или локальной минерогенезиса. Поэтому выяснение парагенезисов и истории формирования глинистых минералов пропицитизированных (ломонтизированных) терригенных толщ скв. 2051 Северо-Хальмерпаютинской площади (Большехетская впадина), где локализованы газоконденсатные месторождения, представляет несомненный теоретический и практический интерес. Решение этих вопросов позволит совершенно по-новому взглянуть на природу вторичных коллекторов чехла и условия формирования залежей УВ в рифтовых седиментационных бассейнах. Этой проблеме и посвящена данная работа.

Изложенный в докладе материал позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Глинистые минералы и их парагенезисы являются чувствительными индикаторами многообразия процессов преобразования терригенных валанжинских пород Северо-Хальмерпаютинской площади горячими растворами. Последние формировали гидротермально-метасоматические коллекторы и осуществляли транспортировку УВ.

2. Количество находящихся в коллекторах смешанослойных хлорит-сметитовых (иллит-сметитовых) образований и соотношение в них разбухающих и неразбухающих пакетов может характеризовать историю формирования и качество (герметичность) ловушки, а также вероятность присутствия в ней УВ.

3. Корреляция зональности состава аутигенных хлоритов из коллекторов с фазовой зональностью находящихся в этих коллекторах нефтидов – нефтяные месторождения (Fe-хлорит; Fe-Mg-хлорит) → газоконденсатные месторождения (Mg-хлорит) – обусловлена зональным прогревом материнских толщ в процессе тектоногидротермальной активизации.

4. Формирование вторичных (пропицитовых) коллекторов чехла и их заполнение углеводородами происходило почти одновременно.

СМЕКТИТ-ГИДРОСЛЮДИСТЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНОГО ЦЕМЕНТА ПЕСЧАНИКОВ И ПРОДУКТИВНОСТЬ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ЗАЛЕЖЕЙ НЕОКОМА БОЛЬШЕХЕТСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

Сухарев А.И.

ООО «КогалымНИПИнефть» г. Когалым, e-mail – suharev@nipi.ws.lukoil.com

В процессе литологического описания шлама из скважин, пробуренных в границе Большехетской синеклизы, были выделены зоны развития вторичных глин в интервалах, где их присутствие не укладывается в катагенетическую зональность неокома мелового комплекса (глубина 2850 – 3200 м.). Выделяются глины из групп монтмориллонита (разбухающие), каолинита (неразбухающие), смектит-гидрослюдистые (распускающиеся). По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) пелитовой фракции в пробах зерна скважины Северо-Хальмерпаютинской-2051 на глубинах более 3490 м выделены диоктаэдрические иллит-смектитовые с 50% и, реже, хлорит-смектитовые смешаннослойные образования с 10-15% набухающих (смектитовых) пакетов. В единичных пробах отмечен диккит (Коробов, 2008). Используя метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с микрозондированием, в пробах зерна скважин Пякяхинской площади исследовались микродрузовые пластинчатые, чешуйчатые агрегаты, условно идентифицируемые как гидрослюды (РСА не проводился).

Форма в основном в виде микродрузовых образований разно ориентированных пластинчатых, чешуйчатых агрегатов, часто с изогнутыми поверхностями или пластин типа «дубовый лист», реже в виде группы компактных однонаправленных пластинчатых агрегатов с различной ориентировкой относительно друг друга (до 90°).

При идентичности кристаллографических форм выделяется контрастная вариация их химического состава. Наиболее характерные примеры химического состава (без учета воды) приведены в таблице 1. На фоне минералов с нормальным статистическим содержанием основных петрогенных окислов, выделяются Ti- и Fe-гидрослюды.

Таблица 1

№ п.п.	№ пробы	Содержание окислов, %								Кол-во анализов
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO + Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	
1	2007-25-2	62,57		16,42	14,40	2,95			3,63	6
2	2007-25-3	57,47	7,96	13,69	8,73	3,00	8,98		0,09	8
3	2015-85-1	61,45	8,36	18,37	5,61	1,68	0,12	0,18	4,25	9
4	2015-163-2	43,07		14,97	38,43	3,53				3
5	2003-44-2	53,95		13,55	30,73			0,88	0,89	7
6	2016-79-3	78,07		8,97	6,10	0,67			6,19	8
7	2000-24-2	88,29		11,09	0,63					6
8	2020-318-2	100,00								9
9	2003-44-1	74,93		20,39				4,68		3
10	2003-102-2	76,20		18,88				4,19		7

Особый интерес представляют псевдоморфозы кремнезема по чешуйчатым агрегатам, а также переходные формы к ним. Зафиксирован микропрожилок с микродрузовыми кристаллическими агрегатами вторичного альбита. В зальбандах данного прожилка по чешуйчатым агрегатам типа «дубовый лист» развивается натровая метасома (Бетехтин, 1950). По петрографическим данным вокруг обломочных терригенных зерен (в основном вокруг плагиоклазов) отмечается развитие альбитовых каемок. На основании этого, можно предположить, что и в данном случае имеет место образование

каемки вокруг чешуйчатых и пирамидальных кристаллов гидрослюды (?). Но, учитывая тот факт, что зонд растрового микроскопа в состоянии «пробить» относительно тонкую пластинку гидрослюды и тогда, если имеет место только альбитовая каемка, то должны были быть зафиксированы железо и магний. Коль эти элементы не зафиксированы, есть основание полагать, что имеет место альбитовая псевдоморфоза по чешуйчатым агрегатам гидрослюды. Отмечаются единичные пробы, где фиксируются Si-Ti- (50-57 и 34-41% соответственно) и Ca- (19-22%) метасомы. Данный вопрос требует дополнительных специальных исследований.

Зафиксирована последовательность минералообразования: на таблитчатых кристаллах вторичного альбита кристаллизуются чешуйчатые агрегаты высоко железистой гидрослюды. Последовательность кристаллизации вторичных минералов согласуется с последовательностью в стратификации хемогенных отложений верхнемелового комплекса компан-туронского времени. Над хемогенными кремнистыми и карбонатными отложениями в нелитифицированной толще нижнечасельской свиты Тазовского фациального района выделяются горизонты, обогащенные железом. На основании значений коэффициента $FeO+Fe_2O_3+MnO/TiO_2$ (по Страхову) и данных вакуумной декриптации (Труфанов, 2010), есть основание утверждать факт выхода термальных минерализованных источников на дно верхнемелового палеобассейна в компан-туронское время. Обогащение фосфором также косвенно указывает на связь глубинных процессов кремне-щелочного метасоматоза с формированием разреза нижнечасельской свиты.

Анализ результатов растровой электронной микроскопии в комплексе с данными литогеохимии пласта БУ₁₈ мегнионской свиты (валанжин) позволил выделить определенную закономерность: высокожелезистые и титанистые гидрослюды тяготеют к высоко аномальным зонам K₂O и Sr. Кремнистые метасомы – к низко аномальным.

Исследования керн Тюменской СГ-6 позволили выделить позднеальпийский этап тектоно-гидротермальной активизации в туронское время на основании Rb-Sr изохронного датирования метасоматитов по раннетриасовым базальтов, вскрытых в основании Большехетской синеклизы. Это дает основание утверждать о вторичной природе гидрослюды в отложениях неокома Северо-Тазовской впадины – структуры I порядка Большехетской синеклизы.

Сопоставляя результаты испытаний в скважинах с данными литогеохимии и термобарогеохимии, есть основание выделять вторичные коллектора и вторичные флюидоупоры. В формировании вторичных флюидоупоров главенствующее место занимают глинистые парагенезисы: смектит-гидрослюдистые и монтмориллонитовые. Данные образования имеют как латеральное, так и деструктивное положение в разрезе, оказывая серьезное влияние на гидродинамический режим в горнопородном массиве. Участки продуктивных пластов, где широко развиты кремнистые метасомы, характеризуются повышенными дебитами углеводородов, в отличие от участков, где развиты высокожелезистые гидрослюды. В этом и заключается практический смысл комплексного изучения гидрослюдистых парагенезисов.

НАНО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ КОЛЛЕКТОРА УГЛЕВОДОРОДОВ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ СРЕДНЕОБСКОЙ ГРУППЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Бружес Л.Н.^{1*}, Изотов В.Г.², Ситдикова Л.М.², Садрлиманов А.Р.²

1 - ООО «КогалымНИПИнефть», г. Когалым, 2 - Казанский (Приволжский) федеральный университет * bruzhesln@nipi.ws.lukoil.com

В последние годы на территории Западной Сибири наблюдается устойчивая тенденция к снижению добычи нефти, ухудшается структура извлекаемых запасов. В этих условиях большое значение приобретает проблема нефтегазоносности глубоких горизонтов, в том числе и юрских. Юрский нефтегазоносный комплекс в настоящее время является главным и наиболее сложным объектом поисково-разведочных работ и разработки. Недостаточно изучены литологические и коллекторские свойства пород юры. Прогнозирование пород-коллекторов и выявление перспективных зон нефтегазонакопления невозможны без изучения условий их формирования и литологических закономерностей строения. Учет литологических особенностей пород-коллекторов юрских залежей важен также при научном обосновании методов их эффективной разработки. Как свидетельствуют результаты исследования пород-коллекторов верхнеюрского нефтеносного комплекса Тевлинско-Русскинского, Кечимовского и Равенского месторождений, основная часть их цементной массы представлена тонкодисперсной глинистой составляющей, изучение и определение минерального состава которой выполнено методами рентгено-дифрактометрического анализа.

Данные по определению количественных соотношений глинистых минералов по разрезу более 60 изученных скважин, в т. ч. по Тевлинско-Русскинскому (45 скв.), Кечимовскому (9 скв.) и Равенскому (4 скв.) месторождениям, позволили установить, что в состав тонкодисперсной составляющей пород-коллекторов верхнеюрского нефтеносного комплекса входят: хлорит, каолинит, гидрослюда (иллит) и смешанослойные минералы типа иллит-сметтит с различным соотношением иллитовых и смектитовых пакетов. Были выделены парагенетические ассоциации глинистых минералов: каолининовая, гидрослюдистая, гидрослюдисто-каолининовая, каолинит-гидрослюдистая, хлорит-гидрослюдисто-каолининовая, хлорит-гидрослюдистая, хлорит-каолининовая, гидрослюдисто-хлоритовая, каолинит-хлоритовая, хлоритовая. Отложения верхнеюрского нефтеносного комплекса Тевлинско-Русскинского, Кечимовского и Равенского месторождений Среднеобской группы, характеризуется преобладающим развитием ведущих ассоциаций глинистых минералов: каолининовой, гидрослюдисто-каолининовой, хлорит-гидрослюдисто-каолининовой, хлорит-гидрослюдистой, хлорит-каолининовой. Несколько меньшее развитие имеют каолинит-гидрослюдистая и хлорит - каолинит-гидрослюдистая.

Были установлены характерные закономерности в изменениях соотношений глинистых минералов в разрезе верхнеюрского горизонта. Они связаны в основном с изменением главной глинистой компоненты: тонкодисперсной фазы коллектора – каолинита, при переходе к более глубоким горизонтам. Увеличение доли каолинита связано с литолого-фациальными условиями формирования отложений верхнеюрского горизонта и последующих диагенетических преобразований. Изучение глинистого вещества, определение количественных соотношений ведущих глинистых минералов и установление типичных ассоциаций глинистых минералов позволило не только обобщить полученные материалы, но и выделить на исследованной территории зоны с характерными ассоциациями. На исследованной территории Тевлинско-Русскинского месторождения выделяются: Юго-Западная, Юго-Восточная, Западная (центральная), Северо-Западная (глубоководная), Восточная и Северо-Западная зоны (умеренного шельфа).

В пределах Тевлинско-Русскинского месторождения наблюдается существенная эволюция минеральных соотношений глинистой составляющей цементной массы, что отражено на изученных профилях по опорным скважинам. Так в пределах юго-западной и юго-восточной части месторождения при преимущественном развитии гидрослюдисто-каолининовой парагенетической ассоциации, встречаются единичные прослои, когда глинистая составляющая представлена практически чистым каолинитом и каолинит-гидрослюдисто-хлоритовой ассоциацией. В пределах центральной западной

зоны барового мелководья наряду с ведущей для месторождения каолинит-гидрослюдистой ассоциацией, наблюдается достаточно широкое развитие хлорит-гидрослюдисто-каолинитовой ассоциации. В пределах восточной площади Тевлинско-Русскинского месторождения снова наблюдается преобладание гидрослюдисто-каолинитовой ассоциации с единичными участками развития хлорит-гидрослюдисто-каолинитовой и хлорит-каолинитовой ассоциаций. На территории северного участка месторождения отмечается развитие гидрослюдисто-каолинитовой и каолинит-гидрослюдистой ассоциаций глинистых минералов. В крайней северной части Тевлинско-Русскинского месторождения, вскрытой, получила развитие только хлорит-гидрослюдисто-каолинитовая ассоциация.

Проведенный анализ развития минеральных ассоциаций т.д. составляющей цемента песчаников горизонта Ю1 на Тевлинско-Русскинском месторождении свидетельствует о его высокой неоднородности в зоне развития барового мелководья, несмотря на внешнее литологическое однообразие строения песчаных тел. Это делает вполне обоснованным проведенное выделение площадей в пределах месторождения, характеризующихся развитием определенных типов ассоциаций т.д. минералов фаз цемента, что, в свою очередь, характеризует специфичную для каждого участка динамику седиментационного режима месторождения. Выделенные ассоциации глинистых минералов формируют специфические особенности пустотно-порового пространства коллекторов. Особенности строения и детали морфологии пустотного пространства определяются следующими литолого-геохимическими факторами: характер упаковки минералов обломочно-песчаной фракции, морфологические особенности минералов, особенности взаимоотношения обломочных минералов, минералов цементной массы и пустотно-порового пространства. По данным исследований верхнеюрские пласты Среднеобской группы месторождений были отнесены к группе мезо-, нанопористых сред.

ЭВОЛЮЦИЯ ГЛИНИСТЫХ ФЛЮИДОУПОРОВ БИТУМНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПЛАСТ

Изотов П.В.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, pavelgeo333@mail.ru

Месторождения природных битумов (ПБ) являются важным объектом получения высококачественного и разнообразного углеводородного сырья. Строение этих месторождений во многом аналогично строению традиционных нефтяных месторождений, однако их разработка требует использования активных методов воздействия на пласт, из которых наиболее эффективным является метод теплового (паротеплового) воздействия.

Однако использование тепловых методов существенно ограничивается условиями стабильности важнейшего элемента битумной залежи – флюидоупора.

Нами проводилось исследование стабильности флюидоупоров битумных залежей Черемшано-Ямашинской структурной зоны, локализованных в подошве отложений казанского яруса и представленной толщей, так называемых лингуловых глин. Эти отложения представлены глинисто-мергелистой толщей, имеющей по данным рентгено-дифракционных и химических исследований сложный минеральный состав, представленный варьирующимся соотношением следующих минералов: смешанно-слоистый комплекс гидрослюда-сметтит, гидрослюда, хлорит. По разрезу этой флюидоупорной толщи отмечается её ритмическое изменение, однако, общее соотношение минеральных фаз сохраняется.

С целью определения стабильности этого флюидоупора при термических воздействиях на пласт, проводился дифференциально-термический анализ (ДТА) в интервале температур от 20° до 950°С. Согласно данным ДТА в исследованных образцах флюидоупоров до температур 930-940°С наблюдается ряд термических эффектов, связанных с потерей в первую очередь молекул межслоевой воды гидрослюдисто-сметтитовой компоненты в интервале 110-250°С. Затем происходит потеря гидроксильных групп тетраэдрических и октаэдрических слоев кристаллической решетки. При этом наиболее активные потери осуществляются в интервале температур 650-750°С. В этом температурном интервале по данным рентгеновского анализа происходит окончательная деградация гидрослюдистой фазы с переходом её в устойчивую слюдистую фазу с появлением большого количества тонкодисперсного кварца. Таким образом, происходит структурная перестройка всех перечисленных глинистых компонентов флюидоупорного горизонта, последний практически полностью теряет пластичные свойства, что сопровождается его разрушением и прорывом теплоносителя, что приводит к негативным экологическим последствиям.

Таким образом, оптимальная температура прогрева флюидоупорного горизонта при термических методах разработки битумных месторождений не должна превышать 250°С, что сохраняет его сплошность. В частности именно при таком температурном режиме воздействия на флюидоупор происходит разработка известных месторождений природных битумов в провинции Альберта (Канада).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯМР ПРИ ОЦЕНКЕ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРАТАЦИИ НАБУХАЮЩИХ МИНЕРАЛОВ ГЛИН ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛАСТОВ КОЛЛЕКТОРОВ

Топорков В.Г., Денисенко А.С.* , Рахманин М.Ю.

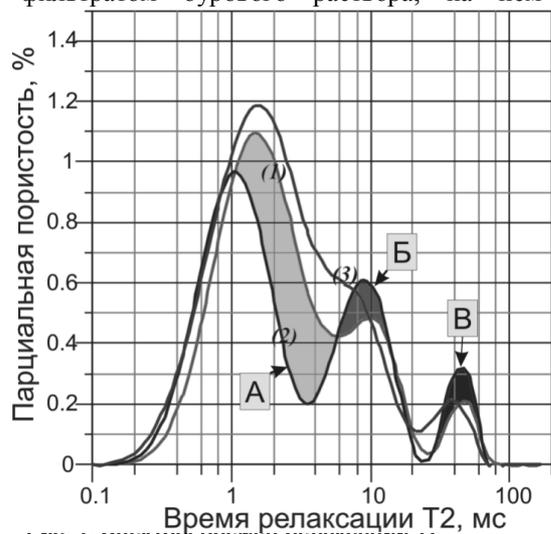
ООО «Арктик-ГЕРС», Тверь, * denalex@arctic-gers.ru

При первоначальном вскрытии продуктивных пластов низкоминерализованными буровыми растворами часто происходит резкое снижение проницаемости. Представленная работа касается изучения процессов дегидратации набухающих минералов глин, и как следствие, возможного восстановления проницаемости призабойной зоны заглинизированных коллекторов.

Исследования проведены на коллекции образцов граувакковых песчаников нижнего триаса. В составе глинистого цемента доля набухающих глинистых минералов (сметит+монтмориллонит) в отдельных пластах доходит до 75%. Ранее проведенные эксперименты по исследованию влияния минерализации пластовых вод и фильтрата бурового раствора на проницаемость породы показали, что с уменьшением минерализации раствора происходит затухание фильтрации вплоть до ее полного прекращения. Механизм такого воздействия объясняется наличием в составе цемента породы коллектора набухающих минералов глин группы смектита. Обобщенная формула минералов этой группы $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot n H_2O$. В межслоевых позициях этих минералов находятся молекулы воды слабо адсорбированные заряженными поверхностями, а также часто удерживаемые обменными катионами в качестве гидратационной воды. Поэтому единичные слои могут быть разобщены друг от друга водой и другими полярными жидкостями.

Повышение концентрации обменных катионов приводит к дегидратации глин, т.е. удалению молекул воды из межплоскостных позиций. Считается, что наиболее активным обменным катионом выступает катион натрия. В результате дегидратации существенно меняются геометрические размеры набухающих минералов, что должно приводить к увеличению сечения фильтрационных каналов и, соответственно, к увеличению проницаемости породы.

Для установления количественных критериев и оценки вышеописанных процессов были проведены исследования дегидратации глинистых минералов катионами натрия на реальных образцах песчаника чаркобожской свиты Песчаноозерского месторождения. Сухой образец был насыщен фильтратом бурового раствора, на нем проведена съемка релаксационных характеристик с использованием ядерно-магнитного релаксометра «CoreSpec 1000».



Песчаноозерское месторождение, триас, чаркобожская свита. (1 – Насыщенные пресным фильтратом бурового раствора (8 часов); 2 – насыщенные 4N раствором NaCl; 3 – замена раствора NaCl на пресный фильтрат бурового раствора (1080 часов); А – уменьшение доли связанной воды за счет дегидратации монтмориллонита на 31%; Б – увеличение доли межзерновой связанной воды; В – увеличение эффективной пористости на 61%)

После этого раствор, путем фильтрации, был замещен на 4-х нормальный раствор (4N) NaCl и вновь были сняты релаксационные характеристики. По снятым кривым были рассчитаны данные распределения воды, связанной с общей пористостью, с глинистыми минералами, остаточной водонасыщенностью и свободной водой, соответственно $K_{П\text{ общ}}$, $K_{П\text{ глины}}$, $K_{П\text{ связ. воды}}$, $K_{П\text{эфф}}$.

На рисунке 1 приведены результаты обработки релаксационных кривых: (1) – для фильтрата бурового раствора, (2) – для 4N раствора NaCl. Как видно из приведенных данных, замена фильтрата на высокоминерализованный раствор привела к существенному изменению распределения воды, связанной в первую очередь с дегидратацией набухающих глин. Учитывая, что процесс дегидратации не мгновенен, любые процессы, связанные с диффузией, как правило, довольно продолжительны, образец был помещен обратно в фильтрат бурового раствора на 720 часов. За счет диффузии 4N раствор NaCl был замещен на фильтрат бурового раствора. На рисунке 1 приведена кривая парциального вклада после фильтрации в течение 720

часов, т.е. в момент полной дегидратации. Сопоставляя полученные данные на рисунке 1, можно сделать следующие выводы: за счет дегидратации глин катионами натрия, происходит существенное увеличение эффективной пористости в данном конкретном случае на 61 %, что должно приводить к улучшению фильтрационных характеристик пласта.

Проведенные экспериментальные исследования на коллекции образцов, отобранных из пластов коллекторов, полностью подтвердили результаты исследований по дегидратации глин цемента породы. На рисунке 2 приведена последовательность этапов проведения экспериментов по оценке фильтрационной характеристики коллектора при моделировании первоначального вскрытия пласта: – воздействие фильтрата бурового раствора на проницаемость – дегидратация глин – восстановление фильтрационных характеристик пласта.

Было проведено 4 экспериментальных прокачки с полным циклом исследований на образцах с Образец 40085. Песчаноозерское месторождение, скв. № 544. Глубина 1507.0 м, Кп = 26.19%, Кпр = 75.8 мД, Sm + Mnt = 5.4%.

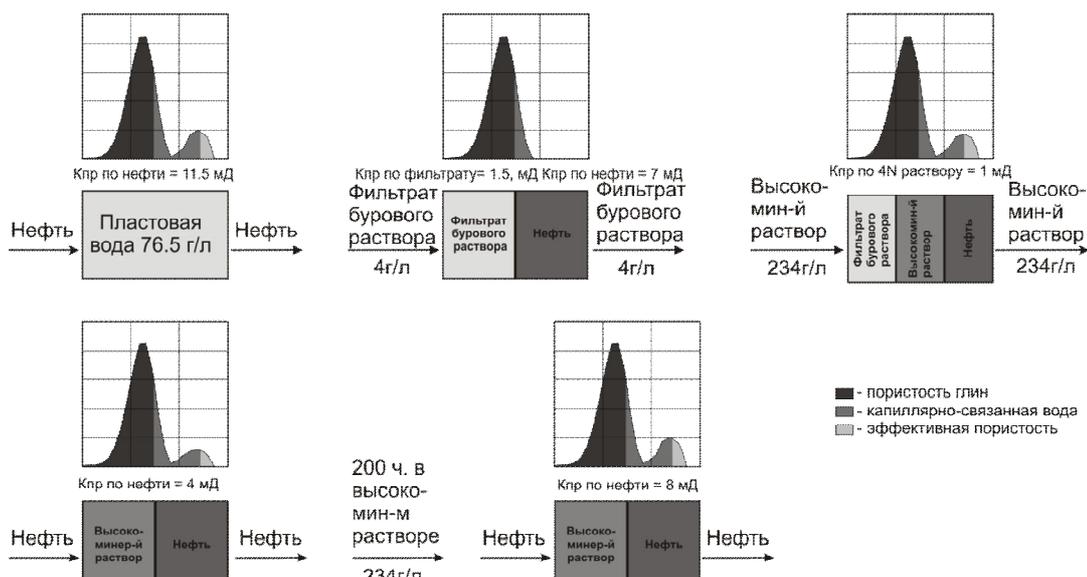


Рис. 2. Результаты эксперимента по воздействию высокоминерализованного раствора NaCl на проницаемость пласта по нефти

проницаемостью по нефти от 1 до 22 мД. По всем образцам, через которые фильтровался 4-х нормальный раствор NaCl, получены положительные результаты.

Первоначальная проницаемость по нефти образца № 40085, составляла около 11.5 мД. После введения в образец модели фильтрата бурового раствора (с минерализацией 4 г/л), проницаемость образца по этой жидкости составила приблизительно 1 мД. Последующая замена раствора на нефть показала, что проницаемость образца по нефти снизилась до 7 мД. После нефти в образец был введен 4-х нормальный раствор NaCl. При кратковременной фильтрации этого раствора проницаемость образца несколько снизилась: - по раствору - 0.758 мД и по нефти - 4 мД. Поднять проницаемость по нефти удалось после выдержки образца в течение 8 суток (~ 200 часов) в 4-х нормальном растворе NaCl. За счет дегидратации глин проницаемость образца по нефти восстановилась практически до первоначальной величины - до 8 мД.

Фильтрация через образцы высокоминерализованного (4-х нормального) раствора KCl результата практически не дала. Длительная (~ 200 часов) выдержка образца в 4-х нормальном растворе KCl привела лишь к слабому восстановлению проницаемости.

На всех этапах исследования динамика процессов набухания и дегидратации глинистых материалов фиксировалась с помощью ЯМР релаксометра. На рисунке 2 приведены парциальные спектры времен релаксации, где четко видно, как менялась эффективная пористость на разных этапах проведения тестов на проницаемость. По результатам исследований можно сделать выводы о возможности воздействия катионов натрия на процесс дегидратации в глинистом цементе породы и, как следствие, на способность восстанавливать первоначальные фильтрационные характеристики пластов.

К ПРОБЛЕМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОРОДОВ В ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ

Косачев И.П.^{1*}, Изотов В.Г.², Ситдикова Л.М.², Изотов П.В.², Магдеев И.М.¹

1– Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань, 2 - Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, * kosachev@iorg.ru

Одним из эффективных путей синтеза разнообразных органических соединений является катализ, в роли инициатора которого могут выступать вещества различной природы. Но наиболее доступными и распространенными из них являются глинистые минералы, составляющие более 60% осадочных пород земной коры. Однако достижения геологии последних лет убедительно показали, что и в кристаллическом фундаменте земной толщ могут встречаться ассоциации глинистых минералов. Это установлено на основе изучения материалов kernового бурения глубоких горизонтов, которые были получены в результате успешной реализации в Республике Татарстан Программы глубокого бурения. В теле фундамента были выявлены зоны деструкций, представленные сложным комплексом катаклазированных горных пород несущих существенный объем глинистых минералов. Мощности таких зон достигают 600-800м, а залегают они в пределах Татарстана на глубинах 5-8км.

Изучение типоморфных особенностей этих зон деструкций (Ситдикова, 2005), позволило разделить их на 2 типа: компрессионные зоны и декомпрессионные зоны. Эти зоны отличаются по качественному и количественному разнообразию стрессовых и антистрессовых минералов, обладающих различным соотношением внешней и внутренней энергий. Для зон компрессии характерным является преобладание внутренней энергии над внешней, а для зон декомпрессии – наоборот. Изучение глинистых минералов зон декомпрессии с помощью электронной микроскопии показало, что они представляет собой сложные структуры нанотрубчатых и фуллереноподобных форм, симметрия которых описывается понятиями обобщенной кристаллографической симметрии. Одной из возможных причин появления таких структур могут быть специфические термобарические условия их генезиса, приводящие к частичному удалению молекул воды и возникновению деформированных структур. Следует отметить, что такие деформированные структуры обладают повышенной плотностью, не скомпенсированной поверхностной энергией, способной значительно усилить их каталитические свойства.

Проявлением таких свойств может служить наличие в зонах декомпрессии фундамента органических веществ поликонденсационной природы. Известно, что появление подобных соединений на больших глубинах связано с миграционными процессами. Однако их сложная структура свидетельствует о том, что такие вещества малоподвижны и, вероятно, являются продуктами преобразования других соединений, обладающих большей миграционной способностью в плотных породах фундамента. В качестве такого исходного вещества наиболее подходящим является метан, являющийся основным компонентом глубинных флюидов. Молекулы метана имеют небольшой размер и обладают достаточной химической инертностью, позволяющей не вступать во взаимодействие с окружающими их соединениями как органического, так и неорганического природы в сложных термобарических условиях земных глубин.

Для проверки этого предположения нами было проведено исследование возможности каталитического преобразования метана в глинистых минеральных комплексах зон деструкций с использованием металлического автоклава. Результаты исследований показали, что в ходе эксперимента образуется новая углеводородная газовая фаза с выходом не менее 1% при одновременном снижении содержания метана. Изучение ее состава методами хроматографии и качественными реакциями показало присутствие углеводородов состава C2-C3, а именно, этана в количестве до 70%, этилена 15%, пропана – 10 %, пропилена менее 5%. Следует отметить, что на протяжении всех экспериментов состав газовой фазы и соотношение компонентов не менялось. Известно, что количество воды может значительно повлиять на выход продуктов в рассматриваемом нами процессе типа парового риформинга. Однако эксперименты, проведенные с повышенным содержанием воды, однозначного результата не показали. В газовой фазе также были зафиксированы также водород, окись и двуокись углерода, содержание которых колебалось вокруг определенного среднего значения.

Изучение продуктов экстракции глинистых минеральных комплексов, выделенных с помощью смеси растворителей из хлороформа, спирта и бензола, проводилось методом высокоэффективной жидкостной хроматографии ВЭЖХ. Выход жидкофазных продуктов не превысил 1 % при длительности эксперимента 100 часов, хотя конверсия метана составила более 50%. В составе экстрактов методом внутренних стандартов достоверно идентифицировано из 32 зафиксированных пиков 8, относящихся к полициклическим углеводородам. Количество каждого из них составляло в среднем 10^{-5} %, а общее количество не более 10^{-3} %. Следует отметить, что в породах фундамента Южно-Татарского свода такие соединения были также обнаружены.

Принимая во внимания все идентифицированные продукты синтеза, нами предложена схема образования углеводородов нефтяного ряда, включающая на первой стадии взаимодействие метана с водой по схеме парового риформинга, а затем преобразование полученного синтез-газа по реакции Фишера-Тропша.

Согласно проведенному эксперименту общий выход полученных углеводородов не превышает 1%, что хорошо вписывается в теорию процесса парового риформинга, однако столь значительную конверсию молекул метана – более 50% трудно объяснить в ее рамках, так как этот процесс начинается при 450°C , а в изученных экспериментах температура не превышала 300°C . Вероятно, что объяснением этого может быть использование в качестве катализатора глинистых минералов с деформированной структурой. Небольшие по размеру молекулы метана проникают в искривленное межслоевое пространство глин, поверхность которых способствует разрыхлению связи С-Н в молекуле метана, благодаря чему снижается температура его активации до 300°C , т.е. межслоевые пространства глин могут выступать в роли твердофазных нанореакторов. Косвенным доказательством этого может быть рост конверсии метана с увеличением количества вводимого глинистого минерала.

Таким образом, в результате экспериментов показано, что природные глинистые минеральные комплексы в моделируемых условиях зон деструкций кристаллического фундамента обладают специфическими кристаллохимическими особенностями, позволяющие им выполнять роль природных катализаторов конверсии метана в сложные углеводороды нефтяного ряда, которые в дальнейшем могут мигрировать в более высокие горизонты земной коры с образованием промышленных скоплений. Именно межслоевые промежутки в структуре деформированных глинистых минералов могут выступать в роли природных твердофазных нанореакторов, содействующих снижению температуры активации молекул метана ниже 300°C .

Ситдикова Л.М. Зоны деструкций кристаллического фундамента Татарского свода. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 2005. 148 с.

ТИПИЗАЦИЯ КОЛЛЕКТОРОВ ЮРСКОГО НЕФТЕНОСНОГО КОМПЛЕКСА ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НГП ПО ВЕЩЕСТВЕННОМУ СОСТАВУ И СТРУКТУРЕ ГЛИНИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ситдикова Л.М.*, Изотов В.Г., Талипов И.Ф.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, sitdikova8432@mail.ru

Проведенные исследования литологических особенностей пород-коллекторов месторождений северных регионов Западно-Сибирской провинции свидетельствуют, что по своим признакам эти коллекторы углеводородов относятся к классу высокоглинистых, при этом глинистая составляющая, учитывая базальный и базально-поровый тип цементации обломочной массы, по объемным соотношениям достигает 40-50 и более процентов от общего объема породы. Использование растровой электронной микроскопии в комплексе с рентгеноструктурным анализом позволяет изучить особенности структуры цементной массы, охарактеризовать особенности ее локализации в межзерновом пространстве породы и охарактеризовать пустотное пространство, определяющее особенности локализации, пути миграции флюидной составляющей коллектора.

Глинисто-карбонатная масса породы является крайне неоднородной, характеризуется пористой упаковкой с размером пор до 10-20 мкм и различными вариациями упаковки глинистых частиц. Можно выделить относительно плотные упорядоченные пластинчато-чешуйчатые формы глинистых агрегатов, войлокообразные формы, характеризующие иллиты. Широким развитием пользуются разупорядоченные чешуйчатые формы. В ряде случаев формирование пустотного пространства сопровождается коррозией обломочных зерен с возникновением структур точечного выщелачивания обломочных зерен.

Глинистая масса пород-коллекторов в зависимости от характера упаковки частиц характеризуется повышенной капиллярной пористостью, достигающей до 50% (цементной массы), что и объясняет высокие значения общей суммарной пористости пород продуктивных горизонтов месторождений севера Западно-Сибирской провинции.

Поскольку глинисто-карбонатная цементно-поровая масса (активная составляющая коллектора) является главным фактором, определяющим фильтрационные процессы, в его структуре нами было проведено более детальное изучение структурных форм этой составляющей. Были выделены следующие типы цементно-поровой массы изученных коллекторов по степени упаковки тонкодисперсных минералов: беспорядочно-пластинчатая, частично упорядоченная, квазиупорядоченно-волнисто-слоистая, агрегатно-разупорядоченная.

Беспорядочно-пластинчатая упаковка цементно-поровой массы характерна для меловых отложений и характеризует основные продуктивные горизонты, основную массу составляют гидрослюдисто-хлоритовые ассоциации глинистых минералов. Характерной особенностью такой массы является исключительно высокая открытая пористость, достигающая 50-60% по микроскопической оценке. Беспорядочное распределение глинистых частиц обуславливает изотропное распределение фильтрационно-емкостных характеристик пласта в пространстве. В ряде случаев беспорядочное распределение глинистых частиц формирует и полуоткрытые поровые каналы. Размер пор сильно меняется, составляя в среднем 1,5-3 мкм.

Частично упорядоченная пластинчатая упаковка глинистых частиц характеризует межзерновое пространство с активной миграцией флюидов. При этом частичная ориентация глинистых частиц (пластин), связана с особенностями ростовой перекристаллизации обломочных минералов – псевдодрузовидные структуры.

Кварзиупорядоченно-волнисто-слоистая упаковка пакетов глинистых минералов в основном типична для горизонтов с развитием гидрослюды, к которым обычно относятся высокоглинистые песчаники – песчанистые алевролиты, характерные больше для продуктивных горизонтов мелового комплекса. Эти породы отличаются горизонтально волнистым расположением глинистых частиц –

«лепестков», которые самодеформируются в результате некомпенсированных кристаллофизических напряжений, характерных для глинистых минералов с соотношением тетраэдрических и октаэдрических слоев 2:1.

Наличие частичной или квазиориентации несколько понижает величину пористости цементной массы коллекторов по данным микроскопических определений до 40%, при этом возникает четкая анизотропия пустотного пространства развитого преимущественно в направлении волнистой слоистости. Активная миграция пластовых флюидов возможна так же в таких образованиях по полостям неравномерного расслоения глинистых агрегатов, при этом возникают связанные капиллярные поровые каналы с размером до 2-3 мкм.

Характерной особенностью глинистых коллекторов с капиллярными формами миграции флюидов является наличие в капиллярных каналах специфических образований, затрудняющих фильтрационные процессы, и связаны с жизнедеятельностью пластовых бактерий. Это в первую очередь тонкодисперсные и фрамбоидальные выделения пирита, а также кварца и апатита. Обычно эти выделения сложены агрегатами мелких кристаллов – для кварца – бипирамидки, для пирита октаэдрические и пентагон-додекаэдрические кристаллы. В ряде случаев встречаются каналы с беспорядочно рассеянными кристаллами пирита размером 0,5-1 мкм. В большинстве случаев микрокристаллы пирита группируются в специфическое выделение – фрамбоиды («малиноподобные сростки»), формирование которых связано с пластовыми анаэробными сульфатредуцирующими бактериями. Развитие таких кристаллических форм пирита с одной стороны затрудняет миграцию флюидов, с другой стороны способствует устранению соединений серы из пластовых флюидов, что повышает качество сырья.

Существенно иными структурами упаковки глинистых минералов характеризуется юрский нефтеносный комплекс. В его составе преобладает каолинистая составляющая, формирующая псевдогексагональные призмы, различной степени компетентности. В зависимости от химизма и характера насыщения флюидом эти призмочки могут расширяться (разбухать) и перекрывать фильтрацию в поровых каналах. Структура таких «раздутых» призмочек отчетливо видна на электронных снимках. Совместно с каолинитом в отдельных случаях присутствует и комплекс гидрослюдистых минералов, иллита, создающих пластинчато-войлочную структуру с различными механизмами реакции на эксплуатационное воздействие на пласт.

Таким образом, проведенные исследования глинистых коллекторов северных регионов Западно-Сибирской провинции позволяют утверждать о наличии в них специфических структур глинистой цементной массы, что обуславливает специфику миграции углеводородных флюидов с учетом капиллярных взаимодействий, а также и менее сложный состав УВ-фаз.

РЕГУЛИРОВАНИЕ НАНОЯВЛЕНИЙ В ГЛИНАХ КАК ОСНОВА ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ

Хавкин А.Я.

Институт проблем нефти и газа (ИПНГ РАН), Москва, aykhavkin@yandex.ru

В большинстве пробуренных в России скважин использовались технологические жидкости на глинистой (бентонитовой) основе. В результате чего в призабойных зонах скважин находится значительное количество бентонитов, наиболее активных глинистых минералов. В разрабатываемых низкопроницаемых пластах глинистые минералы находятся в большом количестве в теле пласта. Значительное число нефтяных месторождений, имеющих хорошо проницаемый коллектор, также содержат глинистые минералы в виде глинистого цемента породы-коллектора (Хавкин, 1998; 2000)

В настоящее время опубликованы результаты экспериментальных и расчетных оценок изменения проницаемости пористых сред как за счет чисто механического движения частиц в капиллярах коллекторов, так и за счет набухания глин при отличии ионного состава нагнетаемой в пласт воды от пластовой (Хавкин, 1998; 2000; Bernard J.J. 1968, Sloat, 1990; Хавкин, 2010, Хавкин и др., 2006).

Исследования зависимостей изменения относительной проницаемости от объема прокачки воды при однофазной фильтрации и обработке моделей двумя типами глиностабилизаторов было проведено после закачки воды, менее минерализованной чем начальная пластовая и последующим снижением проницаемости, и перед закачкой менее минерализованной воды (Хавкин и др., 2006).

Возможность восстановления проницаемости за счет применения глиностабилизаторов после уменьшения проницаемости из-за закачки менее минерализованной воды исследовалось следующим образом. После прокачки воды минерализации 40 г/л (C_0), закачивалась вода минерализации 10 г/л ($0,25 C_0$), затем модель обрабатывалась глиностабилизатором, и затем опять проводилась прокачка воды минерализации 10 г/л. Из экспериментов следует, что при снижении минерализации воды с 40 г/л до 10 г/л проницаемость моделей снизилась в 1,5-2 раза (Хавкин и др., 2006). Обработка глиностабилизатором П1 при падении начальной проницаемости с $0,033 \text{ мкм}^2$ до $0,017 \text{ мкм}^2$ увеличивает ее до $0,028 \text{ мкм}^2$ (т.е. на 85%), а глиностабилизатор П2 при падении начальной проницаемости с $0,057 \text{ мкм}^2$ до $0,039 \text{ мкм}^2$ восстанавливает проницаемость практически до первоначальной.

Обработка глиностабилизаторами в виде профилактических мер приводит к значительному увеличению проницаемости (на 80-90%) даже при последующем уменьшении минерализации воды. Последующее уменьшение минерализации оставляет проницаемость выше первоначальной (Хавкин и др., 2006).

Опытно-промысловые испытания технологии глиностабилизации были проведены в НГДУ «Азнакаевскнефть». Для обработки скважин глиностабилизирующими реагентами было выбрано 7 нагнетательных скважин, приемистость которых была снижена по сравнению с исходными показателями или по сравнению с параметрами работы скважины с аналогичными геологическими характеристиками. В ходе проведенных испытаний успешность работ составила 85%, а увеличение коэффициента приемистости – от 7% до 48%, при среднем значении 26,8% (Хусаинов и др., 2001).

Достижимая нефтеотдача существенно зависит от коэффициента глинистости коллектора: при увеличении глинистости коллектора с 2,5% до 5,5% значение нефтеотдачи при тех же условиях уменьшается с 60% до 20% (Ахметов и др., 2001).

Поэтому уменьшение влияния глин на проницаемость пластов приведет к росту нефтеотдачи. На основе проведенных промысловых работ, в которых была опробована промысловая эффективность реагентов-глиностабилизаторов, была исследована возможность повышения нефтеотдачи за счет использования глиностабилизаторов как закачиваемых в пласт реагентов (Хавкин и др., 2006). Применение глиностабилизаторов значительно (на 10-15 пунктов) увеличивало коэффициент вытеснения нефти, что приведет к росту нефтеотдачи на 8-10% и более (Хавкин, 2010).

Значимость регулирования свойств глин в призабойной зоне (Хавкин, 1998) подтвердило также проведение глубокопроникающей перфорации в сочетании с разглинизацией образовавшихся каналов притока нефти. Применение повторной перфорации в сочетании с разглинизацией привело к увеличению дебитов почти на треть относительно увеличения дебитов при применении повторной перфорации без разглинизации (Капырин и др., 2001).

Для определения нефтеотдачи в глинодержащих коллекторах следует уточнить значение коэффициента вытеснения нефти. Замерив по геофизике связанную водонасыщенность $S_{св}$ и предельное водосодержание пористой среды W^0 в пласте, замерив в лаборатории отношение плотностей воды в поровом пространстве к плотности воды в адсорбированном состоянии ρ^* и значение количества адсорбированной воды ω по керну, можно вычислить $K_{выт}$ с учетом поведения глин и свойств связанной воды (Хавкин, 2010). Следовательно, для точных вычислений коэффициента вытеснения нефти необходимо при лабораторных определениях коэффициента вытеснения нефти изучать изменения предельной S^0 и связанной $S_{св}$ водонасыщенностей при изменениях структуры глинодержащей пористой среды.

- Ахметов Н.З., Хусаинов В.М., Салихов И.М. и др. Исследования влияния глинистости коллектора на нефтеотдачу / Нефтяное хозяйство, 2001, № 8, с.41-43.
- Капырин Ю.В., Храпова Е.И., Кашицын А.В. Использование комплексной технологии вторичного вскрытия пласта для повышения дебита скважин // Нефтяное хозяйство, 2001, № 6, с. 58-60.
- Хавкин А.Я. Влияние минерализации закачиваемой воды на показатели разработки низкопроницаемых пластов // Учебн. пособие ГАНГ им. И.М. Губкина, М., Нефть и газ, 1998, 127с.
- Хавкин А.Я. Гидродинамические основы разработки залежей нефти с низкопроницаемыми коллекторами // М., МО МАНПО, 2000, 525с.
- Хавкин А.Я. Наноявления и нанотехнологии в добыче нефти и газа / под ред. член-корр. РАН Г.К.Сафаралиева М., ИИКИ, 2010, 692с.
- Хавкин А.Я. Особенности вычисления коэффициента вытеснения нефти в глинодержащих коллекторах // Естественные и технические науки, 2010, № 1, с.194-198.
- Хавкин А.Я., Табакаева Л.С., Сорокин А.В. Влияние pH закачиваемой воды на особенности применения глиностабилизаторов // Естественные и технические науки, 2003, № 6, с.117-125.
- Хусаинов В.М., Хавкин А.Я., Петраков А.М., Сорокин А.В., Табакаева Л.С. Применение технологии глиностабилизации в НГДУ Азнакаевнефть. / Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов – теория и практика их применения. Тезисы докладов научно-практической конференции VIII Международной выставки «Нефть, газ, нефтехимия – 2001», Казань, 2001, с.73-74.
- Bernard J.J. Effect of floodwater salinity on recovery oil from cores containing clays. Prod. Monthly, 1968, June, p. 2-5.
- Sloat B.F. Field test results with alkaline-potassium solution to permanently stabilize clays and lower residual oil saturations. 1990. SPE 17537.

ФЛЮИДОГЕНЕРАЦИОННАЯ ОЦЕНКА ГЛИН ЧОКРАКСКОГО РАЗРЕЗА ЗАПАДНО-КУБАНСКОГО ПРОГИБА

Бондаренко Н.А. *, Дембицкий С.И., Шнурман Г.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар, nik_bond@mail.ru

Флюидогенерационная оценка глинистой части разреза чокракского регионаруса базируется на анализе петрофизических параметров, петрографическом изучении шлифов, определениях химического состава глин, материалах детальных исследований различных фракций в иммерсионных препаратах, а также рентгеноструктурного анализа. Изучены глины в интервале глубин 2700 – 3150 м с нескольких площадей северного борта Западно-Кубанского прогиба. Пористость глин изменяется от 17 до 26% и составляет в среднем 22-24%. Минералогическая плотность большинства образцов глин составляет 2,75-2,80 г/см³ и существенно выше плотности кварца (2,65 г/см³), что обусловлено высокой минералогической плотностью глинистых минералов (2,85-3,00 г/см³). Отдельные образцы характеризуются пониженной минералогической плотностью (2,68-2,72 г/см³). Низкие минералогические плотности отдельных образцов глин обусловлены повышенным содержанием в них органических остатков. Обменная адсорбционная способность глин в разрезе изменяется от 14 до 20 мг-экв на 100 г породы, что отвечает пределам, характерным для гидрослюдов. Породообразующие минералы глин чокрака были сформированы на разных стадиях литогенеза: седиментогенеза, диагенеза и начального (частично позднего) катагенеза. Литификация первично осадочного вещества имела стадийный характер, сопровождалась глубокими изменениями исходного материала пород с выделением определенного количества газо-жидких углеводородов (УВ). При этом во времени менялись не только свойства глин, но и пород коллекторов, что существенно повлияло на организацию флюидов, в том числе и углеводородных соединений. Глины на различных стратиграфических уровнях чокрака по химическому составу оказываются практически идентичными. Колебания предельных значений основных минералообразующих оксидов (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, FeO) обусловлены, в первую очередь, составом глинистых минералов, а, во вторую, присутствием карбонатного или песчано-алевритового терригенного материала. Иммерсионные исследования изученных образцов свидетельствуют, что карбонаты в глинах представлены биогенным кокколитовым (КК) и кокколитово-сферолитовым (ККСФ) кальцитом и другими карбонатами, реже их микрокристаллами. Именно переменное количество частиц пелитовой размерности с биогенной структурой (КК и ККСФ карбонат) в глинистых породах определяет более высокие предельные значения их емкостных свойств (Кп = 19,7-26,8; проницаемость = 0,01-4,88 мД) по сравнению с карбонатными песчаниками и алевритами (Кп = 1,68-25,0; проницаемость = 0,02-2,62 мД). Практически во всех изученных образцах отмечено присутствие широкого набора глинистых минералов различных подгрупп: каолинита, гидрослюда, монтмориллонита, хлорита и смешаннослойных образований. Все катагенетические преобразования глин с глубиной осуществляются по схеме монтмориллонит (ММ)-каолинит-хлорит(КХ)-гидрослюда (ГС). Полученные материалы изучения глин позволяют существенно уточнить модель катагенетического преобразования глинистых пород чокрака. По способу образования все глинистые минералы можно отнести к трем генетическим типам: 1) синтезированным из природных растворов; 2) возникшим путем замещения силикатов (катагенетический метасоматоз полевых шпатов); 3) трансформированным по слоистым силикатам (глинистым минералам). Из всех известных механизмов формирования глинистых минералов здесь логичнее рассмотреть только те, которые позволяют оценить флюидогенерационные особенности чокракского разреза. Качественный состав глинистых минералов не всегда определяется глубинным расположением пород в разрезе чокрака. На некоторых площадях гидрослюда, каолинит, смешаннослойные образования типа ГС-ММ и субколлоидная фаза отмечены в скважинах в интервалах, соответственно 2795-2959 м. Смешаннослойные образования типа монтмориллонит-гидрослюда (ММ-ГС) здесь в разрезе появляются только на отметках 3046 м. В интервалах 2944-2951 м и 3145-3150 м среди глинистых минералов отмечен кроме этого вермикулит по биотиту. В разрезах скважин других площадей в интервалах 2768-

2841 м смешаннослойные образования среди глинистых минералов не установлены, но, вместе с тем, развитие глинистого вещества фиксируется по кокколитовой наноструктуре. Отмечено, что на площадях, где углеводородные залежи уже выявлены в интервале 2370,5-2378 м совместно со свежим глауконитом, гидрослюдой, хлоритом гидратированным, субколлоидальной фазой смешанного состава по реликтовой кокколитовой структуре и сросткам глинистого вещества с кокколитами установлены агрегаты каолинита и, что особо важно, диккит. Эти выявленные качественные различия в составе глинистых минералов пелитовых фракций образцов позволяют сделать следующие выводы. Породы разрезов чокрака на разных площадях не зависимо от глубины залегания претерпели разные фазовые изменения в условиях раннего (начального) катагенеза. Наряду с механическими (литостатическими) преобразованиями породы подверглись различным физико-химическим процессам. Отмечены: растворение и коррозия кварца, полевых шпатов и других минералов, синтез новых минералов (каолинита в поровом пространстве, пирита и т.д.). Ведущим процессом следует признать глинизацию силикатов. Существенные различия в наборе глинистых минералов в образцах следует рассматривать как функционально-зависимые от локально возникающих в разрезах кислотно-щелочных обстановок. На указанных глубинах кислотно-щелочной баланс контролировался, во-первых, химическими преобразованиями пород, содержащих силикаты со щелочами, что локально создавало увеличение pH, во-вторых, физико-химическими изменениями захороненного органического вещества (наличие колломорфного вещества по растительным остаткам бурогоугольной стадии углефикации, фрагментам горючих сланцев и т.д.), а, в-третьих, – подтоком флюидов из более глубокопогруженных горизонтов. В этой связи, весьма важен для понимания роли флюидодинамических изменений в разрезах пример гидротермального подъема нагретого флюидного вещества нефтегазовых месторождений по разрывам в зоне куполов, где глинистое вещество локально превращается в диккит и кварц. Особо следует отметить наличие в глинах на разных уровнях чокракского разреза зон вторичного разуплотнения в виде кливажирования, микротрещин и следов кливажа. Возникновение такого тектоногенного, механического преобразования (в этих же образцах отмечаются зерна давленого кварца) обусловлено перекристаллизацией глинистых минералов в направлении упрощения их глинистой ассоциации до гидрослюдизации и хлоритизации. Для оценки пористости и проницаемости чокракских глин важно установление в некоторых образцах наличия вермикулита. Этот глинистый минерал связан постепенными переходами со смектитами - разбухающими глинистыми минералами, которые обладают подвижной решеткой, способной пропускать не только дипольные молекулы воды, но и крупные молекулы органических соединений, включая и углеводородные.

Опыт ООО «КОМПАНИЯ БЕНТОНИТ» ПО ОЦЕНКЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОГО КАЧЕСТВА БЕНТОНитОВОГО СЫРЬЯ

Воеводин Л.И.

ООО "Компания Бентонит", Москва, voevodin@bentonite.ru

Компания Бентонит имеет более чем десятилетний опыт работы на рынке бентонита. За это время нами построено три завода, которые имеют производственную мощность по добыче и переработке бентонита как минимум в два раза превышающую нынешний объем российского рынка.

Поэтому для нас на сегодня главным вопросом является повышение качества продукции, которое обеспечит её конкурентоспособность. Во многом качество бентонитовой продукции определяется качеством исходного бентонитового сырья, которое трудно поддается улучшению при разумных затратах на селективную добычу, технологию переработки и активацию. Мы изучили потенциальные возможности разновидностей бентонитовых глин эксплуатируемых нами российских месторождений «Зырянское» (г. Курган), «10-й Хутор»(Хакасия) и азербайджанского месторождения Даш-Салахло (г. Казах), как сырья для производства бентонита для основных отраслей потребления. Для принятия решения по селективной добыче и переработке бентонитового сырья нами используется программный продукт австралийской компании MICROMINE для систематизации и визуализации данных геологоразведочных работ и лабораторного тестирования проб. На приводимых рисунках 1 и 2 показан пример такой работы на подготовленном к эксплуатации в 2011 году участке Зырянского месторождения. Более 70% продукции ОАО "БЕНТОНИТ" (г. Курган) из бентонита Зырянского месторождения используется для приготовления буровых растворов нефтегазовых скважин.

С целью повышения эффективности этой работы мы выработали критерии технологической оценки бентонита для принятия решения по селективной добыче, складированию и переработке сырья для трех основных отраслей.

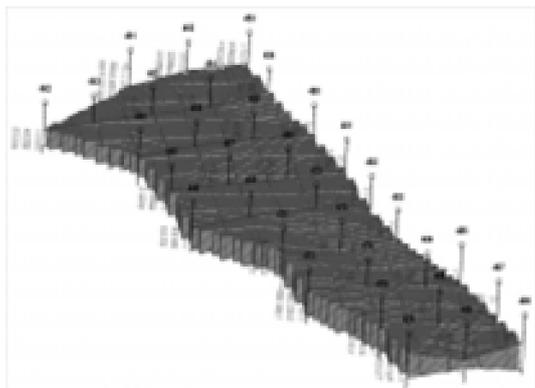


Рис.1 Блочная модель участка эксплуатационной разведки с показателями качества бентонитовой глины.



Рис. 2. Разрезы участка эксплуатационной разведки с выделением сырья для различных областей применения.

В дальнейшем мы предполагаем, опираясь на мировой опыт, обязательным делом в первую очередь тестирование возможно большего числа проб на адсорбцию метиленовой сини, на состав обменных катионов и определение прочих физико-химических показателей, либо не входящих в российские отраслевые нормативные документы, либо обычно игнорируемых.

Как показал наш опыт, очень важной оказалась оценка «термостойкости» бентонита, которую можно определять по изменению приведенных выше показателей после прокалики(желательно уже активированного бентонита) в течении часа при температуре 550°С.

После такой предварительной оценки можно проводить дальнейшие полноценные испытания по отраслевым нормативам ГОСТам и ТУ, которые по нашему мнению требуют существенного упрощения, по крайней в уменьшении количества марок, которые в своем подавляющем большинстве не востребованы рынком. Т.е. надо провести в нормативных документах черту выбраковки по основным показателям качества. Желательно, также, чтобы основные тесты проводились по международно признанным методикам и на соответствующих приборах. Это, безусловно, будет способствовать реализации проводимой правительством программы модернизации.

СЕКЦИЯ С4. КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ, ПОЧВЫ И ПАЛЕОПОЧВЫ

ДОКЛАДЫ, НЕ ВОШЕДШИЕ В ПЕРВОЕ ИЗДАНИЕ



ГЛИНИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД

Стегницкий Ю.Б.

Научно-исследовательское геологоразведочное предприятие АК «АЛРОСА», РС(Я), г. Мирный, stegnitsky@cnigri.alrosa-mir.ru

Формирование коры выветривания на кимберлитовых трубках разных континентов проходило на различных этапах геологической истории в каждом из регионов в неодинаковых ландшафтно-климатических условиях, а сами кимберлиты внедрялись в различные по составу породы. На основе комплексного изучения оригинальных коллекций образцов коры выветривания кимберлитовых пород из трубок Африканской и Сибирской платформ, проведен сравнительный анализ развития гипергенных изменений на кимберлитовых трубках, определены последовательности преобразования первичных минералов и развитие глинистых новообразований.

Сложность строения профиля выветривания кимберлитов заключается в том, что, в отличие от кристаллических массивов, породы которых практически однородны, кимберлитовые брекчии характеризуются полигенностью, где не последнюю роль играют ксенолиты. Образовавшаяся по кимберлитовым породам кора выветривания лишена обычной для площадного типа зональности, она не может полностью отвечать и линейному типу однородных пород. Кроме того, на древние коры выветривания нанесли свой отпечаток более поздние, до современных процессов включительно, что в значительной степени изменило первоначальный их вид. В различной степени претерпевают изменения породы трубки под воздействием глубинных эксгаляций. Тем не менее, анализ профиля коры выветривания кимберлитовых пород позволил проследить эволюцию изменения исходных минералов, с учетом специфических особенностей характерных для каждого из регионов. Так в коре выветривания трубок Накынского поля (Якутская алмазонасная провинция) под влиянием кислородсодержащих осадков сначала по кимберлитам образовалась смектитовая зона и, поскольку дождевые воды богаты кислородом, образовался смектит с окисным железом (нонтронит - в случае выветривания серпентиновых кимберлитов и монтмориллонит-нонтронит - при изменении хлоритизированных лампрофировых разновидностей, а также богатых ксенолитами пород фундамента). В дальнейшем произошла каолинизация под воздействием уголекислоты, выделявшейся в процессе разложения уголекислых остатков. Каолинизация в этих же условиях могла проходить также по хлоритам, вермикулитам или непосредственно по флогопиту. Окисное железо в процессе каолинизации органическими кислотами экстрагируется в смектитах и других минералах, образуя комплексный анион который окисляется кислородом воздуха с возникновением гидроокислов железа. Окисное железо восстанавливается под воздействием солнечного света в процессе окисления углерода. Повышенное выделение CO стабилизирует бикарбонатный ион, в связи с которым закисное железо может мигрировать, тем более, что соли закисного железа подвергаются гидролизу при более высоком pH, чем окисного. Бикарбонат при падении парциального давления распадается с образованием сидерита или попадая в зону аэрации, окисляясь, подвергается дальнейшему гидролизу. Окисление железа интенсивнее происходит в щелочной среде, сохранению (а значит и увеличению миграционных свойств железа) способствует низкая температура раствора, в связи с чем он попадает в нижние зоны, где откладывается в трещинах (инфильтрационная кора). Бикарбонат железа формируется в слабокислых условиях при возникновении каолинита.

При формировании трубки Катока (юго-западная Африка) в момент взрыва образовался глубокий маар на возвышенном плато кристаллического щита, что привело к образованию коры выветривания, свойственной гористой местности, когда физическое выветривание и денудационные процессы преобладают над химическим изменением и в маар во время ливней сносился весь материал. В

результате выветривания кимберлитовых пород возник определенный профиль, в котором четко разграничиваются следующие снизу вверх зоны: а) серпентиновая зона, в которой кроме серпентина и реликтовых кимберлитовых минералов, ксеногенные минералы присутствуют в обычных для диатрем количествах; б) смектитовая зона, в которой серпентиновые минералы еще присутствуют в) сапонитовая зона, в которой отсутствуют серпентин, но присутствуют реликтовые минералы вмещающих пород и устойчивые кимберлитовые минералы. Смектитовая зона, которая сложена нонтронитом и стивенситом, а также септохлоритами, является промежуточной, возникшей при выветривании собственно кимберлитов. Сапонитовая зона возникла в результате выветривания механической смеси различных пород. Несмотря на жаркий климат, латеритный профиль не образовался. Щелочная среда преобладала как во время возникновения коры выветривания, так и в настоящее время, когда она находится в равновесном состоянии с современным климатом и гидродинамическими условиями. Это подтверждается также нахождением в различных зонах карбоната кальция, который является чувствительным индикатором по отношению к изменению реакции среды.

В процессе выветривания серпентиновых минералов происходит частичный вынос магнезии в виде бикарбоната и вхождение его в доломит, а остальная часть вместе с кремнеземом в слабощелочных условиях связывается в смектит. В кислых условиях бикарбонат магния выносится, а из оставшейся кремнекислоты возникают халцедон и кварц. В случае изменения лизардитового серпентина, которым в основном и сложен апокимберлит, железо входит в состав смектита. Свободный кремнезем возникает уже в процессе разрушения кислыми водами смектита, который является здесь промежуточным соединением. В сильнощелочных гидротермальных условиях происходит вынос кремнекислоты и образование брусита, в трубках Накынского поля этот процесс не получил распространения. В кимберлитовых породах трубки Катока брусит идентифицирован в ряде образцов. Псевдоморфное замещение оливина при сохранении реликтов последнего для кимберлитов редкостное явление. Этот процесс проходит в особых условиях и брусит не является конечным продуктом изменения оливина. Все же бруситизация отдельных зерен оливина возможна при полном удалении из него в процессе гидролиза кремнекислоты, что происходит в сильнощелочных условиях, которые также нужны для образования брусита. Это возможно при отсутствии углекислоты, которая соединяется с основанием с образованием карбонатов. С другой стороны, сам вынос растворов с кремнекислотой невозможен без движения трещинных вод, в противном случае наступает равновесие и прекращается гидролиз оливина и перешедшего в раствор магния. Вынос кремнезема, как и образование брусита происходит в щелочных условиях в процессе движения трещинных вод. Не исключено, что в кимберлитах трубки Катока щелочность обусловлена содовым компонентом. Таким образом, именно благодаря натрию, содовым образованиям, которые возникли в сезон засухи и полностью исчезают во время ливней, и было возможным образование сапонита.

Таким образом, развивающиеся по первичным кимберлитовым минералам глинистые ассоциации в коре выветривания, содержат в себе важную и весьма объективную информацию позволяющую судить о многих особенностях своего образования, и наряду с другими вещественно-индикационными параметрами могут успешно использоваться в прикладных целях.

ОСОБЕННОСТИ ГЛИНИСТЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЦАГАЯНСКОЙ СЕРИИ ПРИАМУРЬЯ

Сушкин Л. Б.

Русское Географическое Общество, Хабаровское Отделение, sushkinl@rambler.ru

Верхнемеловые отложения Цагаянской серии широко распространены в пределах Зейско - Буреинской впадины Среднего Приамурья.

Нижняя часть разреза Цагаянской серии, начинающаяся с мелкогалечных рыхлых конгломератов, состоит из уплотнённых полимиктовых песков и плотных каолинистых и монтмориллонитовых глин. Главной необычной особенностью этой части разреза серии является развитие обильных костеносных горизонтов с фауной динозавров (гадрозавров).

Средняя часть разреза серии отличается от нижней резким преобладанием над песками глин и алевроитов с тонкими прослоями пепловых туфов и обилием ископаемой флоры (более 50 видов), позволившей достоверно определить её верхнемеловой возраст.

Лишь верхняя часть разреза серии почти нацело состоит из песков и галечников. Таким образом, сами костеносные горизонты содержат слои плотных глин, и перекрыты мощной толщей глинистых отложений, генезис которых продолжает оставаться дискуссионным.

Лучше всего сегодня изучены гадрозавры Северной Америки. Их вымирание большинство западных исследователей связывает с крупной космогенной катастрофой на рубеже мела и палеогена в районе астроблемы Чикскулуб (Мексика, п-ов Юкатан) (Alvarez et al., 1980; Australian..., 1990; The Sedimentary Record..., 2008)

Более 100 лет насчитывает и история изучений гадрозавровой фауны Приамурья. В настоящее время по ней собран большой, часто уникальный материал из 10 местонахождений, в том числе, таких масштабных как Благовещенское, Лунь-Гу-Шань (Гора Костей Дракона), Асташихинское, Кундурское, Гильчинское. Эти замечательные находки ставят Приамурские местонахождения в ряд выдающихся палеонтологических памятников Природы Дальнего Востока, беспрецедентных на всей территории России!

Костеносные отложения Приамурских местонахождений в породах цагаянской серии верхнего мела, представлены преимущественно яркими серовато-зелёными, аргиллитоподобными глинами и слабосцементированными конгломератами. Им свойственна аномально яркая, часто изумрудно-зелёная, зеленовато-голубая окраска глин.

Вмещающие костеносные отложения породы часто ожелезнены, характеризуются значительным содержанием углеродистого материала. На наиболее крупном Благовещенском местонахождении в костеносном слое постоянно отмечается обугленный растительный детрит, глинистые катуны, обогащённые углефицированным детритом. При этом поверхность отдельных пней окаменелого дерева имеет ясные следы пожара. Отдельные крупные стволы окремелой обугленной древесины отмечены и в ожелезнённых конгломератах Асташихинского местонахождения. Для разреза Гильчинского местонахождения характерны железо-марганцевые стяжения – конкреции с растительным детритом и ожелезнённой древесиной. В ряде случаев в глинах отмечается примесь тонкого вулканогенного (туфогенного, пеплового?) материала, продуктом разложения которого многие из них, возможно, и являются.

Вместе с тем, фациальные особенности отложений, характеризующиеся в нагромождении слабосортированного обломочного материала с высоким содержанием глины (до 30 %) позволяет ряду авторов (Болотский, Моисеенко, 1998; Сушкин, 2011) считать их продуктами разгрузки вязких, но мощных водно- грязевых, песчано - грязевых и грязе - каменных селеподобных потоков.

Часть костей динозавров разбита, окатана, несёт на себе царапины и вмятины, но многие сохранили самые тонкие элементы строения. Это обстоятельство, а также обнаружение костей в естественном сочленении указывает на отсутствие значительного переноса останков водно-грязевыми

потоками, то есть, их быстрое захоронение вблизи места обитания и последующей массовой гибели рептилий при скоротечной катастрофе.

Установлена сорбция останками таких подвижных элементов, как уран (100 кларков), стронций, барий, свинец, рубидий, чьи аномальные концентрации характерны для костных останков большинства местонахождений. Гораздо более необычными являются специфичные, присущие именно приамурским местонахождениям высокоаномальные концентрации в костных останках рептилий относительно малоподвижных и гораздо более редких благородных элементов, особенно, иридия и золота, достигающие соответственно 60-90 и 30-40 кларков (Болотский, Моисеенко, 1998; Сушкин, 2004; Сушкин, 2004а; Сушкин, 2011). В частности, содержание иридия составляет 0,4 - 0,6 г/т (!), что многократно превосходит его среднее содержание даже в известных платиноносных массивах Дальнего Востока - Кондёрском, Чадском, Феклистовском и др. Такие высокие содержания иридия в костях гадрозавров убедительно говорят и об его аномальных концентрациях в отложениях, вмещающих, либо вмещавших эти захоронения.

По своему облику эти глины Приамурских местонахождений имеют много общего с бирюзово-зелёными глинами, установленными Уолтером Альваресом в пограничных мел-палеогеновых морских разрезах местности Губбио (Италия), где их аномальная окраска обусловлена чрезвычайно высокими концентрациями соединений иридия вероятной космогенной природы, в 300 раз превышающими содержания в обычных глинах (Alvarez et al., 2980; Australian..., 1990).

В этом свете, особого внимания заслуживают сведения о находках в цагайской серии никелистого (предположительно, космогенного ?) железа в районе пос. Архара Амурской области - при проведении бурения Диканской поисковой партией Октябрьской экспедиции 1 Главка МИНГЕО СССР (С.П. Гробов, Ю.А. Фёдоров, А.Н. Сухинин и др., 1962 г.) (Сушкин, 2004; Сушкин, 2004а).

Болотский Ю.Л., Моисеенко В.Г. О динозаврах Приамурья. АмурКНИИ ДВО АН СССР, Благовещенск, 1988, 38 с.

Геология астроблем. Л. Недра, 1980, 231 с.

Сушкин Л.Б. Индикаторы коптогенного литогенеза на Дальнем Востоке России // Минеральные индикаторы литогенеза: Всеросс. совещ. с междунар. участ. , Тез. докл. Сыктывкар, 2011.

Сушкин Л.Б. О космогенной природе Хабаровской кольцевой морфоструктуры // Наука и природа Дальнего Востока. Хабаровск, 2004, № 1, с. 92 – 105.

Сушкин Л.Б. Хабаровская астроблема. Приамурское географическое общество, Хабаровск, 2004, 52 с.

Alvarez L.W., Alvarez W., Asaro F. And Michel H.V. (1980) Extraterrestrial cause for the Cretaceous / Tertiary extinction. Science, 208: P. 1095 – 1108.

Australian Impact Structures. AGSO Journal, 1996, vol.16, N 4, Canberra. 625 p.

The Sedimentary Record of Meteorite Impacts. Geological Society of America, Special. Paper 137, 2008, 213 p.

СОДЕРЖАНИЕ

Памяти Б.Б. Звягина (1921-2002)	3
Организационный комитет:	6
Научный комитет:	6
Режим работы Совещания.....	7
Научная программа.....	8
Тезисы докладов	14
Предисловие	15
Пленарные лекции	16
<i>Сахаров Б.А.</i>	16
Количественное определение фазового состава и структурных параметров глинистых минералов методом симулирования дифракционных картин	
<i>Холодов В.Н.</i>	
Трансформация глинистых минералов элизионных систем и их геологические проявления (кластические дайки, «горизонты с включениями, грязевые вулканы, залежи нефти и газа).....	
<i>Осинов В.И.</i>	19
Плотность глинистых минералов.....	
<i>Соколова Т.А.</i>	20
Роль биоты в выветривании глинистых минералов.....	
Секция С1: Кристаллохимия глинистых минералов и слоистых материалов; современные методы диагностики и исследования.....	23
<i>Устные доклады.....</i>	<i>23</i>
<i>Якубович О.В.</i>	23
Смешано слоистые силикаты: полисоматическая серия макалуайта-буркхардтита.....	
<i>Самотоин Н.Д.</i>	24
Энантиоморфные формы каолинита и их значение.....	
<i>Звягина Б.Б., Дриц В.А.</i>	25
Метод структурного моделирования и его применение при анализе кристаллохимических закономерностей в диоктаэдрических слюдах.....	
<i>Ивановская Т.А.</i>	26
Глауконит-иллитовые минералы в песчано-глинистых и карбонатных отложениях (верхний протерозой, Северная и Восточная Сибирь).....	
<i>Ситдикова Л.М.</i>	28
Типоморфизм глинистых минералов компрессионных и декомпрессионных зон глубоких горизонтов земной коры.....	
<i>Солотчина Э.П., Солотчин П.А., Жданова А.Н.</i>	30
Глинистые минералы донных осадков озер Внутренней Азии – индикаторы палеоклимата	
<i>Залуцкий А. А., Седьмов Н. А., Кузьмин Р.Н.</i>	32
Мёссбауэровская спектроскопия соединений железа в почвенно-минеральных системах Земли и грунтах Марса.....	32

Стеновые доклады	34
<i>Дайняк Л.Г., Русаков В.С., Сухоруков И.А., Звягина Б.Б., Дриц В.А.</i>	34
Сравнение квази-непрерывных распределений квадрупольных расщеплений (QSD) для мессбауэровских спектров глауконитов и профилей QSD, моделированных на основе кристаллохимической модели	
<i>Никулин И.И.</i>	36
Кристаллохимические зависимости слоистых силикатов	
<i>Салынь А.Л., Линдгрин Х., Дриц В.А.</i>	38
Структурные преобразования каолинита при его частичной дегидроксиляции и сухом растирании	
<i>Лазоренко Г.И., Каспржицкий А.С.</i>	39
Теоретическое исследование физических свойств монтмориллонитовых глин с добавками химических соединений	
<i>Наумкина Н.И., Трофимова Ф.А., Власов В.В.</i>	40
Рентгенографический анализ изменения структурных параметров монтмориллонита при механоактивации	
<i>Исламова Г.Г., Губайдуллина А.М., Лыгина Т.З., Шинкарев А.А., Гиниятуллин К.Г.</i>	42
Количественная диагностика смектитов по сорбции органических веществ	
<i>Богатырев Б.А., Диков Ю.П.</i>	44
Результаты изучения поверхности минералов семейства каолинита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	
<i>Шинкарев(мл.) А.А., Лыгина Т.З.</i>	45
Фазовая и структурная неоднородность органосмектитов в природных объектах	
Секция С2: Минералогия и геохимия. Геология, генезис и синтез	47
Устные доклады.....	47
<i>Холодов В.Н.</i>	47
Осадочные полезные ископаемые и их роль в развитии литологической науки	47
<i>Бортников Н.С., Новиков В.М., Савко А.Д., Жегалло Е.А., Крайнов А.В., Бушуева Е.Б., Дмитриев Д.А.</i>	48
Структурно-морфологические особенности каолинита как отражение различных стадий литогенеза глинистых пород Воронежской антеклизы	
<i>Васильев А.Л., Копылов А.В., Наседкин В.В.</i>	50
Новые данные об иллитизации палыгорскитов на примере Борщевского месторождения.....	
<i>Крупская В.В., Закусин С.В., Мацкова Н.В., Чернов М.С.</i>	52
Уточнение генезиса палыгорскита в отложениях стешевского времени серпуховского яруса нижнего карбона в районе Московской синеклизы.....	52
<i>Зайцева Т.С., Горохов И.М., Турченко Т.Л., Мельников Н.Н., Константинова Г.В.</i>	54
Изотопная систематика разноразмерного глинистого материала: аргиллиты толпаровской свиты венда Южного Урала.....	
<i>Дмитриев Д.А., Савко А.Д.</i>	55
Тугоплавкие глины Воронежской антеклизы	
<i>Харитонова Г.В., Сиротский С.Е., Чижикова Н.П., Коновалова Н.С., Манучаров А.С., Уткина Е.В.</i>	56
Микроэлементы во фракциях донных отложениях р. Амур.....	56
<i>Асадулин Э.Э., Крупская В.В., Закусин С.В.</i>	58
О минеральном составе кор выветривания как основного источника естественного коллоида в подземных водах р-на озера Карачай.....	

Стендовые доклады	60
<i>Букина Т.Ф., Яночкина З.А., Коробов А.Д.</i>	60
Изменение глинистого вещества в поздне триасовых и юрских бассейнах Прикаспийского региона	
<i>Зинчук Н.Н.</i>	62
Особенности серпентинизации кимберлитов и её прикладное значение.....	62
<i>Викентьев И.В., Рушинова О.В., Крупская В.В., Диков Ю.П., Кряжев С.Г., Магазина Л.О., Пилюян Г.О.</i>	64
Глинистые минералы, ассоциирующие со стратиформными телами Галкинского вулканогенного Zn-Au-Ag колчеданного месторождения (Северный Урал)	
<i>Закусин С.В., Крупская В.В., Мацкова Н.В., Якушев А.И.</i>	66
Глинистые минералы Дашковского месторождения (Московская область): минералогия, генезис, палеогеографическая реконструкция.	
<i>Вагих Мохаммед Абдель Моххни М., Савко А.Д.</i>	68
Глины фосфатоносных толщ Египта	
<i>Чернов М.С., Соколов В.Н., Крупская В.В., Рычагов С.Н.</i>	70
Гидротермальные глины геотермальных полей южной части полуострова Камчатка.....	
<i>Ерошцев-Шак В.А., Богатырев Б.А.</i>	71
Особенности состава, структуры и морфологии минералов семейства каолинита вулканогенно-осадочного и гидротермального генезиса.....	
<i>Богатырев Б.А., Жуков В.В.</i>	73
Геологические и физико-химические условия образования и закономерности распространения минералов семейства каолинита	
<i>Кузнецова Е.П., Мотенко Р.Г., Вигасина М.Ф., Мельчакова Л.В.</i>	75
Связь минерального состава и скорости преобразования вулканического стекла	
<i>Седьмов Н.А., Залуцкий А.А.</i>	77
Магнитные микрочастицы из глубоководных глин	
Секция С3. Свойства глин, глинистых минералов и слоистых материалов; органо-глинистые взаимодействия; практическое использование и др.....	78
Устные доклады.....	78
<i>Соколов В.Н., Чернов М.С.</i>	78
Наночастицы глинистых минералов	
<i>Пинский Д.Л., Курочкина Г.Н.</i>	80
Особенности кинетики сорбции органических молекул алюмосиликатами с различным соотношением SiO ₂ и Al ₂ O ₃	
<i>Соколов В.Н., Осипов В.И.</i>	82
Влияние органического вещества на процессы структурообразования глинистых осадков.....	
<i>Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц.</i>	84
Применение модифицированных природных алюмосиликатов в катализе.....	
<i>Алексеева Т.В., Золотарева Б.Н., Колягин Ю. Г.</i>	85
Фракционирование гуминовых кислот в ходе адсорбции на монтмориллоните и палыгорските....	
<i>Костин А.В., Мосталыгина Л.В., Бухтояров О.И.</i>	87
Бентонитовая глина Зырянского месторождения Курганской области как сорбент ионов свинца (II) и кадмия (II).....	
<i>Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.</i>	89

Формирование минералоорганической матрицы при адсорбции полиакриловой кислоты и полиакриламида глинистыми минералами	
Покидько Б.В., Мельникова М.М., Плетнев М.Ю.	91
Реологические свойства водных дисперсий натриевых монтмориллонитов различных месторождений: влияние особенностей строения и добавок электролита	91
Шкинев В.М., Линник В.Г., Данилова Т.В., Крупская В.В., Шкурпела Е.И.	92
Химические элементы в микро- и наночастицах природных ландшафтов	
Чижикова Н.П., Харитонова Г.В., Коновалова Н.С., Манучаров А.С.	94
Агрегация глинистых минералов под воздействием растворимых солей	
Стендовые доклады	96
Савиных М.И., Фролова Л.Н.	96
Белая глина в России	96
Хайдаров Р.А., Коршунов А.Н., Гайнуллин Р.И., Хасанова Ф.Х., Валиева А.Н.	97
Керамические изделия с использованием техногенных отходов	
Киселева И.А., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Крупская В.В., Бугельский Ю.Ю.	98
Термохимическое изучение дегидратации нонтронита	
Мацкова Н.В., Покидько Б.В., Закусин С.В., Крупская В.В., Вигасина М.Ф., Герасин В.А., Стесяков А.С.	100
Реологические свойства палыгорскит – монтмориллонитовых суспензий	
Доржиева О.В., Закусин С.В., Крупская В.В., Покидько Б.В.	101
Влияние структурных особенностей минералов группы каолинита на емкость катионного обмена каолиновых глин	
Макеева Т.Г., Егоров Ю.М.	103
Экспериментальное наблюдение фазового перехода связанной воды I рода подобного II в моно- и полиминеральных глинистых грунтах.	
Ковальчук О.Е., Лисковая Л.В., Богуш И.Н., Иванов А.С., Корнилова В.П.	105
О возможных механизмах налипания глинистых частиц на алмазы	
Секция С4. Коры выветривания, почвы и палеопочвы	107
Устные доклады	107
Подковыров В.Н.	107
Глинистые минералы лахандинской серии рифея как индикаторы процессов выветривания и диагенеза пород	
Чижикова Н.П.	108
Палыгорскит в почвах и его поведение при орошении	
Алексеев А.О., Калинин П.И., Алексеева Т.В., Бругноли Э.	110
Особенности геохимии илистой фракции палеопочв как индикатора динамики биосферных процессов	
Толпешта И.И., Соколова Т.А., Русакова Е.С., Максимова Ю.Г.	111
Особенности минералогического состава глинистых минералов в почвах геохимически сопряженных элементарных ландшафтов подзолистой зоны.	
Лесовая С.Н., Полеховский Ю.С., Горячкин С.В., Крупская В.В., Погожев Е.Ю.	113
Почвы на ультраосновных породах горных тундр Полярного Урала (Массив Рай-Из)	
Сидорова Е.Ю., Ситдикова Л.М.	115
Эволюция глинистых минеральных комплексов погребенных кор выветривания Татарского свода	

<i>Бондаренко Н.А., Любимова Т.В., Овчинников А.В.</i>	117
Гипергенные изменения аргиллитов Черноморского побережья С-З Кавказа	
Стеновые доклады	119
<i>Никулин И.И.</i>	119
Бертьерин в богатых железных рудах Большетроицкого месторождения КМА	
<i>Зинчук Н.Н.</i>	120
О составе глинистых минералов в продуктах выветривания различных пород в алмазоносных регионах	
<i>Симакова Ю.С., Лютое В.П., Лысюк А.Ю.</i>	122
Характеристика распределения железа в глинах коры выветривания Каталамбинского рудного поля	122
<i>Понамарёва М.М.</i>	124
Минералы богатых руд золотосодержащей коры выветривания железистых кварцитов Старооскольского месторождения КМА	
<i>Гаген-Торн О.Я.</i>	126
Особенности состава глин воронковской свиты верхнего венда	
<i>Татьянченко Т.В., Алексеева Т.В.</i>	127
Особенности минералогического и химического составов палеопочв курганной группы «Калмыкия» (Ергенинская возвышенность) и их связь с динамикой климата во второй половине голоцена.....	
<i>Крылов А.А.</i>	129
Глинистые минералы верхне-четвертичных осадков поднятия Менделеева, Амеразийский бассейн Северного Ледовитого океана.....	
<i>Погребной В.Т.</i>	130
Провинция сапонитовых и анальцим-сапонитовых глин на западном склоне Украинского щита ..	
<i>Шейн Е.В., Харитонова Г.В., Дембовецкий А.В., Федотова А.В., Коновалова Н.С., Сиротский С.Е.</i>	132
Микрооструктуренность почв Бэровских бугров	132
Секция С5. Глинистые минералы для решения вопросов нефтегазовой отрасли: от коллекторов до буровых растворов.	134
Устные доклады	134
<i>Коробов А.Д., Коробова Л.А., Соколова А.Л.</i>	134
Аутигенное глинообразование как показатель нефтегазоносности осадочных пород Западной Сибири	
<i>Сухарев А.И.</i>	136
Смектит-гидрослюдистые образования вторичного цемента песчаников и продуктивность газоконденсатных залежей неокома Большехетской синеклизы (Западная Сибирь).	
<i>Бружес Л.Н., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М., Садрлиманов А.Р.</i>	138
Нано- и мезопористые коллектора углеводородов юрских отложений Среднеобской группы месторождений	
<i>Изотов П.В.</i>	140
Эволюция глинистых флюидоупоров битумных месторождений при термических методах воздействия на пласт	
<i>Топорков В.Г., Денисенко А.С., Рахманин М.Ю.</i>	141
Использование метода ЯМР при оценке процессов дегидратации набухающих минералов глин для восстановления проницаемости пластов коллекторов	

<i>Косачев И.П., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М., Изотов П.В., Магдеев И.М.</i>	143
К проблеме каталитического синтеза углеводородов в глинистых минеральных комплексах	
<i>Ситдикова Л.М., Изотов В.Г., Талипов И.Ф.</i>	145
Типизация коллекторов юрского нефтеносного комплекса Западно-Сибирской НГП по вещественному составу и структуре глинистых комплексов	
<i>Хавкин А.Я.</i>	147
Регулирование наноявлений в глинах как основа повышения нефтеотдачи	
<i>Бондаренко Н.А., Дембицкий С.И., Шнурман Г.А.</i>	149
Флюидогенерационная оценка глин чокракского разреза Западно-Кубанского прогиба	
<i>Воеводин Л.И.</i>	151
Опыт ООО «Компания Бентонит» по оценке потенциального качества бентонитового сырья.	

Доклады, не вошедшие в первое издание

Секция С4. Коры выветривания, почвы и палеопочвы	152
<i>Стегницкий Ю.Б.</i>	152
Глинистые минералы коры выветривания кимберлитовых пород	
<i>Сушкин Л.Б.</i>	154
Особенности глинистых отложений Цагаанской серии Приамурья	