PACS numbers: 66.20.Ej, 81.07.-b, 81.16.Pr, 82.70.Dd, 83.60.-a, 83.80.Hj, 87.85.Rs

# Влияние нанодисперсных и микродисперсных структур на процессы метаморфизма железооксидносиликатных рудных материалов

В. А. Олейник<sup>\*</sup>, А. В. Панько<sup>\*</sup>, И. Г. Ковзун<sup>\*</sup>, Е. А. Циганович<sup>\*</sup>, В. А. Прокопенко<sup>\*\*</sup>, Е. В. Аблец<sup>\*</sup>, Е. М. Никипелова<sup>\*\*</sup>

\*Институт биоколлоидной химии им. Ф. Д. Овчаренко НАН Украины, бульв. Акад. Вернадского, 42, 03680, ГСП, Киев-142, Украина
\*\*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», просп. Победы, 37, корп. 4, 03056 Киев, Украина
\*\*\*ГУ «Украинский научно-исследовательский институт медицинской реабилитации и курортологии Украины», пер. Лермонтовский, 6, 65014 Одесса, Украина

Методами физико-химической геомеханики, коллоидной и биоколлоидной химии исследовано и подвергнуто анализу влияние ультрадисперсных структур и микроорганизмов на процессы метаморфизма полиминеральных железооксидносиликатных рудных материалов (ЖСРМ), а также на последующее механогеохимическое и биогеохимическое формирование под влиянием микроорганизмов осадочных железных руд, загрязнённых мышьяком и фосфором. Показано, что свойства таких высокодисперсных железных руд и железосодержащих пелагических осадков зависят от всех стадий метаморфизма полиминеральных рудных материалов, условий восстановительной и геомеханической обработки. Отмечено значение полученных данных для разработки оптимальных условий очистки ЖСРМ от примесей кремния, мышьяка, фосфора и серы.

Методами фізико-хемічної геомеханіки, колоїдної і біоколоїдної хемії досліджено та піддано аналізі вплив ультрадисперсних структур і мікроорганізмів на процеси метаморфізму полімінеральних залізооксидносилікатних рудних матеріялів (ЖСРМ), а також на механогеохемічне та біогеохімічне формування під впливом мікроорганізмів осадових залізних руд, забруднених арсеном і фосфором. Показано, що властивості

таких високодисперсних залізних руд і залізовмісних пелагічних осадів залежать від усіх стадій метаморфізму полімінеральних рудних матеріялів, умов відновного та геомеханічного оброблення. Вказано на зазначення оптимальних умов очищення ЖСРМ від домішок силіцію, арсену, фосфору та сірки.

Superdispersed structure and microorganism influencei on polymineral iron-oxide-silicate rock material (IOSRM) metamorphic processes and also on further mechanogeochemical and biogeochemical sedimentary iron ore with arsenic and phosphorus impurity formation under microorganism influence are investigated and analysed with physicochemical geomechanical, colloid, and biocolloid methods. As shown, the properties of such high-dispersed iron ores and iron-containing pelagic sediments are dependent on all the stages of polymineral rock material metamorphism, their reduction, and geomechanical processing. Obtained-data importance for development of optimal conditions for IOSRM enrichment from silicon, arsenic, phosphorus, and sulphur impurity is noted.

Ключевые слова: наноструктурирование, физико-химическая геомеханика, метаморфизм, железооксидносиликатные материалы, восстановление и очистка от примесей.

Ключові слова: наноструктурування, фізико-хемічна геомеханіка, метаморфізм, залізооксидносилікатні матеріяли, відновлення й очищення від домішок.

Key words: nanostructurization, physicochemical geomechanics, metamorphism, iron-oxide-silicate materials, reduction and purification from impurities.

(Получено 23 июня 2016 г.)

### 1. ВВЕДЕНИЕ

К одной из практически важных групп природных материалов относятся широко распространённые в земной коре железооксидносиликатные рудные материалы (ЖСРМ) и продукты их техногенной переработки. Как правило, ЖСРМ содержат полидисперсные и полиминеральные образования на основе оксидов железа, кремния и алюминия (рис. 1), а также, в виде примесей, другие неорганические и органические компоненты [1–8].

Практическое значение ЖСРМ постоянно возрастает, а области их применения соответственно расширяются, что привлекало и продолжает привлекать к ним внимание многих исследователей [1, 2, 4–13]. В работах [1, 2, 6–14], посвящённых коллоиднохимическому исследованию ЖСРМ, изучена роль карбонатов и алюмосиликатов, присутствующих в ЖСРМ в форме нано- и мик-

 $\mathbf{246}$ 



Рис. 1. Области существования ЖСРМ: 1 — наноструктурированные железные осадочные руды; 2 — наноструктурированные глины; 3 — пелагические осадки; 4 — дисперсные кремнезём и полевые шпаты.<sup>1</sup>

рочастиц. В то же время пока не развиты представления о роли физико-химической геомеханики в процессах образования ЖСРМ. Детально не обсуждались проблемы трансформации и метаморфизма ЖСРМ под влиянием нано- и микрочастиц. Поэтому цель настоящей работы состояла в выяснении взаимосвязи указанных проблем с физико-геомеханическими, микробиологическими, механохимическими и химическими преобразованиями ЖСРМ, а также с процессами их восстановления и очистки от примесей нано- и микрочастиц кремнезёма, мышьяка и фосфора после восстановительного преобразования оксидов железа, содержащихся в ЖСРМ, до магнетита или металлизованных продуктов.

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронно-микроскопические снимки образцов ЖСРМ получали на электронном микроскопе фирмы «Селми» в режиме светового поля, а морфологию образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM6490LV фирмы JEOL (Япония). Термограммы образцов получали в инертной атмосфере. Рентгенограммы снимали на приборе ДРОН-УМ1 с двумя щелями Солера с фильтрованным CuK<sub>a</sub>-излучением. Реологические исследования осуществляли на приборе 'Rheotest 2' (Германия) соединённого с ПК для записи данных. Химический состав образцов определяли рентгенофлюоресцентным методом. Физико-геомеханические и нанохимические процессы трансформации ЖСРМ в природных и техногенных условиях моделировали, используя методы физикохимической геомеханики [6], а их восстановление до магнетита или металлизованного продукта — в условиях, описанных в [11]. Микробиологическое тестирование суспензий ЖСРМ проводили в соответствии с методиками [14]. В качестве основного образца для исследований использовали высокодисперсный железооксидносиликатный материал (Приазовье) осадочного биоколлоидного происхождения, содержавший (мас.%) 39,87 Fe, 8,71 Mn, 0,95 Ca, 0,28 Mg, 3,89 Al, 7,81 Si, 0,45 Ti, 0,05 V, 0,98 P, 0,21 S и 0,19 As, а также пелитовые осадки Чёрного моря с влажностью 46% [9].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Реологическое исследование железооксидносиликатного материала (рис. 2) показало, что его концентрированные суспензии ха-



Рис. 2. Зависимость вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига (P) осадочного ЖСРМ. Влажность суспензии — 46%. «Прямой» (•) и «обратный» (•) ход кривых.<sup>2</sup>



Рис. 3. Рентгенограмма осадочного ЖСРМ.<sup>3</sup>

рактеризуются псевдогипераномалией вязкости. Последнее объясняется влиянием на метаморфические процессы в ЖСРМ микро- и наночастиц, содержащихся в зонах механохимически трансформирующихся коагуляционно-конденсационных контактов [1, 2]. Дифрактограмма образца (рис. 3) также указывает на аморфное высокодисперсное строение ЖСРМ. В его состав входили гетит, сапонит, кварц, сульфиды, нанодисперсные примеси фосфатов и арсенатов алюминия и железа, имеющих микробиологическое происхождение [6, 15].

Согласно полученным термограммам (одну из них см. на рис. 4), а также данным рентгенофазового исследования [11], процессы восстановления ЖСРМ начинаются выше 450°С и протекают по суммарной реакции  $3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_{4(нано, микро)} + CO$  до 990–100000 [5–12]

## 1000°C [5, 12].

Выше этой температуры магнетит восстанавливается до вюстита (FeO), а затем в интервале  $1050-1150^{\circ}$ С протекает активный процесс металлизации по реакции FeO + C = Fe + CO. Поскольку процесс металлизации с образованием на поверхности магнетита наночастиц металлического железа начинается уже при температурах  $500-700^{\circ}$ С [12], то такое железо принимает участие в образовании наноаморфного углеродного восстановителя из летучих углеводородов, образующихся при термическом разложении угля. Процесс протекает по механизму «низкотемпературного» (900-1000°C) карбидного цикла с участием наночастиц, способствующих в техногенных условиях каталитической трансформации Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ЖСРМ в микродисперсный магнетит. Соответственно в природных тектонических условиях метаморфизма образующие-



Рис. 4. Термограммы ЖСРМ с угольным порошком при соотношении  $4:1.^4$ 

ся сначала из осадочных ЖСРМ высокодисперсный магнетит и термодеструктурированные силикаты затем в результате процессов спекания при высоких давлениях в земной коре преобразуются в железокварциты (джеспилиты) [15] или науглероженные наноуглеродными частицами железосиликаты (шунгиты) [16]. Процессы, протекающие в описанных условиях при 500–1000°С, в том числе по механизму «низкотемпературного» карбидного цикла [12], могут быть охарактеризованы следующими химическими реакциями:

$$\begin{split} 3\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3} + 6\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} &= 6\mathrm{Fe}_{(\text{HAHO})} + 6\mathrm{CO},\\ 3x\mathrm{Fe}_{(\text{HAHO})} + \mathrm{C}_{x}\mathrm{H}_{y} &= x\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} + 0,5y\mathrm{H}_{2},\\ \mathrm{Fe}_{3}\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} &= 3\mathrm{Fe}_{(\text{MUKPO})} + \mathrm{C}_{(\text{HAHO})},\\ 3\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3} + 8\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} &= 2\mathrm{Fe}_{3}\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} + 6\mathrm{CO},\\ \mathrm{C}_{x}\mathrm{H}_{u} &= x\mathrm{C}_{(\text{HAHO})} + 0,5y\mathrm{H}_{2}. \end{split}$$

Аналогичные реакции, протекающие выше 500°С на каталитически активной поверхности железосиликатных структур типа сапонитов, нонтронитов и других дисперсных железосодержащих силикатных минералов, входящих в состав ЖСРМ, приводят в условиях природного метаморфизма и при избытке углерода в земной коре к образованию наноструктурированных шунгитов [16], а в техногенных условиях — науглероженных нанопористых сорбентов [17].

Приведённые данные ясно указывают на зависимость описанных процессов от условий осадкообразования, как правило, в морях и океанах [3, 4, 6-15]. По данным [13], эти процессы также существенно зависят от биоколлоидных (микробиологических и коллоидных процессов) в дисперсиях пелагических осадков различных неорганических компонентов, в том числе ЖСРМ. Образующиеся, согласно представлениям биогеохимии, в результате селективного взаимодействия микроорганизмов с минеральными частицами биогеоценозы или биокосные агрегаты трансформируются в оолиты, составляющие основу осадочных железооксидносиликатных и других рудных месторождений [7, 13, 15]. Осадочные ЖСРМ содержат в неорганическом каркасе биокосных агрегатов или оолитов также и органические вещества — продукты жизнедеятельности микроорганизмов наряду с живыми организмами. Процессы метаболизма последних сопровождаются образованием множества органических веществ, в том числе наноструктурированных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3, 7, 15]. Подобные органические компоненты участвуют в вышеописанных высокотемпературных восстановительных процессах метаморфизма в земной коре и в трансформациях ЖСРМ в техногенных условиях наряду с дисперсным углём или газообразными углеводородами, поступающими из внешних источников.

Однако при этом роль живых микроорганизмов в процессах метаморфизма осадков ЖСРМ в водной среде и температуре окружающей среды ниже 38°С остаётся не ясной [13]. На рисунках 5 и 6 представлены микрофотографии осадков ЖСРМ, типа пелоидов содержащие Foraminifera (рис. 5, б) и биокосные агрегаты минеральных веществ с цианобактериями (рис. 6). Подобные структуры содержат нано- и микрочастицы минералов, вероятно образовавшиеся в результате жизнедеятельности микроорганизмов. Выделяющиеся при этом ПАВ способствуют активизации гидролитического механизма расклинивающего воздействия на более крупные минеральные частицы [6]. Следовательно, в результате процессов метаболизма микроорганизмов образуются продукты глубокого разложения субстратов органической и неорганической природы, что в значительной мере определяет биоколлоидные свойства пелоидов.

При этом естественный процесс осадкообразования в результа-



Рис. 5. Микрофотографии осадков ЖСРМ.<sup>5</sup>



**Рис. 6.** Микрофотографии биокосных агрегатов минеральных частиц ЖСРМ с цианобактериями.<sup>6</sup>

те физико-геомеханических процессов происходит на протяжении продолжительного периода (от нескольких лет до многих столетий) под слоем минерализованной воды в условиях анаэробной микроаэрофильной среды. Формирующийся в таких условиях специфический микробиоценоз из представителей разных групп микроорганизмов приспосабливается к общему существованию как автономный объект, контролирующий следующие основные для всех типов естественных сред процессы:

— разложение органического вещества сапрофитными и другими микроорганизмами с образованием диоксида углерода или метана, сероводорода, аммиака в анаэробных условиях;

сульфатредукцию с образованием сероводорода в анаэробных условиях;

— преобразование соединений азота аммонификацией (гидролиз белков с образованием аммиака);

— денитрификацию за счёт анаэробного процесса восстановления соединений азота до окиси/закиси и свободного азота;

— нитрификацию в результате окисления аммиака до нитритов, а затем и нитратов в аэробных условиях;

— восстановление или окисление соединений железа и марганца различными аэробными и анаэробными микроорганизмами.

Содержание микроорганизмов разных эколого-трофических групп в образцах исследованных осадков приведено в табл. Величины pH (исходного образца — 7,4, отработанного — 6,8, после созревания — 7,3) свидетельствуют о способности осадков восстанавливать свои физико-химические свойства, а изменение вязкости при созревании осадков в течение 100 суток — о реализации гидролитического механизма диспергирования [6] под влиянием продуктов типа ПАВ, выделяемых микроорганизмами (рис. 7).

Из данных, приведённых на рис. 7, также следует, что количество Fe(II) в дисперсионной среде возрастает на 0,07% в период восстановительных процессов (30-100 суток). В этот же период синхронно возрастает и содержание Fe(III) на 0,035%, а в сумме — на 0,105%. Следовательно, при общем содержании в осадке в пересчёте на элементарное железо 2,7% Fe доля разрушения минералов преимущественно до наночастиц [13] достигает 4% в период восстановительного процесса, что существенно влияет на рост в этот же период вязкости суспензии (рис. 7).

Формированию осадков в длительных природных геологических условиях предшествуют механические и механохимические трансформации горных пород, также сопровождающиеся образованием нано- и микрочастиц и изучаемые физико-химической геомеханикой (ФХГМ) [13]. Согласно [6], ФХГМ — это самостоятельный пограничный раздел науки, использующий методы фи-

Тип микроорганизмов	КУО/см <sup>3</sup> в осадках		
	исходных	деактивированных	после их активации
1. Целлюлозоразлагающие			
— аэробные	$10^{3}$	$10^4$	$10^{3}$
— анаэробные	$10^{1}$	$10^1$	$10^1$
2. Маслянокислые	$10^4$	$10^{2}$	$10^4$
3. Денитрифицирующие	$10^{2}$	$10^{2}$	$10^{2}$
4. Сульфатредуцирующие	$10^4$	$10^2$	$10^4$
5. Нитрифицирующие	$10^{6}$	$10^5$	$10^{6}$
6. Метанообразующие	$10^{7}$	$10^{6}$	$10^7$
7. Железоокислительные	$3 \cdot 10^{6}$	$1 \cdot 10^{6}$	$3 \cdot 10^{6}$
<ol> <li>Аммонифицирующие</li> <li>аэробные</li> </ol>	$10^{6}$	<b>10</b> <sup>2</sup>	$10^{6}$
— анаэробные	$10^{2}$	$10^{2}$	$10^{2}$
9. Жироразлагающие	$10^{2}$	$10^{2}$	$10^{2}$
10. Сероокислительные	$10^4$	$10^4$	$10^4$

**ТАБЛИЦА.** Содержание микроорганизмов в осадках ЖСРМ (КУО/см<sup>3</sup>) (КУО — колониеобразующая единица).<sup>7</sup>



Рис. 7. Динамика изменений вязкости ( $\eta$ ) и микробиологического состава (lgKVO) частично деактивированных суспензий пелоидов в процессе последующего восстановления их активности, а также изменение содержания Fe(II) и Fe(III) в дисперсной среде.<sup>8</sup>

зико-химической механики для анализа геологических и биоколлоидных процессов.

Поскольку вода является обязательным компонентом горных пород, находящихся в полидисперсном состоянии и подверженных совместному воздействию механических напряжений и жидких сред, то роль воды в механохимических горных процессах диспергирования является определяющей. Чаще всего горные породы и осадки диспергируются под давлением по механизму гидролитического разрушения силоксановых связей силикатных материалов:

$$\equiv Si - O - Si \equiv +HOH \rightarrow \equiv Si - OH + HO - Si \equiv .$$
(1)

Под влиянием механических нагрузок реакция (1) ускоряется, что в свою очередь приводит к облегчению развития трещин диспергирования даже в присутствии следов воды. Частота разрыва связей в вершине трещины и скорость её роста (V) связаны с прилагаемым механическим усилием (P):

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{U_0 - \gamma P}{RT}\right),$$

$$V_0 \approx v_0,$$
(2)

где v — дебаевская частота колебаний;  $\gamma$  — активационный объем, включающий фактор перенапряжения  $(c/b)^{1/2}$ ; c — размер трещины; b — параметр кристаллической решётки;  $U_0$  — энергия активации процесса при P = 0; R — газовая постоянная; T — температура.

На начальных стадиях последующее механическое диспергирование начинается с реакции (1) и образования, по крайней мере, нанотрещины в соответствии с уравнением (2). Далее, в соответствии с условием Гиббса–Смита [6], межзёренная граница между зёрнами кристаллов A и B, имеющая толщину 10–100 нм, замещается жидкостью C:

$$\sigma_{\Gamma 3} > \sigma_{AC} + \sigma_{BC}, \tag{3}$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе газ-зерно ( $\sigma_{\Gamma 3}$ ), границе A и C ( $\sigma_{AC}$ ) и границе B и C ( $\sigma_{BC}$ ).

Процесс диспергирования продолжается непрерывно и описывается линейно-параболическим уравнением:

$$\mathcal{A}B + \mathcal{B}L_2 = t, \tag{4}$$

где  $\mathcal{A}$  и  $\mathcal{B}$  — коэффициенты; t — время, за которое фронт проникновения жидких прослоек в вершину трещины удалится от источника жидкости на расстояние L. Линейная часть уравнения (4) определяется кинетикой роста кристаллизационного давления (*P*<sub>кP</sub>):

$$\mathcal{A} = \frac{dRT}{D_{\mathrm{TRK}}c_0 P_{\mathrm{RP}} w},\tag{5}$$

где  $\delta$  — средний размер зерна; R — газовая постоянная; T — температура;  $D_{\text{TK}}$  — коэффициент диффузии вещества зерна в жидкости;  $c_0$  — его концентрация в мольных долях; w — молярный объем.

Параболическая часть уравнения (4) определяется лимитирующим процесс вязким течением жидкости в зазоре зёрен, толщина которого составляет 10–100 нм. Применение уравнения Пуазейля даёт для величины  $\mathcal{B}$  уравнения (4) следующее выражение:

$$\mathcal{B} = \frac{12\eta}{\delta P_{\rm KP}},\tag{6}$$

где η — вязкость жидкости. Причём величина 1/В рассматривается как эффективный (условный) коэффициент диффузии, который на много порядков превышает коэффициент диффузии в твёрдых телах. Отсюда следует, что такие процессы гидролитического расщепления протекают относительно быстро.

Экспериментально было показано, что в пористых телах, к которым относятся и ЖСРМ, для осуществления этих процессов достаточно всего 10-20 часов [1, 2], причём поликристаллический характер таких структур предполагает образование частиц разных размеров, в том числе нано- и микрочастиц, которые влияют на структурно-механические свойства образующихся суспензий.

Естественно, что указанные физико-химические процессы могут протекать не только в сплошных горных породах и в пористых ЖСРМ в природных условиях, но и в техногенных условиях [10, 11].

Наряду с физико-химическими процессами, в дисперсных минеральных системах дополнительно активируются, как было показано выше, биоколлоидные, биологические и биохимические процессы, вклад которых значителен, однако требует уточнения в последующих исследованиях.

Результаты, полученные в экспериментальной части работы, позволили, с учётом известных представлений [1–10, 13, 15], предложить обобщённую схему физико-геомеханических, механохимических и биоколлоидных процессов трансформации и метаморфизма горных железооксидносиликатных рудных материалов с участием нано- и микродисперсных структур:



### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретический (с использованием достижений физико-химической геомеханики) и экспериментальный анализ полученных данных (с использованием реологического, электронно-микроскопического, рентгенографического, термографического, химического и микробиологических методов) позволил установить основополагающую роль физико-геомеханических, механохимических, биогеохимических и биоколлоидных процессов в метаморфических трансформациях горных пород ЖСРМ. Отмечено лимитирующее влияние существовавших или образующихся по ходу процессов нано- и микроструктур на трансформацию ЖСРМ на всех взаимосвязанных стадиях природного метаморфизма и техногенных трансформаций. Показано, что природные и техногенные процессы в ЖСРМ протекают практически одинаково в соответствии с установленными закономерностями, что позволило дать научное обоснование методов переработки и очистки ЖСРМ от кремнезёмсодержащих примесей и примесей мышьяка, фосфора и серы.

Практическая реализация разработанных на основе выполненных исследований технологических методов позволила получить из бедных железосиликатных рудных материалов высокообогащённые магнетитовые и железосодержащие (металлизованные) концентраты, очищенные на 90–95% от мышьяка и фосфора [11, 12], а также разработать прогнозные рекомендации для совершенствования процессов переработки ЖСРМ с использованием нанотехнологий.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. А. П. Шпак, З. Р. Ульберг, Коллоидно-химические основы нанонауки (Киев: Академпериодика: 2005).
- 2. V. M. Starov, Nanoscience. Colloidal and Interfacial Aspects (London-New York: CRC Press: 2010).
- В. А. Емельянов, Основы морской геоэкологии (Киев: Наукова думка: 2003).
- 4. Н. П. Щербак, Минералы Украины (Киев: Наукова думка: 1990).
- 5. Ю. С. Юсфин, Н. Ф. Пашков, *Металлургия железа* (Москва: ИКЦ Академпериодика: 2007).
- 6. Н. В. Перцов, Коллоидный журнал, 60: 629 (1998).
- 7. Ф. В. Чухров, Коллоиды в земной коре (Москва: Изд. АН СССР: 1955).
- 8. И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, Н. В. Перцов, Коллоидный журнал, 63: 214 (2001).
- V. O. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, and I. T. Protsenko, *Nanomaterials: Application and Properties*, 2, No. 3: 3 (2013).
- В. А. Олейник, А. В. Панько, М. А. Ильяшов, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, Металофиз. новейшие технол., 33: 587 (2011).
- В. А. Олейник, Е. В. Аблец, А. В. Панько, И. Г. Ковзун, И. Т. Проценко, Металофиз. новейшие технол., 36: 779 (2014).
- 12. A. V. Panko, E. V. Ablets, I. G. Kovzun, and M. A. Ilyashov, *Material Science and Engineering*, 8: 35 (2014).
- В. А. Прокопенко, И. Г. Ковзун, З. Р. Ульберг, Вестник НАН Украины, 10: 52 (2014).
- 14. М. В. Лобода, К. Д. Бабов, Т. А. Золотарева, Е. М. Никипелова, *Лечебные* грязи Украины (Киев: Куприянова: 2006).
- 15. А. Ю. Розанов, Г. А. Заварзин, Вестник РАН, 67: 241 (1997).
- 16. В. И. Саранчук, М. А. Ильяшов, В. В. Ошовский, Е. В. Саранчук, Углерод: неизвестное об известном (Донецк: УК Центр: 2006).
- 17. I. G. Kovzun and I. T. Protsenko, Colloid Journal, 56: 712 (1994).

#### REFERENCES

- 1. A. P. Shpak and Z. R. Ulberg, *Kolloidno-Khimicheskie Osnovy Nanonauki* [Colloid-Chemical Fundamentals of Nanoscience] (Kiev: Akademperiodika: 2005) (in Russian).
- 2. V. M. Starov, Nanoscience, Colloidal and Interfacial Aspects (London-New York: CRC Press: 2010).
- 3. V. A. Emelyanov, *Osnovy Morskoi Geoehkologii* [Marine Geoecology Fundamentals] (Kiev: Naukova Dumka: 2003) (in Russian).
- 4. N. P. Shcherbak, *Mineraly Ukrainy* [Minerals of Ukraine] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
- 5. Yu. S. Yusfin and N. F. Pashkov, *Metallurgiya Zheleza* [Metallurgy of Iron] (Moscow: IKC Akademperiodika: 2007) (in Russian).
- 6. N. V. Pertsov, Kolloidnyi Zhurnal, 60: 629 (1998) (in Russian).
- 7. F. V. Chukhrov, Kolloidy v Zemnoi Kore [Colloids in the Earth's Crust]

(Moscow: AN SSSR: 1955) (in Russian).

- 8. I. G. Kovzun, I. T. Protsenko, and N. V. Pertsov, *Kolloidnyi Zhurnal*, 63: 214 (2001) (in Russian).
- V. O. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, and I. T. Protsenko, Nanomaterials: Application and Properties, 2, No. 3: 3 (2013).
- V. O. Oleinik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, M. A. Ilyashov, and
   I. T. Protsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 33: 587 (2011) (in Russian).
- 11. V. O. Oleinik, E. V. Ablets, A. V. Panko, I. G. Kovzun, and I. T. Protsenko, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., 36: 779 (2014) (in Russian).
- 12. A. V. Panko, E. V. Ablets, I. G. Kovzun, and M. A. Ilyashov, *Material Science and Engineering*, 8: 35 (2014).
- 13. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, *Vestnik NAN Ukrainy*, 10: 52 (2014) (in Russian).
- M. V. Loboda, K. D. Babov, T. A. Zolotareva, and E. M. Nikipelova, Lechebnye Gryazi Ukrainy [Therapeutic Muds of Ukraine] (Kiev: Kupriyanova: 2006) (in Russian).
- 15. A. Yu. Rozanov and G. A. Zavarzin, Vestnik RAN, 67: 241 (1997) (in Russian).
- V. I. Saranchuk, M. A. Ilyashov, V. V. Oshovskiy, E. V. Saranchuk, Uglerod: Neizvestnoe ob Izvestnom [Carbon: Unknown About the Well-Known] (Donetsk: UK Tsentr: 2006) (in Russian).
- 17. I. G. Kovzun and I. T. Protsenko, Colloid Journal, 56: 712 (1994).

\*F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Acad. Vernadsky Blvd.,

42, Acaa. vernaasky Biba 03680 Kyiv-142, Ukraine

- \*\*National Technical University of Ukraine 'KPI',
- Peremohy Ave., 37, Bldg. 4,

03056 Kyiv, Ukraine

\*\*\*State Agency 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology', 6, Lermontovsky Lane,

65014 Odesa, Ukraine

<sup>1</sup> Fig. 1. Areas of existence of ferrioxide-silicate ore materials: *1*—nanostructured iron sedimental ores; *2*—nanostructured clays; *3*—pelagic sediments; *4*—dispersed silica and feld-spars.

<sup>2</sup> Fig. 2. Dependence of viscosity  $(\eta)$  on shearing stress (P) of a sedimental ferrioxide-silicate ore material. Moisture of suspension is equal to 46%. The 'direct' (•) and 'return' (•) course of curves.

<sup>3</sup> Fig. 3. X-ray diffraction pattern of a sedimental ferrioxide-silicate ore material.

<sup>4</sup> Fig. 4. Thermograms of ferrioxide-silicate ore material with a coal powder at a ratio 4:1.

<sup>5</sup> Fig. 5. Photomicrographs of the sediments of ferrioxide-silicate ore material.

<sup>6</sup> Fig. 6. Photomicrographs of the bioinert aggregates of mineral particles of ferrioxidesilicate ore material with cyanobacteriae.

<sup>7</sup> **TABLE.** The content of microorganisms in the sediments of ferrioxide-silicate ore material (in CFU/cm<sup>3</sup>) (CFU-colony-forming unit).

<sup>8</sup> Fig. 7. Dynamics of changes of viscosity ( $\eta$ ) and microbiological content (lgCFU) of partially deactivated suspensions of peloids during the subsequent reduction of their activity, and also change of the content of Fe(II) and Fe(III) in the disperse medium.