© 2020 ІМФ (Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України) Надруковано в Україні. Фотокопіювання дозволено тільки відповідно до ліцензії

PACS numbers: 47.61.Ne, 83.80.Nb, 91.50.Jc, 91.67.Ty, 92.10, Wa, 92.20.Vn, 92.40.Gc

# Структурні, наноструктурні та біоколоїдні перетворення в морських залізоалюмосилікатних осадах та їхні катастрофічні прояви

В. О. Олійник<sup>1</sup>, А. В. Панько<sup>1</sup>, І. Г. Ковзун<sup>1</sup>, В. А. Прокопенко<sup>1,2</sup>, О. А. Циганович<sup>1,2</sup>, О. М. Нікіпелова<sup>3</sup>, І. О. Агеєнко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут біоколоїдної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, бульвар Акад. Вернадського, 42, 03142 Київ, Україна <sup>2</sup>Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені І. Сікорського», просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна <sup>3</sup>ДУ «Український науково-дослідницький інститут медичної реабілітації і курортології МОЗ України», 65014 Одеса, Україна

Досліджено вплив наноструктурно-біоколоїдних процесів у морських осадах на реологічні властивості концентрованих залізоалюмосилікатних дисперсій. Показано, що зміна їхніх реологічних властивостей істотно впливає на катастрофічні явища в морських турбідітно-пелагічних осадах. З урахуванням законів фізико-хемічної геомеханіки (ФХГМ) розкрито причини та механізми трансформації дисперсій і осадів в умовах катастрофічних явищ. Встановлено, що такі явища починаються при досягненні механічної напруги, яка відповідає початку переходу від пружньої до пластичної деформації дисперсій і осадів. Під дією різних чинників пружня деформація спочатку переходить до ламінарних ультрааномальної, а потім до гіпераномальної пластичної течії і далі до турбулентної течії через дилататну, реопексну та тиксотропну стадії в умовах зсуву величезних мас осадів і ґрунтів з утворенням катастрофічних турбідітних потоків. Вперше показано, що такі явища контролюються не стільки контактними наноструктурними взаємодіями у дисперсіях, викликаними колоїдними, нанохемічними та геомеханічними процесами, скільки біоколоїдними, зумовленими спочатку бактеріяльними, а потім хемічними реакціями. В останніх процесах важливу роль відіграють залізоредукувальні й автотрофні бактерії, які продукують тисячі амфіфільних ПАР пептидного ряду. Такі ПАР пришвидшують дисперґацію мінералів осадів до нанорівня, згідно із законами ФХГМ, за рахунок пришвидшення нанодеструкції залізоалюмосилікатів за механізмом автогідратаційного дисперґування.

577

The influence of nanostructural-biocolloidal processes in sea sediments on rheological properties of concentrated iron-aluminosilicate dispersions is studied. As shown, the change of their rheological properties significantly influences on catastrophic phenomena in sea turbiditic-pelitic sediments. Considering the laws of physicochemical geomechanics (PCHG), the causes and mechanisms of transformation of dispersions and sediments in the conditions of catastrophic phenomena are revealed. As established, such phenomena start by reaching the mechanical-stress level, which corresponds to the beginning of the transformation from elastic-into-plastic deformation of dispersions and sediments. Under the act of different factors, the elastic deformation first proceeds to laminar ultraanomal and then to hyperanomal plastic flow, and after all, to a turbulent flow through the dilatant, rheopexic, and thixotropic stages. It happens in conditions of sliding of huge masses of sediments and soils with the formation of catastrophic turbidity currents. As shown for the first time, such phenomena are controlled not as much by the contact nanostructural interactions in dispersions caused by colloidal, nanochemical, and geomechanical processes, but by biocolloidal interactions caused initially by bacterial and then by chemical reactions. In the last processes, iron-reducing and autotrophic bacteria, which produce thousands of amphiphilic surfactants of peptide series, play the important role. Such surfactants accelerate the dispersion of sediment minerals up to nanolevel, according to PCHG the laws, due to the acceleration of nanodestruction of iron-aluminosilicates by the mechanism of autohydrational dispersion.

Ключові слова: катастрофічні явища, реологія, морські осади, біоколоїдні трансформації, наноструктурні трансформації.

**Key words:** catastrophic phenomena, rheology, sea sediments, biocolloidal transformations, nanostructural transformations.

(Отримано 10 лютого 2020 р.)

#### 1. ВСТУП

Стресово-катастрофічні явища як у Земній корі, так і на її поверхні, а також у складних полімінеральних багатокомпонентних донних морських дисперсіях, побудованих з різних залізоалюмосилікатів, почали активно вивчатися геологічними науками ще на початку 20го століття. Це дало змогу у випадку морських осадів залізоалюмосилікатів розглянути на загальному рівні фізичні чинники впливу на них, такі як землетруси, зміни акваторій, вітрові та теплові впливи, цунамі, виверження надводних і підводних вулканів, мінералогічні особливості осадів, антропогенну діяльність тощо [1– 10]. В той же час колоїдні, біоколоїдні та нанохемічні процеси при цьому практично не розглядались, а дослідження хемічних процесів не завжди кореґувалися з фізичними.

Однак на сьогоднішній час вже з'явилися перші як теоретично,

так і практично обґрунтовані попередні міркування про біоколоїдно-хемічні та нанохемічні закономірності вказаних процесів [11– 26]. К останнім слід, в першу чергу, віднести уявлення про значний вплив окремих видів нано- та мікрочастинок на механізми наноструктурування водних дисперсій залізоалюмосилікатів, а також про взаємозв'язок їхніх фізико-хемічних, біоколоїдних, нанохемічних, фізичних, реологічних і геомеханічних властивостей із закономірностями фізико-хемічної геомеханіки [20–27]. Ці дослідження слід також розглядати як складові важливих розділів сучасної колоїдної нанонауки [11–16, 18–21, 24, 26], які істотно впливають на їхній розвиток.

Особливо цікавими на сучасному етапі подібних досліджень є ще недостатньо арґументовані модельні колоїдно-хемічні уявлення про умови стресових (миттєвих) зсувів високодисперсних концентрованих морських осадів на підводних схилах і штучних дамбах з утворенням у подальшому катастрофічних (достатньо тривалих) грязьових потоків, які супроводжуються великими неґативними соціяльно-економічними й екологічними наслідками. Недостатньо розглянуто колоїдно-хемічні основи механізмів дії недавно відкритого ефекту ультрааномалії й ефекту гіпераномалії в'язкости [12-16], які супроводжуються ламінарною течією дисперсій наноструктурованих залізоалюмосилікатних систем і матеріялів (НЗАСС і НЗАСМ). Не розглянуто супроводжувальні таку течію процеси в фазових нанорозмірних зонах контактів частинок дисперсій НЗАСС за участю залізогідроксидних, силікатних і карбонатних структур. Не показано важливу роль вітрів у формуванні морських фазеолінових прибережних мулів з наступною дією фізикохемічних, біоколоїдних і геомеханічних чинників, які приводять до утворення турбідітно-мулових композицій на основі ЗАСМ і НЗАСМ на глибинних морських схилах. Недостатньо розвинено уявлення про вплив на течію осадів механізмів контактної нано- і мікроструктурної перебудови дисперсій НЗАСС і НЗАСМ в умовах зміни їхніх реологічних параметрів. Тому важливість і актуальність зазначених досліджень є незаперечною.

### 2. ФІЗИКО-ХЕМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІЯЛІВ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередні початкові дослідження процесів трансформації під впливом геомеханічного та нанохемічного дисперґування, полімінеральних мікродисперсних і наноструктурованих ЗАСС і НЗАСМ природнього та техногенного походження (залізні руди, ґрунти, пелітові осади, пелоїди, природні та термодеструктуровані глини, піски тощо) показали, що в результаті зміни чинників впливу на них між їхніми компонентами можуть відбуватися різні взаємодії [11–16, 18–21]. Виходячи з цього, вибір об'єктів дослідження базувався на типових зразках із узагальнювальними властивостями, характерними для більшости ЗАСС і НЗАСМ, використаних в [12–16].

Такі зразки й інші матеріяли та композиції очищали за методиками [12–16]. Рентґенодифрактометричні та рентґенофлюоресцентні дослідження полімінеральних дисперсних систем і композицій, головні результати яких представлено в табл. 1, показали, що в їхній структурі присутні мінерали каолініт, гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт, сапоніт, гетит та інші. У складі мілких фракцій у

**ТАБЛИЦЯ 1.** Хемічний склад типових залізоалюмосилікатних матеріялів (ЗАСМ і НЗАСМ).<sup>1</sup>

Вміст оксидів, мас.%	Сапоніто- гетитова композиція	Турбідітно- пелітовий мул Чорного моря	Монтморилоніт (нанодобавка до мулів і композицій в модельних системах)
$SiO_2$	46,4	54,6	49,5
$Al_2O_3$	5,2	11,4	21,1
FeO	2,8		2,7
$Fe_2O_3$	22,2	5,5	
CaO	4,1	3,7	5,7
MgO	0,5	1,5	1,6
MnO	0,4	0,1	
$Na_2O$	0,9	0,2	0,4
$K_2O$	0,4	0,9	0,3
у.п.п.	17,1	12,1	18,2

Примітка: у.п.п. — утрати при пропіканні.



**Рис. 1.** Розподіл розмірів зерен (частинок, аґреґатів, пісків) у найбільш типових залізоалюмосилікатних осадах (з домішками оксидо-гідроксидів заліза).<sup>2</sup>

меншій кількості присутні змішаношаруваті утворення монтморилоніто-гідрослюдистого та глауконітового типу з перевагою гідрослюдистих утворень.

Додаткове оброблення ЗАСС і НЗАСМ проводилося згідно з рекомендаціями [14–16], а нанодисперсний карбонат кальцію готувався за методиками, викладеними в роботі [16].

При досліджені ЗАСС і НЗАСМ використано напівтеоретичні методи моделювання й експериментальні методи: хемічну, реологічну, рентґенодифрактометричну, дериватографічну, електронномікроскопічну й ІЧ-спектроскопічну методи аналізи, а також, за необхідности, ґравітаційну та магнетну сепарації і медичнобіологічні методи [12–16].

# 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ І ЇХ АНАЛІЗА

#### 3.1. Аналіза фізичних і фізико-хемічних досліджень осадонакопичення в підводній частині морських акваторій та їх наслідки

На рисунку 1 наведено узагальнені дані розподілу зерен за розмірами за пересування пеліто-турбідітних потоків по підводних схилах.

Як бачимо, до фракції мілких зерен із розмірами менше 1 мкм, доля яких досягає 10%, входять типові колоїдні та наночастинки мулових потоків. Такі частинки є головними структуроутворювальними формами грязьового мулу. Вони осідають останніми з мулового (грязьового) потоку, складеного з пеліто-турбідітних компонентів, який переміщується по морських схилах під дією ґравітаційних сил. Як правило, турбідіти з розмірами зерен більше 250 мкм осідають першими на достатньо крутих схилах підводних піднять. Далі на менш крутих схилах осідають зерна з розмірами у 100-250 мкм. А потім практично на пологих схилах і на абісальних рівнинах морського дна накопичуються осади, розмір зерен яких послідовно зменшується від 100 мкм до 100 нм і менше.

Найбільш розвинені уявлення про транспортування попередньо грубодисперіованих компонентів ЗАСМ викладено в [2-5, 7-9]. Так, згідно з цими уявленнями, при транспортуванні йде зміна форми та зменшення розміру окремих частинок, що, в першу чергу, пов'язане з тертям їх одна об одну або з ударами частинок одна об одну, а також хемогенними процесами розчинення (обломки вапняків, ракушняка) [9].

Транспортування, яке супроводжується подрібненням і первинним розподіленням в осадах інґредієнтів із зміною мінерального та хемічного складу фракцій, видаленням з них заліза або іншими процесами є дуже складним і не може бути надійно узагальнено без використання уявлень колоїдної, біоколоїдної та нанохемічної наук, а також фізико-хемічної геомеханіки, яка широко використовує реологічні методи. Така думка добре обґрунтовується при аналізі вже одержаних теоретичних і експериментальних даних, викладених у роботах [11–21, 27], які надають уявлення про цю проблему. Вони також свідчать, що шляхи використання наробок сучасних нанонаук для розвитку процесів моделювання та механізмів геологічного утворення рудних відкладів з осадів, а з часом і родовищ гематиту, магнетиту, гетиту, циркону, рутилу та багатьох інших елементів є найбільш перспективними.

Подальший розгляд фізичних і фізико-хемічних аспектів осадонакопичення в підводній частині морських акваторій вказує на те, що відкладені та перевідкладені осади ЗАСМ поступово літифікуються та перетворюються в щільні гірські породи в процесі діягенезу. Цей процес може починатися одразу ж після відкладання осадів у поглибленнях морського дна та може продовжуватися протягом всієї геологічної історії породи. Важливо, що діягенез і метаморфізм захоронення осадів не можна чітко розділити [1, 2]. Виникаючі при цьому щільні породи зберігають мікродисперсну кристалічну структуру з розмірами кристалітів, наближеними до їхнього первинного наноструктурного стану в свіжоосадженому матеріялі. Ріжниця полягає лише в тому, що в свіжоосадженому матеріялі пористість є найбільшою [9]. Далі вона з часом зменшується. При цьому між первинними частинками за участю порової морської води можуть проходити і нанохемічні реакції. Такі реакції приводять або до розчинення частинок, або до заміщення їх вторинними мінералами. Наприклад, реакції йона К<sup>+</sup> у морській воді з каолінітом або монтморилонітом приводять до утворення гідрослюди — найбільш розповсюдженого мінералу пелітових осадів і пелоїдів. Відповідно рання діягенетична трансформація вапняку приводить до його доломітизації при заміщенні Ca<sup>2+</sup> йоном Mg<sup>2+</sup>, який розчинений у морській воді [9]. Можливий також інший шлях діягенетичних змін як результат осадження з внутрішньопорової води в самих порах таких мінералів, як кварц, кальцит, доломіт, цеоліти, інші залізоалюмосилікати [1, 2, 20]. Зерна мінералів можуть розростатися [1, 2, 20], поки не заповнять пори і не завершиться цементація зерен у мікропористій структурі залізоалюмосилікатного матеріялу. При цьому глинисті частинки з розподіленими в них нано- та мікрочастинками гідроксидів заліза та карбонатів злипаються, утворюючі при стискуванні літифікований тонкодисперсний пористий матеріял із фраґментами нано- та мікроструктур [11, 20, 21]. Зрозуміло, що характеристики виникаючих композицій можуть істотно змінюватися в ході їхніх перетворень, що вказує на важливість використання відомостей про реологічні властивості осадів.

Сучасні дослідження морських осадів також показали, що вони заселені різними мікроорганізмами [2, 8, 9, 11–22]. Процеси життєдіяльности мікроорганізмів супроводжуються значними змінами в дисперсних осадах, що впливає на зміни процесу їх діягенезу. Такі зміни попередньо було розглянуто в [12–21] з позицій колоїдної та біоколоїдної нанонауки, нанохемії та фізико-хемічної геомеханіки.

Осади поступають на морське дно різними шляхами як зараз, так і протягом мільйонів років [4, 7–9, 23]. Залежно від способів переміщення, виділяють декілька типів осадів [7–9], але головними серед них слід вважати пелагічні, до яких входять і органічні осади, та турбідіти. Вони у суміші часто складають основу пелагічнотурбідітних потоків різної сили та маси.

Накопичений на сьогоднішній час досвід [1–21] вже уможливлює оцінити середню частоту, об'єм, енергетичні й інші параметри мулово-турбідітних потоків. Так, наприклад, згідно з даними [2, 7, 9], є цікавим турбідітний катастрофічний потік, який виник, як вважається, після значного землетрусу в 1929 році. Внаслідок цього на підводній рівнині утворився турбідітний осад товщиною у 1 м на площі більше 100 тис. км<sup>2</sup>. Він поширився на віддаль до 720 км від місця виникнення, а його швидкість складала 40-55 км/год. Оскільки швидкість таких потоків може досягати 100 км/год, наданий приклад показує, що потік мав середні параметри. Приймаючи, що товщина осаду на континентальному схилі, який почав пересуватися після виникнення миттєвої стресової ситуації (поштовху Земної кори в результаті землетрусу або цунамі чи то сильних штормів), складала біля 500 м, а глибина розташування осаду — біля 2000 м, розрахункова довжина берегової зони, на якій почали сповзати, набираючи швидкість, турбідітні відклади, дорівнювала приблизно 100 км. Згідно з картами сейсмічної активности, висока та середня активність проявляється в районах берегової зони океанів довжиною до 100 тис. км на глибинах від 4 до 11 км. Відповідно, середня кількість місцевих підводних землетрусів (поштовхів) за рік складає більше 1000 на різних берегових ділянках у різних місцях світового океану. Відповідно, можна вважати, що сходження викликаних поштовхами могутніх підводних лавин, які починаються на глибинах більше 2 км і переміщуються до глибин на рівні 6–11 км, складає 200-300 сходжень на рік. Використовуючи емпіричні рівняння для розрахунку енергії потоків, надані в [7], енергетична міцність потоків може наближатися до енергетичної міцності ядерного вибуху [6, 10]. Звідси виходить, що могутні турбідітні потоки можуть не тільки провокуватися землетрусами, тайфунами, цунамі, падіннями небесних тіл, а й самі можуть провокувати глибинні сейсмічні підводні явища. Таку ситуацію надано на розробленій на основі даних [1-21] модельній схемі (рис. 2). Як бачимо зі схеми, могутні підводні турбідітні потоки, які переміщують за рік на океанське дно більше 200 млрд. тон пісків, алевритів і мулу зі швидкістю у 50-100 км/год, можуть викликати або мікросейсмічну активність, яка, як відомо, проявляється 3000-4000 разів на рік, або



**Рис. 2.** Наноструктурно-біоколоїдний модель переносу, біоколоїдної трансформації та сходження підводного турбідітного катастрофічного потоку, який провокує мікровулканічну діяльність на морському дні або викликає підводний землетрус.<sup>3</sup>

викликати прорив тонкої Земної кори магмою.

Цей процес супроводжується відповідною мікровулканічною підводною діяльністю з виверженням додаткового матеріялу порід, які розташовуються на океанських абісальних рівнинах або в океанських жолобах. Таким чином, проведена аналіза фізичних і фізико-хемічних чинників накопичення осадів на морському дні показує (рис. 2), що значну роль у цих явищах мають відігравати, крім наноструктурно-біоколоїдних, і реологічні процеси, які характеризують особливості течії осадів залежно від міцности впливу на них механічних зусиль, викликаних ґравітацією.

Морські карти також показують, що, крім зон утворення значних мулово-турбідітних потоків на довжині континентальних схилів до 100 тис. км, на Земній кулі є в декілька разів більші зони, на яких можливе сходження підводних лавин з нижчою за середню енергетичною активністю. Тому можна вважати, що за рік всі підводні сходження переміщують на океанське морське дно більше 500 млрд. тон залізоалюмосилікатних матеріялів. Вони можуть приводити при цьому к негативним змінам екологічних і глибинних умов за рахунок забруднених матеріялів осадів, які надходять із вже забрудненими на поверхні Землі турбідітно-муловими потоками. Якщо ці процеси перебігають далеко від берегів на (схилах) підводних плато та пагорбах, то забруднення матеріялів потоків відбувається в результаті взаємодії їхніх сорбційно активних високодисперсних компонентів типу глинистих мінералів і гідроксидів заліза із розчиненими в морський воді забруднювачами органічного походження та важкими металами. Такі процеси останнім часом експоненційно наростають і можуть призвести в найближчому майбутньому до глобальних неґативних екологічних порушень, які вже встановлено в атмосфері Землі, а також в гідросфері морів і океанів. Тому недостатня увага до таких процесів в наш час має бути ліквідованою.

### 3.2. Наноструктурно-біоколоїдні процеси та реологічні властивості дисперсій морських залізоалюмосилікатів в умовах їхніх катастрофічних перетворень і можливих екологічних наслідків

Аналіза літературних [1-10] і одержаних додаткових експериментальних результатів [11–21], а також моделювання катастрофічних перетворень пеліто-турбідітних відкладів на підводних континентальних схилах морів і океанів (рис. 1, 2) уможливили зробити декілька попередніх узагальнювальних висновків стосовно біоколоїдних явищ і екологічних змін, що вивчаються. Так, є незаперечним, що міцність контактних взаємодій між нано-, колоїдними та мікрочастинками й аґреґатами їх у дисперсіях НЗАСС і НЗАСМ, в першу чергу, зумовлена нанофазовими контактними структурними зв'язками згідно з [24] на основі різних оксидно-гідроксидних сполук заліза. Силоксанові та карбонатно-кальційові зв'язки в цих взаємодіях мають вторинне значення, як показують одержані нами раніше [11-18] результати, і більш характерні для кремнеземних і карбонатних компонентів. В цілому всі три типи зв'язків, що виникають під впливом біоколоїдних процесів, зумовлюють реологічні властивості дисперсій залізоалюмосилікатів як в індивідуальних мінеральних формах (глинисті мінерали, польові шпати з домішками оксидів заліза та інші), так і в складних сумішах різних мінералів. Типовими представниками таких сумішей є пелітові та турбідітні відклади, а також осадові аморфно-мікрокристалічні залізні руди морського біоколоїдного походження (табл. 1).

Процеси контактних взаємодій у H3ACC і H3ACM, які залежать від їхніх нанохемічних, біоколоїдних і колоїдно-хемічних трансформацій, пов'язаних головним чином зі сполуками Феруму, є основою механізмів наноструктурно-біоколоїдних перетворень відповідних дисперсій. Вони також є основою механізмів техногенних і геологічних трансформацій матеріялів штучних морських дамб і дамб різних водосховищ та й підводних осадів, розташованих на морських континентальних схилах і на схилах підводних піднять і гір на дні океанів. Проведені попередні дослідження механізмів мінералогічних трансформацій у морських осадах [12, 13, 15] також привели до результатів, які підтверджуються подібними уявленнями інших авторів [23, 25]. Тому вони є важливими для розвитку механізмів катастрофічних перетворень. Такі механізми добре моделюються за допомогою реологічних оцінок явищ пружньопластичної, гіпераномальної й ультрааномальної течії осадів [11– 13, 15, 18-20, 26], що вивчаються фізико-хемічною геомеханікою.

Вказані явища та процеси реалізуються в умовах накопичення дисперсних турбідітно-пелітових морських підводних осадів [2–5, 7–9, 12, 13, 15, 25, 26].

Такі умови накопичення пов'язані з багатьма чинниками: географією седиментаційного схилу чи то басейну, віддаллю седиментаційної площі від берега, де накопичується седиментаційний матеріял, вітровими процесами, зміною кліматичних або геологічних умов і в наш час істотною зміною екологічних умов [22]. Наприклад, 18 тис. років назад відбулося загальне підняття рівня моря, що привело до зміни фізичних і фізико-хемічних умов залягання осадів у прибережній зоні, на шельфових площинах, на континентальних схилах, а також до зміни швидкости переміщення осадів у глибини океанів. В кінцевому стані осади від зміни природніх геологічних умов їхнього залягання з різною швидкістю, але все ж таки накопичуються на абісальних рівнинах, у глибоководних котловинах і жолобах. На переміщення осадів з верхніх шарів морів і океанів у морські глибини впливають і кліматичні умови та їхні зміни. Наприклад, зміни сили та напрямку вітрових потоків, які можуть досягати максимального рівня в тайфунах, істотно впливають на збільшення швидкости накопичення осадів у глибоководних ділянках. Такі ж процеси швидкого катастрофічного переміщення осадів можливі при хвилях цунамі, спровокованих підводними землетрусами чи то виверженням підводних вулканів у зонах розлому чи зміщення континентальних плит. Якщо такі осади в результаті стабільних умов залягання та відповідних коаґуляційноконденсаційних процесів ущільняються упродовж десятків тисяч років, а потім цементуються до твердого кам'янистого стану протягом мільйонів років у результаті діягенезу та літогенезу, то вони вже переходять у гірські породи, які не здатні до переміщення через зазначені вище чинники. Тому цікавими для аналізи виникнення катастрофічних процесів швидкого переміщення морських матеріялів є осади, які накопичуються на берегових шельфових і верхній частині неглибоких континентальних схилів, доступних для вітрової, хвильової та хемогенної ерозії, а також біологічно активних забруднень. Ці процеси в наш час стають дуже небезпечними, і їхня небезпечність екстремально зростає у зв'язку із засміченням Світового океану різними органічними поверхнево-активними відходами та погіршенням екологічних умов як наслідок мікробіологічних і біоколоїдних процесів [22].

В цьому сенсі цікавими є осади, які накопичуються в шельфових морях протягом тисяч років в умовах попадання з суші великої кількости теригенного матеріялу, останнім часом забруднення якого біологічно неґативними ПАВ швидко зростає через відповідні зміни клімату та циркуляції в морському басейні. В таких умовах відкла-

586

дається нестійкий недостатньо структурований пористий алевритовий і глинистий матеріял. Але в сучасному стані порушення екологічної рівноваги не тільки на поверхні Землі, а й у глибинах гідросфери можливі такі зміни, які роблять доступними процеси повторної дисперґації слабо затверділих пористих структур, наприклад, за зростання вітрової бурхливости моря та зміни напрямку переміщення води. Під час такого стану вже відкладені пористі алевритоглинисті породи під дією біоколоїдних процесів, морських хвиль і сильного вітру достатньо швидко протягом десятиліть знову трансформуються до дисперсного стану згідно з [20–22]. Бар'єрні острови, дюни та мілини відступають при цьому від суші, а утворений турбідітно-пелітовий мул виноситься за шельф і далі на верхні ділянки континентальних схилів, часто «нависаючи» над великими глибинами крутих схилів, глибина яких згідно з морськими картами може складати 2–5 км (рис. 2).

Накопичення матеріялу із пружньо-пластичними властивостями може досягати в цих умовах такого рівня, коли він починає «повзти» по схилу згідно з відомими та встановленими нещодавно новими реологічними характеристиками [12–16, 19–21, 26] та завдяки силам ґравітації. Реологічні криві, узагальнені на основі класичних і виконаних нами реологічних досліджень [12–16], представлено на рис. 3.

Сумісно аналізуючи дані, наведені на рис. 2 і 3, можна зробити декілька логічно обґрунтованих висновків. По-перше, турбідітнопелітовий матеріял, який може знаходитися на брівці континентального схилу іноді протягом десятків, сотень або тисяч років знаходиться в механічно напруженому стані, який характеризується як пружньо-пластичний. Тобто його поведінка підпорядковується в умовах початку течії переходом від пружнього до пластичного стану, що представлено на рис. 3, е у вигляді реологічних кривих, які відповідають прояву ефекту ультрааномальної в'язкости, відкритому недавно [12, 13]. Як бачимо, на рис. З представлено два типи кривих е ультрааномальної течії, яких підтверджено експериментально [12–14]. Згідно з кривими, які нахилені у правий бік (криві 1, рис. 3, е), течія (плазучість) дисперсних осадів, що мають максимально можливу концентрацію твердої фази та густину пасти, починається за достатніх для цих процесів навантаженнях. Криві 2 (рис. 3, *e*), нахилені у лівий бік, і перехідні до кривих типу «*e*» мають трохи понижену концентрацію та густину суспензії всього на долі або декілька відсотків у порівнянні з кривими 1 (рис. 3, e). Але це приводить до значного (на 20-30%) пониження механічного навантаження, за якого починається плазучість, що переходить у стресову течію.

Згідно з кривими *e1* і *e2* ультрааномальної течії, одержаними на реовіскозиметрі з коаксіяльними циліндрами, за зростаючого ґра-

вітаційного навантаження течія пришвидшується у часі [13], що уможливлює суспензіям переміщуватися з менш похилих мілководних шельфових (глибина до 200 м) прибережних на більш круті континентальні схили (глибина більше 200 м), що збільшує ефективність ґравітаційного навантаження, приводить до змішування осадів із морською водою і, як наслідок, до зменшення концентрації твердої фази та густини суспензії і різкого пришвидшення течії. При цьому течія вже підпорядковується режиму типу «e» (рис. 3, e), який відображає закономірності течії в умовах прояву ефекту гіпераномалії в'язкости. При цьому швидкість переміщення осадів ще збільшується.

Далі повторюється процес розрідження суспензії новими масами морської води, ще більше пониження концентрації твердої фази та густини осадів, перехід течії до типу «г» (дилатансії). Наступне пришвидшення течії суспензії приводить до переходу її до типу «в» (реопексія), а далі до типів «б» (тиксотропія) і «а» (течія неньютонової рідини).

Крім описаного механізму течії, на її швидкість позитивно впливає зростання крутизни схилів із глибиною, на яку переміщується осад. Із переходом течії послідовно від «e» до «a» вона експоненційно пришвидшується. Таким чином, починаючись як ламінарна (в умовах e і  $\partial$ ), течія переходить у турбулентний режим, який посилюється від умов «e» до «a». Лавиноподібний потік переміщується далі з такою великою швидкістю, за якої перемішування з морською водою завдяки дифузійним гальмуванням і впливу міцних наноструктурних фазових контактів зводиться практично до нуля.

Коли швидкість лавиноподібного потоку досягає 50-100 км/годину, він жене перед собою морську воду. Вона поступово гасить швидкість переміщення до досягнення потоком абісального дна океану, де утворюється кінцева слабоконцентрована суспензія, з якої йде кінцеве ґравітаційне осадження. Зафіксовані реальні наслідки таких катастрофічних процесів показали, що вони провокують перенесення осадів на віддалі до 700-1000 км, покриваючи абісальне дно на площах до 100 тис. км<sup>2</sup> і більше за висоти шару турбідітно-пелагічних відкладів у циклі Боума до 1 м і маси, яка досягає 170-200 млн. тон за один цикл.

Могутність катастрофічних турбідітно-пелагічних потоків може посилюватись або зменшуватися в умовах сильного вітру (шторми, тайфуни) залежно від його напрямку (від берега чи до берега), напрямку та сили прибережних і глибинних течій, хвиль цунамі, землетрусів тощо.

Найбільш могутні з цих потоків дають поштовх стресовим процесам, під якими розуміється швидкоплинний перехід матеріялу від пружнього до пластичного стану [13], в тому числі на значно більших довжинах прибережної зони брівки континентальних схилів. Відклади осадів також пришвидшують гідратаційні процеси автодисперґування на нанорівні твердої частини осадів [27]. В результаті таких чинників значно посилюються параметри катастрофічних турбідітних потоків, які поводять себе згідно з вже викладеними механізмами.



**Рис. 3.** Узагальнені реологічні характеристики течії залізооксидносилікатних матеріялів типу ЗАСМ і НЗАСМ.<sup>4</sup>



Рис. 4. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії ЗАСМ з вмістом морської солі у 28 г/дм<sup>3</sup>, з вологістю у 34% (*a*) і цієї ж ЗАСМ з вологістю у 34%, відмитої декантацією від високодисперсних частинок водою з вмістом морської солі у 28 г/дм<sup>3</sup> (*б*). ● прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву; ○ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>5</sup>



Рис. 5. Залежність ефективної в'язкости ( $\eta$ ) від напруги зсуву (P) для біоколоїдної суспензії ЗАСМ, відмитої декантацією від високодисперсних частинок (рис. 4,  $\delta$ ), з вологістю у 34% з додаванням: (a) 2% монтморилоніту; ( $\delta$ ) 4% монтморилоніту; (s) 6% монтморилоніту. • — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву;  $\circ$  — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>6</sup>



Рис. 6. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії відмитого від високодисперсних частинок ЗАСМ (рис. 4, *б*) з вологістю у 34% з додаванням: (*a*) 2% гідрослюди; (*б*) 4% гідрослюди. • — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву; ○ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>7</sup>

Таким чином, використання реовіскозиметра з коаксіяльними циліндрами для заміру реологічних параметрів біоколоїдних суспензій із максимально високим вмістом твердих компонентів і густиною, що відповідають характеру більшости морських континентальних відкладів, які підпорядковуються закономірностям ультрааномальної пружньо-пластичної деформації (рис. 3, криві *e*), уможливлює оцінити напругу, здатну спровокувати стресові явища у відкладах, а також їхню наступну катастрофічну поведінку.

Тому відкриття явища ультрааномальної течії та використання для його фіксації реовіскозиметра уможливлює внести позитивні зміни в оцінки течії морських відкладів, як це показано вище, у порівнянні з методою заміру розтікання з використанням Аттерберґового кільця.

Значення раніше виконаних реологічних досліджень [12–16] для розкриття та прогнозування механізмів поведінки морських турбідітних відкладів підтверджується також експериментальними да-



Рис. 7. Залежність ефективної в'язкости ( $\eta$ ) від напруги зсуву (P) для біоколоїдної суспензії відмитого від високодисперсних частинок ЗАСМ (рис. 4,  $\delta$ ) з вологістю у 34% з додаванням: (a) 2% каолініту; ( $\delta$ ) по 2% каолініту та гідрослюди; (s) по 2% каолініту, гідрослюди та монтморилоніту. • прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву;  $\circ$  — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>8</sup>



Рис. 8. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдної суспензії відмитого ЗАСМ (рис. 4, *б*) з вологістю у 34% з додаванням: (*a*) по 2% гідрослюди, каолініту та монтморилоніту й 1% нанокальциту; (*б*) по 2% гідрослюди, каолініту та монтморилоніту і 2% мікрокальциту. • та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, ○ та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>9</sup>



Рис. 9. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (*P*) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 34%, відмитих від високодисперсних частинок (рис. 4, б) з додаванням: (*a*) 1% нанокальциту; (б) 1% мікрокальциту. • та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, о та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.<sup>10</sup>

ними, наведеними на рис. 4-10 з поясненнями у підписах до них.

Розглянуті процеси є головним чином фізичними та фізикохемічними, які також вивчаються і фізико-хемічною геомеханікою. Однак ФХГМ уможливлює додатково досліджувати колоїднохемічні, біоколоїдні та нанохемічні процеси за допомогою реологічних метод, обґрунтовуючи їх рентґенофазовими, електронномікроскопічними, хемічними, мікробіологічними, спектральними й іншими методами. Особливо цікавими є біоколоїдні методи, в ос-



Рис. 10. Залежність ефективної в'язкости (η) від напруги зсуву (P) для: біоколоїдної суспензії ЗАСМ з вологістю у 36% і з вмістом морської солі в ропі у 28 г/дм<sup>3</sup>, відмитого ропою від високодисперсних частинок (a); зразка «a» з вмістом солі у 1 г/дм<sup>3</sup> і з додаванням 1% нанокальциту (b); зраз-« $\delta$ » з вмістом солі у 20 г/дм<sup>3</sup> (b); зразка « $\delta$ » з вмістом солі у: 25 г/дм<sup>3</sup> (1d), 30 г/дм<sup>3</sup> (2d), 35 г/дм<sup>3</sup> (3d).<sup>11</sup>

нову яких покладено вивчення біоколоїдних явищ як закономірностей колоїдно-хемічних взаємодій живої та неживої матерії у складі біогеоценозів [11, 20], а також вивчення колоїдно-хемічних і нанохемічних механізмів дисперґування природніх мінералів біогенним шляхом, що може розглядатись як важливе завдання для наступної роботи.

Аналогічними шляхами можливо вести і дослідження впливу на ці процеси термофільних хвиль, вивчення яких тільки починається, а також порушень екологічної рівноваги на океанічних ділянках гідросфери у зв'язку із зростаючим засміченням їх пластиковими й іншими органічними відходами. Останні в тропічних зонах океанів здатні під дією зовнішніх чинників і біогеоценозів достатньо швидко розкладатися з утворенням шкідливих для навколишнього середовища поверхнево-активних речовин (ПАР). Такі ПАР згідно з встановленими законами ФХГМ [20] та пришвидшення під їхнім впливом гідратаційного наноструктурного автодисперґуван-

Склад оксидів мас.%	Сапоніто- гетитова композиція	Турбідітно-елітовий мул Чорного моря	Монтморилоніт (нанодобавка до мулів і композицій у модельних системах)
$\mathrm{SiO}_2$	46,4	54,6	49,5
$Al_2O_3$	5,2	11,4	21,1
FeO	2,8	_	2,7
$Fe_2O_3$	22,2	5,5	—
CaO	4,1	3,7	5,7
MgO	0,5	1,5	1,6
MnO	0,4	0,1	—
$Na_2O$	0,9	0,2	0,4
$K_2O$	0,4	0,9	0,3
у.п.п.	17.1	12,1	18,2

**ТАБЛИЦЯ 2.** Хемічний склад типових залізоалюмосилікатних матеріялів (ЗАСМ і НЗАСМ).<sup>12</sup>

Примітка: у.п.п. — утрати при пропіканні.

ня твердих компонентів турбідітів [27] не тільки засмічують глибини океанів, а й збільшують неґативні екологічні наслідки від зростаючої частоти сходження лавинних потоків на абісальні глибинні океанські рівнини, в жолоби та провалля в місцях зіткнення континентальних плит. Оскільки слід чекати найближчим часом експоненційного неґативного впливу таких процесів, їх вивчення з метою розробки рекомендацій для управління подібними явищами за допомогою розвинених метод і уявлень стає нагальним і невідкладним завданням.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено наноструктурно-біоколоїдні трансформації ЗАСМ типу морських осадів та їхній вплив на реологічні властивості водних суспензій і дисперсій. Показано, що трансформації ЗАСМ істотно впливають на перебіг стресових і наступних катастрофічних процесів в осадах на схилах морів і океанів. За допомогою аналізи літературних даних і одержаних авторами роботи результатів досліджень розкрито причини та механізми поведінки дисперсій і осадів в умовах катастрофічних явищ.

Встановлено, що такі процеси й явища починаються при досягненні механічної (ґравітаційної) напруги, що відповідає початку пружньо-пластичної деформації дисперсій і осадів. Під дією різних чинників (ґравітація, землетруси, цунамі тощо) пружня деформа-

 $\mathbf{594}$ 

ція на початку процесу в ламінарних умовах переходить до ультрааномальної, а потім — до гіпераномальної пластичної течії. При подальшому лавиноподібному зростанні швидкости течії під впливом механічних напруг відбувається відповідний перехід від ламінарної до турбулентної течії (через дилататну, реопексну та тиксотропну стадії) величезних мас осадів і ґрунтів з утворенням катастрофічних турбідітних потоків.

Вперше показано, що такі явища контролюються контактними наноструктурними взаємодіями в дисперсіях, викликаними не тільки колоїдними, нанохемічними та геомеханічними, а й, в першу чергу, біоколоїдними процесами, зумовленими бактеріяльними та хемічними реакціями. В останніх важливу роль відіграють залізоредукувальні й автотрофні бактерії, які виробляють до 3000 амфіфільних ПАР пептидного ряду. Такі ПАР беруть участь у швидкій дисперґації мінералів осадів до нанорівня згідно із законами ФХГМ за рахунок пришвидшення деструкції залізоалюмосилікатів за механізмом автогідратаційного дисперґування в солоній морській воді.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА-REFERENCES

- 1. The Encyclopedia of Mineralogy. Encyclopaedia of Earth Science (Ed. K. Frye) (Stroudsburg, Pennsylvania: Hutchinson Ross Publishing Company: 1981), vol. IVB.
- 2. I. Verhoogen, F. J. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth: An Introduction to Physical Geology* (New York: Holt, Rinehart, and Winston, Inc.: 1970).
- 3. A. H. Bouma and Ch. G. Stone, *Fine-Grained Turbidite Systems* (American Association of Petroleum Geologists: 2002).
- 4. *Obshchaya Geologiya* [General Geology] (Ed. N. V. Koronovskiy) (Moscow: Publishing House of Moscow University 2002) (in Russian).
- 5. S. A. Lomas and P. Joseph, *Confined Turbidite Systems* (Geological Society of London: 2004).
- 6. I. L. Rezanov, *Velikie Katastrofy v Istorii Zemli* [Great Catastrophes in the Earth's History] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian).
- 7. A. E. Scheidegger, *Physical Aspects of Natural Catastrophes* (Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier: 1975).
- 8. P. K. Weul, *An Introduction to the Marine Environment* (New York: John Wiley and Sons: 1970).
- 9. R. A. Horne, Marine Chemistry: The Structure of Water and The Chemistry at the Hydrosphere (New York: Wiley–Interscience: 1969).
- 10. D. Li, Natural Disasters (New York: Infobase Publishing: 2008).
- 11. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, *Visnyk of the National* Academy of Sciences of Ukraine, **10**: 52 (2014) (in Russian).
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, and V. O. Oliinyk, *Nanocomposites, Nanostructures, and Their Applications*. *NANO 2018. Springer Proceedings in Physics, vol. 221* (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2019), p. 367; https://doi.org/10.1007/978-3-030-17759-1 25.

- A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, and V. O. Oliinyk, Nanochemistry, Biotechnology, Nanomaterials, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics, vol. 214 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2018), p. 215; https://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7 13.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, V. O. Oliinyk, and O. M. Nikipelova, Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications. NANO 2016. Springer Proceedings in Physics, vol. 195 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2017), p. 743; https://doi.org/10.1007/978-3-319-56422-7\_57.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, V. A. Oleinik, E. M. Nikipelova, and K. D. Babov, Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications. Springer Proceedings in Physics, vol. 183 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2016), p. 163; https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4\_14.
- I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, A. V. Panko, V. A. Prokopenko, V. A. Oleinik, and E. M. Nikipelova, Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics, vol. 167 (Eds. O. Fesenko and L. Yatsenko) (Cham: Springer: 2015), p. 233; https://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9 15.
- 17. Z. R. Ulberg, N. V. Pertsov, S. V. Garbara, S. V. Nechaev, and V. G. Stepanenko, *Reports AS USSR (Doklady). Ser. B*, **5**: 80 (1990) (in Russian).
- A. V. Panko, O. A. Tsyganovich, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, V. O. Olejnik, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 4: 609 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/4/nano\_vol14\_iss4\_p06 09p0626\_2016\_abstract.html.
- A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko, O. A. Tsyganovich, V. O. Olejnik, E. V. Ablets, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 4: 627 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/4/nano\_vol14\_iss4\_p06 27p0641 2016 abstract.html.
- V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, E. A. Tsyganovich, and A. V. Panko, *Visnyk of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 83 (2018) (in Russian).
- 21. V. O. Olejnik, A. V. Panko, I. G. Kovzun, E. A. Tsyganovich, V. A. Prokopenko, E. V. Ablets, and O. M. Nikipelova, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, 14, No. 2: 245 (2016) (in Russian); https://www.imp.kiev.ua/nanosys/en/articles/2016/2/nano\_vol14\_iss2\_p02 45p0258 2016 abstract.html.
- 22. V. A. Emelyanov, *Osnovy Morskoy Geoehkologii* [Basics of Marine Geoecology] (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
- 23. Y.-L. Li, K. O. Konhauser, and M. Zhai, *Earth and Planetary Science Letters*, 466: 103 (2017); https://doi.org/10.1016/j.epsl.2017.03.013.
- 24. E. D. Shchukin, A. V. Pertsov, E. A. Amelina, and A. S. Zelenev, *Colloid and* Surface Chemistry (Amsterdam: Elsevier: 2001).
- M. Usman, M. Abdelmoula, K. Hanna, B. Grégoire, P. Faure, and C. Raby, Journal of Solid State Chemistry, 194: 328 (2012); https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.05.022.

596

#### СТРУКТУРНІ, НАНОСТРУКТУРНІ ТА БІОКОЛОЇДНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ОСАДАХ 597

- 26. N. V. Pertsov, Colloid Journal, 60: 629 (1998) (in Russian).
- 27. E. D. Yakhnin, Vedushchie Uchyonyye-Kolloidniki Stran SNG (Reference) [Leading Colloid Scientists of CIS Countries] (Moscow: RAS: 1995), p. 18 (42) (in Russian).

UA-03142 Kyiv, Ukraine

UA-03056 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>State Agency 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology', 6, Lermontovskyy Lane,

<sup>1</sup>**TABLE 1.** Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NIASMs). <sup>2</sup> **Fig. 1.** Distribution of grains by size (particles, aggregates, sands) in most typical iron– aluminosilicate sediments (with admixtures of iron oxide–hydroxides).

<sup>3</sup> Fig. 2. Nanostructural-biocolloidal model of transportation, biocolloidal transformation, and converging of underwater catastrophic turbiditic current that provokes microvolcanic activity on a sea bottom or induces underwater earthquake.

 $^4$  Fig. 3. Generalized rheological flow characteristics of iron oxide–silicate materials of IASM and NIASM type.

<sup>5</sup> Fig. 4. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs with a content of sea salt of 28 g/dm<sup>3</sup> with 34% humidity (*a*) and the same IASMs with 34% humidity, washed by decanting from highly dispersed particles with water with content of sea salt of 28 g/dm<sup>3</sup> ( $\delta$ ). •—direct way of rheological curves with increasing shear stress; •— reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>6</sup> Fig. 5. Dependence of effective viscosity  $(\eta)$  on shear stress (P) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with 34% humidity and addition of: (a) 2% of montmorillonite, (b) 4% of montmorillonite, (c) 6% of montmorillonite. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>7</sup> Fig. 6. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with 34% humidity and addition of: (1) 2% of hydromica, (2) 4% of hydromica. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>8</sup> Fig. 7. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (1) 2% of kaolinite, (2) 2% of kaolinite and hydromica each, (3) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each. •—direct way of rheological curves with increasing shear stress;  $\circ$ —indirect way with decreasing of shear stress.

<sup>9</sup> Fig. 8. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (*a*) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each, and 1% of nanocalcite, (*b*) 2% of kaolinite, hydromica and montmorillonite each, and 2% of microcalcite. • and  $\blacktriangle$ -direct way of rheological curves with increasing shear stress,  $\circ$  and  $\triangle$ -reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>10</sup> Fig. 9. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs (washed by decanting from highly dispersed particles with water) with humidity 34% and addition of: (*a*) 1% of nanocalcite, ( $\delta$ ) 1% of microcalcite. • and  $\blacktriangle$ —direct way of rheological curves with increasing shear stress,  $\circ$  and  $\triangle$ —reverse way with decreasing of shear stress.

<sup>11</sup> Fig. 10. Dependence of effective viscosity ( $\eta$ ) on shear stress (*P*) for biocolloidal suspension of IASMs with humidity 36% and containing 28 g/dm<sup>3</sup> of sea salt in the brine washed by decanting from highly dispersed particles with water (*a*); sample '*a*' with a salt content of 1 g/dm<sup>3</sup> and with addition of 1% of nanocalcite ( $\delta$ ); sample ' $\delta$ ' with a salt content of 20 g/dm<sup>3</sup> (*s*); sample ' $\delta$ ' with a salt content of: 25 g/dm<sup>3</sup> (1d), 30 g/dm<sup>3</sup> (2d), 35 g/dm<sup>3</sup> (3d). <sup>12</sup> TABLE 2. Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NI-

<sup>12</sup> **TABLE 2.** Chemical composition of typical iron–aluminosilicate materials (IASMs and NI-ASMs).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>F. D. Ovcharenko Institute of Biocolloid Chemistry, N.A.S. of Ukraine, 42, Academician Vernadsky Blvd.,

 $<sup>^2</sup>National\ Technical\ University\ of\ Ukraine\ `Igor\ Sikorsky\ Kyiv\ Polytechnic\ Institute',$ 

<sup>37,</sup> Prosp. Peremohy,

UA-65014 Odesa, Ukraine