

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

Вплив наноструктурованих залізоалюмосилікатів на катастрофічні процеси на морських схилах і штучних дамбах

А. В. Панько¹, І. Г. Ковзун¹, В. А. Прокопенко^{1,2}, О. М. Нікіпелова³,
О. А. Циганович^{1,2}, В. О. Олійник¹, К. Е. Панова¹

¹*Інститут біологічної хімії ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України,
бульвар Акад. Вернадського, 42,
03142 Київ, Україна*

²*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

³*ДУ «Український науково-дослідницький інститут медичної реабілітації
і курортології МОЗ України»,
65014 Одеса, Україна*

З використанням сучасних фізико-хімічних метод досліджено колоїдні, нанохімічні та наноструктурні трансформації суспензій залізоалюмосилікатних композицій у модельних геомеханохімічних біологічних процесах. Розглянуто механізми катастрофічних процесів та їхній вплив на високодисперсні наноструктуровані глибинні морські пелітові осади у суміші з грубодисперсними карбонатно-залізоалюмосилікатними піщаними породами (турбідитами). Розглянуто модельні умови переміщення морських турбідітно-пелітових композицій у складі мулів прибережних шельфових зон із глибиною до 200 м та на підводних континентальних схилах на глибинах у 200–2000 м, а також їхню поведінку на глибинах у 2–8 км і взаємодію в глибоководних (8–10 км) міжконтинентальних впадинах і проваллях з магматичними напіврозтопленими залізоалюмосилікатними матеріалами. Вперше розглянуто й обґрунтовано механізми складних процесів формування, переміщення, течії, а також коагуляційно-конденсаційного наноструктурування й ущільнення залізоалюмосилікатних композицій із збереженням розвиненого нано- та мікропористого стану згідно із закономірностями фізико-хімічної геомеханіки та колоїдної нанонауки. Розглянуто роль вітрових і теплових впливів і спровокованих ними надводних турбулентних і підводних лямінарних (термофільних) хвиль для течії залізоалюмосилікатних осадів при катастрофічних явищах. Відмічено важливу роль і вплив на такі явища ефектів гіперано-

малії й ультрааномалії в'язкості залізоалюмосилікатних дисперсій за їхнього переходу від пружнього до пластичного стану. Надано відповідні моделі вказаних явищ і супроводжувальних їх реологічних процесів.

Using modern physicochemical methods, the colloidal, nanochemical, and nanostructural transformations of suspensions of iron–aluminosilicate compositions are investigated in model geomechanochemical biocolloid processes. Mechanisms of catastrophic processes and their effect on highly dispersed nanostructured deep marine pelitic sediments in combination with coarse-dispersed carbonate–iron–aluminosilicate sand (turbidites) are considered. Model conditions for displacement of marine turbidite–pelitic compositions in the composition of coastal shelf silt with a depth of up to 200 m and underwater continental slopes at depths of 200–2000 m as well as their behaviour at depths of 2–8 km and interaction in deep water (under 8–10 km) intercontinental trenches and dips with magmatic semi-molten iron–aluminosilicate materials are also considered. The mechanisms of complex processes of formation, displacement, flow as well as coagulation–condensation nanostructuring and compaction of iron–aluminosilicate compositions with the preservation of the developed nano- and microporous state are first considered and substantiated according to the laws of physicochemical geomechanics and colloidal nanoscience. The role of the wind and thermal influences as well as their superficial turbulent and underwater laminar (thermophilic) waves on the flowing of iron–aluminosilicate sediments during catastrophic phenomena is considered. The important role and influence on such phenomena of effects of hyperanomaly and ultraanomaly of viscosity of iron–aluminosilicate dispersions during their transition from elastic state to plastic one is mentioned. The corresponding models of the mentioned phenomena and the accompanying rheological processes are given.

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

Досягнення науки і техніки уможливають розробляти нові економічно обґрунтовані, екологічно безпечні й ефективні способи, технології та методи вирішення проблем, що виникають. Так, науково-технічний прогрес в області фізико-хімічної геомеханіки, геофізики, геохімії, біоколоїдної хімії, нанохімії, екобезпеки, медицини та курортології створив широкі можливості для використання з високою ефективністю сучасних високодисперсних залізоалюмосилікатних матеріалів Земної кори та композицій на їхній основі (ЗАСМ) в екобіотехнологіях, геотехнологіях, у медично-

лікувальній і косметичній практиці [1–6]. Останнім часом встановлено, що використання ЗАСМ найбільш ефективно у формі наноструктурованих систем (НЗАСС) і композицій (НЗАСМ), які є основою складних технологічних споруд типу дамб на водоймах, протифільтраційних донних екранів та антистресових (антикатастрофічних) домішок у складі надводних і підводних природних та антропогенних схилів [5]. Особливо цікавим на сучасному етапі розвитку таких досліджень є ще невивчене формування умов стресових зсувів високодисперсних ущільнених осадових і ґрунтів на підводних морських схилах і штучних дамбах з утворенням у подальшому швидких грязьових потоків із великими катастрофічними наслідками. Не розглянуто наукові основи механізмів дії ефектів ультрааномалії та гіпераномалії в'язкості [6], які провокують початкову ламінарну течію дисперсій НЗАСС і НЗАСМ. Не розглянуто процеси, що супроводжують таку течію, в фазових нанорозмірних зонах контактів частинок дисперсій НЗАСС за участю силосанових, залізогідроксидних і карбонатних структур. Не показано важливу роль вітрових хвиль у формуванні морських фазеолінових прибережних мулів із подальшою дією фізико-хімічних, біологічних і геомеханічних чинників, які приводять до утворення турбідітнумулових композицій на основі ЗАСМ і НЗАСМ на глибинних морських схилах. Недостатньо досліджено механізми контактної нанота мікроструктурної перебудови дисперсій НЗАСС і НЗАСМ в умовах переходу їх від пружного до пластичного стану та навпаки. Не надано відповідні моделі вказаних процесів. Тому важливість і актуальність зазначених досліджень у вказаних напрямках є незаперечною.

2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРІАЛІВ ДОСЛІДЖЕНЬ

Попередні початкові дослідження процесів трансформації під впливом геомеханічного та нанохімічного диспергування, полімінеральних мікродисперсних і наноструктурованих залізоалюмосилкатних систем і матеріалів (ЗАСС і НЗАСМ) природного та техногенного походження (залізні руди, ґрунти, пелітові осади, пелоїди, природні та термодеструктуровані глини, піски тощо) показали, що в результаті зміни чинників впливу на мікродисперсні та нанодисперсні ЗАСС і НЗАСМ між їхніми компонентами можуть відбуватися різні взаємодії [4–6]. До таких взаємодій у ЗАСС і НЗАСМ слід віднести відновлення або окиснення, подальше диспергування або контактне міжчастинкове ущільнення, ізотермічну перегонку, зміну поверхневого міжчастинкового або міжагрегатного наноструктурного фазового складу, хімічне вилужнювання, адсорбцію, адгезію, когезію, йонний обмін тощо. Такі взаємодії надають

дисперсним ЗАСС і НЗАСМ нових властивостей і змінюють їхні характеристики. Найчастіше подібні зміни виникають у Земній корі та на її поверхні в результаті природних або техногенних процесів. Однак дотепер про процеси, які відбуваються у таких системах і композиціях матеріалів, судять по кінцевих параметрах, що не пояснює першопричини та механізми початкових перетворень, які не завжди легко спостерігаються. Досі немає єдиних, науково обґрунтованих колоїдно-хемічних уявлень щодо трансформації полімінеральних ЗАСС і НЗАСМ в умовах їхнього геомеханічного та нанохемічного диспергування в природних геологічних умовах, відсутні також принципові моделі біоколоїдно-хемічних взаємодій у подібних системах, які б дали можливість обґрунтувати процеси управління поведінкою та характеристиками ЗАСС і НЗАСМ. Виходячи з цього, вибір об'єктів дослідження ґрунтувався на зразках із узагальнювальними колоїдно-хемічними властивостями, характерними для більшості ЗАСС і НЗАСМ. В якості конкретних залізоалюмосилікатних матеріалів раніше [4–6] вже було використано: різні ґрунти та глини; полімінеральні залізоалюмосилікатні композиції, виділені із залізних руд; пелагічні мілководні та глибоководні осади та пелоїди Чорного й Азовського морів, бентоніт і монтморилоніт, які використовувалися також в інших публікаціях [1–3]. Хемічний склад типових усереднених матеріалів наведено в табл.

Використані при дослідженні усереднені за складом глинисті й інші матеріали та композиції очищали за загальноприйнятими методиками [7] та подрібнювали до розміру частинок менше 63 мкм.

ТАБЛИЦЯ. Хемічний склад усереднених типових залізоалюмосилікатних матеріалів (ЗАСМ і НЗАСМ).¹

| Вміст оксидів, мас. % | Полімінеральна залізоалюмосилікатна композиція | Сапонітово-гетитова композиція | Мул Чорного моря | Монтморилоніт |
|--------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------|
| SiO ₂ | 19,5 | 46,4 | 54,6 | 49,5 |
| Al ₂ O ₃ | 2,9 | 5,2 | 11,4 | 21,1 |
| FeO | 2,6 | 2,8 | — | 2,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 50,1 | 22,2 | 5,5 | — |
| CaO | 2,87 | 4,1 | 3,7 | 5,7 |
| MgO | 0,6 | 0,5 | 1,5 | 1,6 |
| MnO | 7,9 | 0,4 | 0,1 | — |
| Na ₂ O | 0,3 | 0,9 | 0,2 | 0,4 |
| K ₂ O | 0,3 | 0,4 | 0,9 | 0,3 |
| в.п.п. | 13,9 | 17,1 | 12,1 | 18,2 |

Примітка: в.п.п. — втрати при прожарюванні.

Рентгенодифрактометричні та рентгенофлуоресцентні дослідження полімінеральних дисперсних систем і композицій (табл., рис. 1 і 2) показали, що в їхній структурі присутні мінерали каолініт, гідрослюда, монтморилоніт, глауконіт, сапоніт, гетит та інші. У складі дрібних фракцій у меншій кількості присутні змішаношаруваті утворення монтморилоніто-гідрослюдистого та глауконітового типу з перевагою гідрослюдистих утворень.

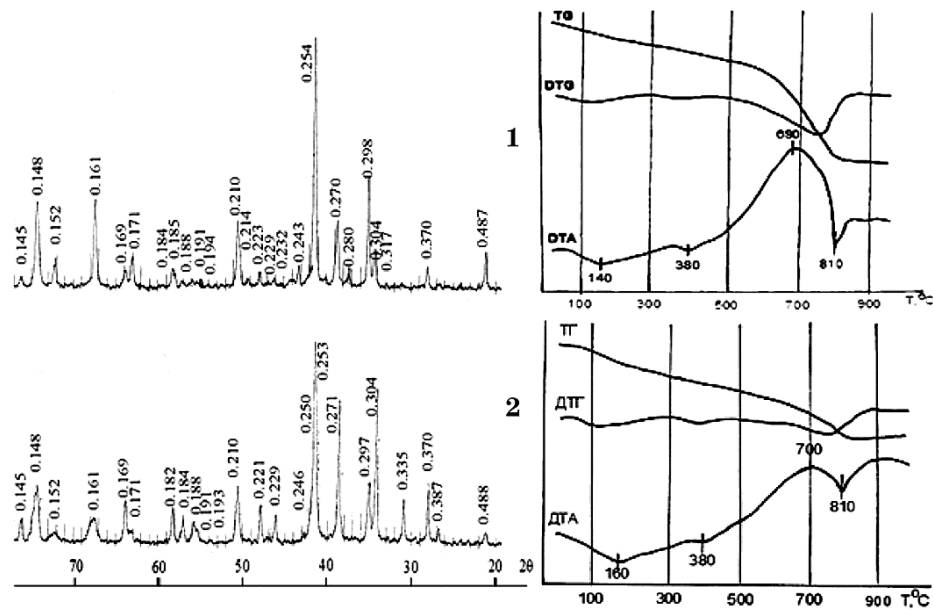


Рис. 1. Рентгенодифрактограми та термограми природнього (1) та відмитого (2) від глинистих мінералів і їхніх наночастинок залізоалюмосилікатного матеріалу.²

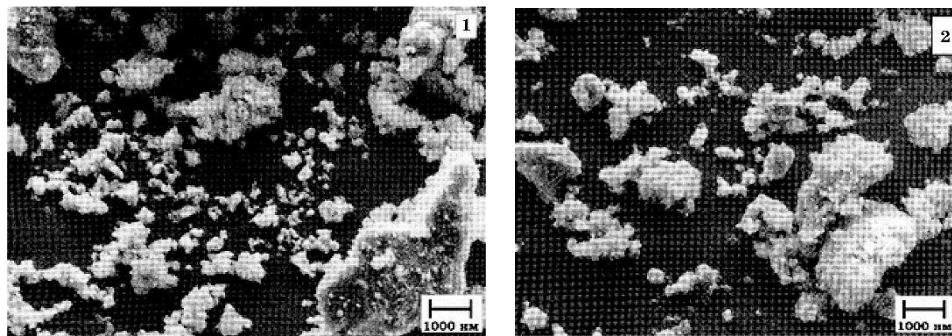


Рис. 2. Мікрофотографії природнього (1) та відмитого (2) від глинистих мінералів і їхніх наночастинок залізоалюмосилікатного матеріалу.³

Інфрачервоні спектри характеризувалися смугами поглинання з максимумами при 480, 546, 700, 805, 925, 950, 1020, 1047 та 1126 см^{-1} , які за даними [7, 8] відносяться до області валентних Si–O(Si)- та Si–O-коливань (1020, 1047, 1126 см^{-1}). Максимуми при 925 і 950 см^{-1} відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп, зв'язаних із октаедричними Al^{3+} -катіонами; смуга при 546 см^{-1} — відповідно, до деформаційних коливань вказаних вище груп у структурі каолініту [7]. Загальний вигляд триплету в області валентних коливань із максимумами 1020, 1047 і 1126 см^{-1} є більш характерним для каолінітів, ніж для гідрослюд.

Додаткове оброблення ЗАСС і НЗАСМ проводилося згідно з рекомендаціями [9, 10], а нанодисперсний карбонат кальцію готувався за методиками, викладеними в роботі [4].

В досліджах застосовували також хемічно чисті карбонат і гідроксид натрію; силікат натрію готували з гідроксиду натрію й аморфного кремнезему за загально відомими методиками. Суспензії досліджуваних матеріалів подрібнювали в порцеляновому кульовому млині в присутності хемічних добавок, що містять нанокластери та наночастинки.

3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

При дослідженні ЗАСС і НЗАСМ використано теоретичні методи моделювання й експериментальні методи: хемічну, реологічну, рентгенодифрактометричну, електронно-мікроскопічну, дериватографічну й ІЧ-спектроскопічну методи аналізу, а також за необхідності — гравітаційної та магнетної сепарації і медично-біологічні методи [4–10].

Хемічна та рентгенофлюоресцентна аналізи, використані при дослідженні зразків, виконувалися по відомих методиках якісної та кількісної метод аналізу залізоалюмосилікатних порід.

Рентгенодифрактометричну аналізу зразків здійснювали на дифрактометрі ДРОН-УМ-1 з CoK_α -випроміненням і ніклевим фільтром за кімнатної температури. Дифрактометр був сполучений із самописцем КСП-4 для запису дифрактограм. Зйомка проводилася за наступних умов: швидкість зйомки — 1 град/хв. Реєстрація Рентгенового випромінення здійснювалася на сцинтиляційному лічильнику БДС-6.

Електронна мікроскопія досліджених зразків. Електронно-мікроскопічні знімки одержували за допомогою електронного мікроскопа ПЭМУ фірми «Селмі» в режимі світлового поля. Застосовували також і сканувальні мікроскопи TESLA BN, JEOL NeoScore JCM-5000 і JEOL JSM6490 LV з енергодисперсійним приладом INCA ENERGY-450 (фірма Oxford, Великобританія).

Дериватографічна аналіза. Для термогравіметричних дослі-

дженів використовували дериватограф Q-1500 D MOM Budapest (Угорщина).

Реологічні характеристики досліджуваних систем і матеріалів визначали за допомогою ротаційного віскозиметра з коаксіальними циліндрами «Rheotest 2», з'єданого із самописцем.

Структурно-механічні властивості дисперсій вивчали також на приладі Вейлера–Ребіндера з автоматичним записом кривих деформація–час.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗА

4.1. Експериментальні та модельні уявлення про наноформування та трансформацію залізооксидно-гідроксидних алюмосилкатних фаз

Така проблема для силікатів і алюмосилікатів, засмічених оксидо-гідроксидами заліза, частково вже розглядалася [4–6, 11–17]. Вона тісно контактує з проблемою біологічної взаємодії мікроорганізмів із металічними та неметалічними поверхнями і з проблемою біологічної трансформації залізооксидно-алюмосилікатних матеріалів в процесі утворення НЗАСС [11–17]. У загальних рисах відомо, що біологічну взаємодію можуть спричиняти як самі мікроорганізми, так і їхні агресивні метаболіти — кислоти, луги, амфіфільні ПАВ та інші сполуки. При цьому на поверхні заліза, відновленого із ЗАСМ, або в структурі оксидо-гідроксидів та залізоалюмосилікатних полімінеральних утворень колонії бактерій можуть створювати нарости міцелія або слизу. Під ними йдуть відповідні мікробіологічні та хемічні біологічні процеси геомеханічного та фізико-хімічного диспергування, а також нанохемічної трансформації залізоалюмосилікатів. Такі явища характерні для диспергування та нанохемічної трансформації на поверхні оксидо-гідроксидів заліза і залізоалюмосилікатних структур, сульфідів та інших сполук. Так, наприклад відомо, що американська корпорація золотодобування в м. Денвер (шт. Колорадо) переробляє сульфідні руди у суміші із залізооксидно-алюмосилікатними породами за допомогою сульфобактерій роду *Thiobacillus* [11]; а поклади джеспілітів (залізкварцитів) виникли за 2 млрд років до нашого часу за участю ціанобактерій [12]. Відомо також, що силікатні бактерії допомагають вилужнюванню металів з руд [13], що свідчить про перспективність біологічної мікробіологічної гідрометалургії [14]. В [15, 16] показано, що в процесі використання мікробіологічної асоціації бактерій *T. Ferrooxidans* M1 (суміш бактерій *T. Thiooxidans*, *Leptospirillum* sp. з переважним вмістом *T. Ferrooxidans*) під час окиснення відбувалося диспергування залізоалюмосилікатної руди. Але механізми таких процесів на колоїдному, біологічному та нанорівні не розг-

лядалися.

Припускають, що у формуванні родовищ металів певну роль могли відігравати мікроорганізми. У лабораторних умовах на поживних середовищах, що містять розчинене та зависле (колоїдне) золото, протягом двох місяців вирощували певні спільноти мікроорганізмів і водоростей, що живуть в Охотському морі. Спектральна аналіза показала, що ці спільноти переводять золото з розчину та суспензій в осад. Частинки його розміром у 3–9 мкм становлять 35–70% осаду. Таким чином, було показано, що спільноти мікроорганізмів можуть брати участь у процесі, протилежному диспергаційному, тобто в укрупненні частинок золота та концентрації його в родовищах [17], що можливе і для інших матеріалів.

В процесах диспергування ЗАСМ і їх перетворення в НЗАСМ, як проміжні продукти, мають значення Green Rust (GR) або зелена іржа [18–20]. Вони виникають за участю мікроорганізмів у техногенних умовах, в лабораторній практиці та в довкіллі. Моделювання процесу фазоутворення GR в абіотичних умовах [18] або в умовах морської корозії [19] здійснювали за допомогою мікроорганізмів.

Взаємодію мікроорганізмів із мінералами й органічними речовинами в природних екосистемах детально досліджено в роботі [20]. Іншим, ще невивченим аспектом такого дослідження може стати встановлення колоїдно-хемічних механізмів формування різних мінералів, в т.ч. дисперсних залізооксидно-алюмосилікатних мінералів, біогенним шляхом з використанням мікроорганізмів. Це підтверджується дослідженнями усереднених зразків залізооксидно-алюмосилікатних пелагічних осадів (рис. 3).

Як бачимо з наведених даних, в умовах мікробіологічно-біологічного відновлювального процесу в пелагічній суспензії зростає концентрація двовалентного заліза та диспергування частинок усередненої суспензії при відновленні залізооксидно-алюмосилікатних структур за попереднім механізмом, який був розглянутий у [4–6] для конкретних неусереднених зразків. Дані, наведені в [4–6] та на рис. 3, мало відрізняються, що вказує на практичну незалежність процесу від змін складу ЗАСМ у визначених відхиленнях. Виділений із суспензії оксидо-гідроксидний матеріал за даними РФА мав структуру α -FeOOH (гетиту), який за певних умов переходив у магнетит (Fe_3O_4).

Таким чином, мікробіологічне вилужнювання залізооксидно-алюмосилікатних структур приводить до утворення α -FeOOH або Fe_3O_4 , що збігається з класичними уявленнями мінералогії [21]. Біологічний процес утворення гетиту чи то магнетиту проходить за рахунок неорганічних хемічних реакцій із використанням ферментних поверхнево-активних продуктів (ПАР) метаболізму мікроорганізмів. Роль ферментів, кількість яких в цьому процесі досягає 3000 [22], зводиться до їхньої дії як амфіфільних ПАР згідно із за-

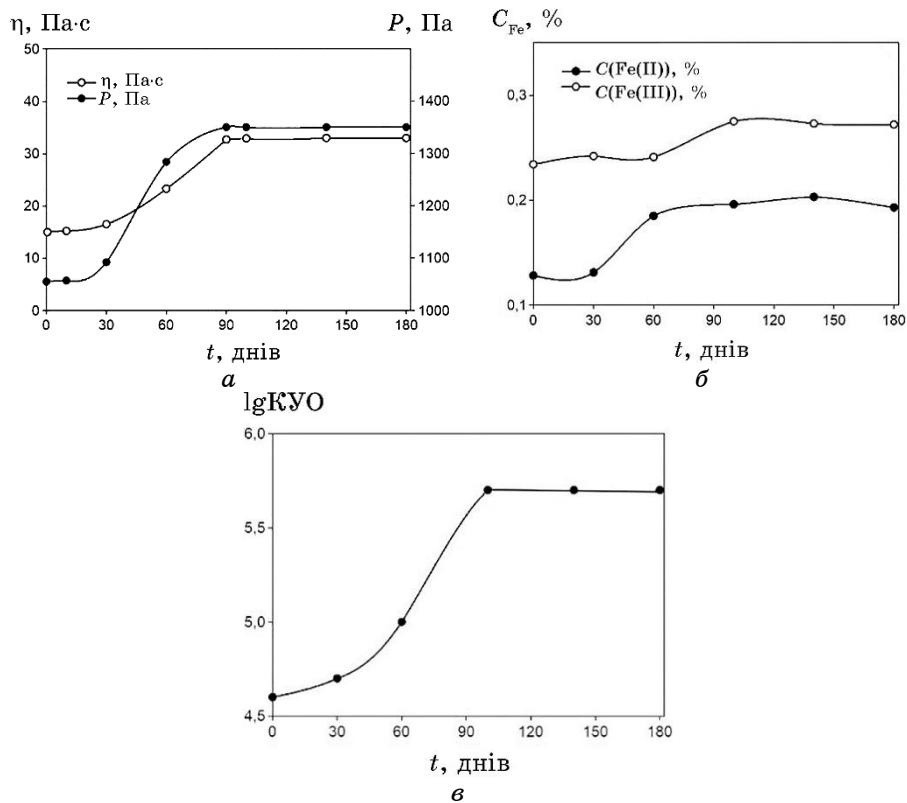
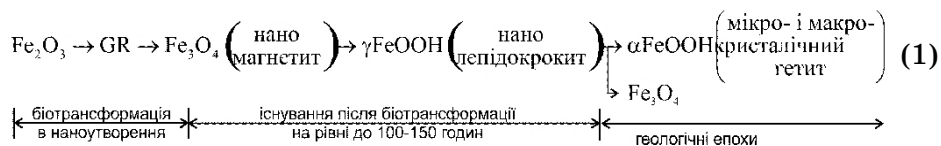


Рис. 3. Динаміка зміни в'язкості (η), напруги зсуву (P) та мікробіологічного показника ($lgKYO$) частково дезактивованих усереднених суспензій глибоководного мулу Чорного моря в процесі зростання його бальнеологічної активності, а також зміна вмісту C_{Fe} Fe(II) і Fe(III) в дисперсійному середовищі в процесах віднови-окиснення.⁴

конами фізико-хемічної геомеханіки [4, 6, 17]. Звертає на себе увагу й те, що зростання (рис. 3) в'язкості суспензії є найбільшим у період зростання кількості Fe(II) в дисперсійному середовищі в інтервалі 30–60 діб за одночасного падіння вмісту Fe(III). Це свідчить про те, що Fe(III) з дисперсійного середовища переходить у контактні зони мікрочастинок алюмосилікатів у вигляді фазових наноструктур і відповідає за міцність зв'язків і реологічні характеристики суспензій. Але такий феномен потребує подальших досліджень і їхньої аналізи.

Було також експериментально встановлено, що інтенсивний процес формування НЗАСС триває протягом 50–100 діб з наступним виходом системи у стаціонарний стан (рис. 3) в інтервалі 100–180 діб і початком ще малодосліджених подальших взаємодій. З цих да-

них найбільш вірогідним є модель біоколоїдного нанохемічного наноструктурного процесу, який проходить за наступною схемою:



З цієї схеми випливає, що Green Rust (GR), час існування яких не перевищує 50–100 годин [23], є проміжними речовинами і в подальшому переходять у наномагнетит (Fe_3O_4), нанолепідокрокит ($\gamma\text{-FeOOH}$) і мікрогетит ($\alpha\text{-FeOOH}$). Але конкретні механізми цих процесів практично не розкрито та не обґрунтовано, оскільки згідно з відомими хемічними моделями [23–25] в таких процесах бере участь рентгеноаморфна $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а на первинній стадії ще й FeO у вигляді нанокластерів, наноплівок або острівцевих наночастинок з розмірами менше 10 нм (область існування нанохемічних взаємодій) [26]. Тому наведений модель (1) не може вважатися повним і потребує складних і довготривалих подальших, більш детальних досліджень.

Ці особливості процесів можуть бути обґрунтовані в загальному вигляді при прийнятті як головного нанохемічного [26] та колоїдно-хемічного і біоколоїдного моделей [4–7, 27] та уявлень фізико-хемічної механіки і геомеханіки диспергування техногенних і руд-

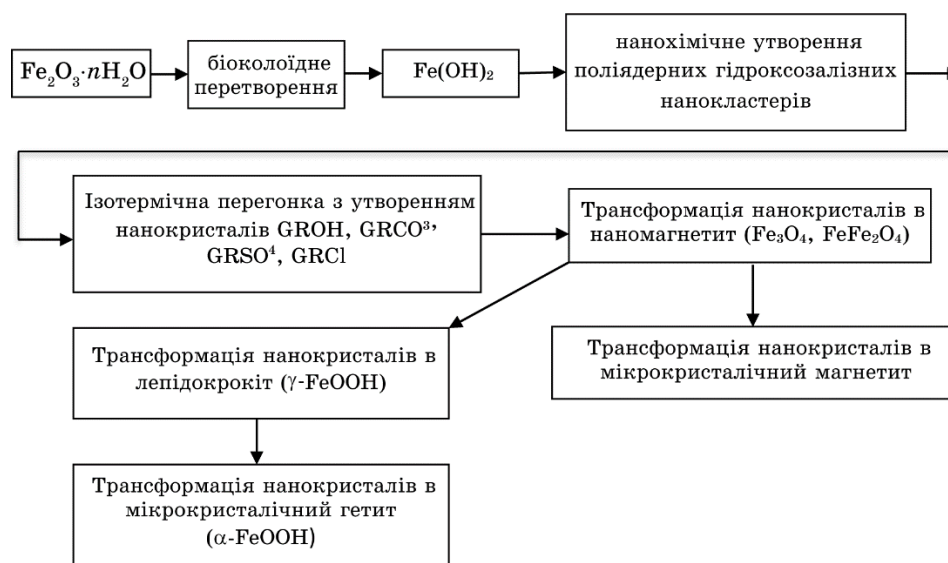


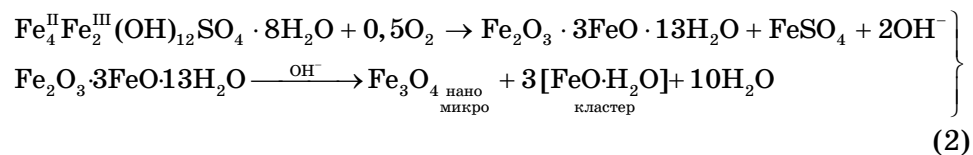
Рис. 4. Схема біоколоїдної нанотрансформації оксидо-гідроксидів заліза у складі ЗАСМ і НЗАСМ в контактних зонах колоїдних мікрочастинок.⁵

них матеріалів [28].

Теоретично більш повна схема (1) має виглядати наступним чином [4–7, 23–28], зображеним на рис. 4.

Схема (рис. 4) підтверджується і при аналізі даних [29], наведених на рис. 5. Як бачимо, розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_2$, який постачає Fe^{2+} для утворення GR, найбільша в лужному середовищі (pH 8–11), в той час як розчинність $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в цьому інтервалі менша. Тому процес в цілому лімітується утворенням гідроксид-йонів, які компенсують паралельне утворення H^+ -йонів. Це [23] приводить до зсування рівноваги процесу в бік утворення лепідокрокіту ($\alpha\text{-FeOOH}$). Але цей висновок, наданий у [23], не підтверджується висновками [21] і [29].

За загально відомими уявленнями ([29], рис. 5) більш вірогідне існування протягом часу, в т.ч. геологічного, гетиту, а не лепідокрокіту, який є проміжною хемічною сполукою [21]. Далі утворюється за участю Green Rust найбільш стійкий (з мінералогічного погляду [21]) магнетит (Fe_3O_4 , FeFe_2O_4), наприклад за схемою:



Згідно з рис. 5, магнетит найбільш стійкий в інтервалі pH 8–12, в той час як гетит більш стійкий при pH 6–10. Це пояснюють тим, що вивчений у [23] процес йде у більш кислому середовищі на спеціальному модельному пристрої з обертовим залізним диском. Це приводить до виникнення, в першу чергу, лепідокрокіту, що в умовах дослідів, в яких процес лімітується швидкістю дифузії, переходить у гетит, в той час як магнетит виникає значно пізніше, після утво-

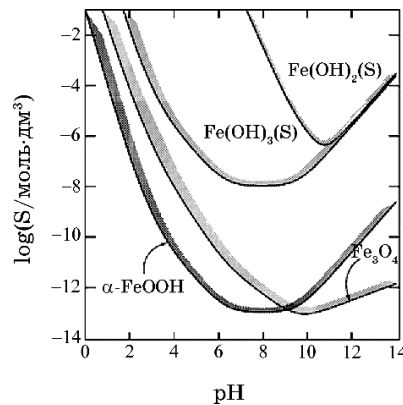
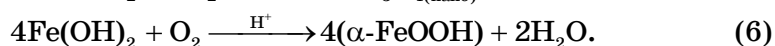
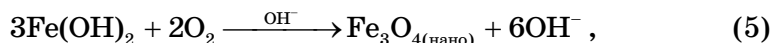
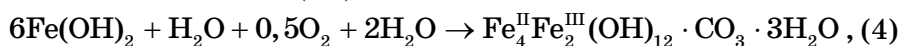
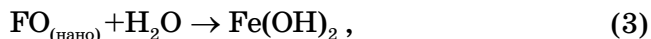


Рис. 5. Існування залізних сполук в залежності від pH [29].⁶

рення необхідної кількості йонів OH^- і їхньої дифузійної доставки в зону реакцій.

Найбільш характерні при цьому також наступні хемічні реакції:



Таким чином, проведене модельне дослідження й аналіза одержаних даних, а також літературних відомостей показали, що процес контактних взаємодій у НЗАСС і НЗАСМ залежить від їхніх нанохемічних, біоколоїдних і колоїдно-хемічних трансформацій, пов'язаних з оксидами заліза. Він є основою механізмів техногенних і геологічних перетворень складових штучних дамб і підводних осадів на морських схилах. Такі перетворення можуть приводити до стресових (катастрофічних) процесів. Проведені попередні дослідження мінералогічних процесів у Земній корі [4–7] також збігаються з висновками роботи [30] і є важливими для розвитку подібних уявлень фізико-хемічної геомеханіки в теорії катастроф [31–36], яка може бути розвинутою за допомогою реологічної методи і явищ пружньо-пластичної, ультрааномальної та гіпераномальної течії дисперсій [4–6, 21–28].

4.2. Моделювання геомеханічних катастрофічних процесів в осадах на морських схилах

Вказані явища та процеси проходять в умовах накопичення дисперсних турбідітно-пелітових морських осадів [4–6, 21–28, 30]. Умови накопичення пов'язані, в першу чергу, з географією седиментаційного басейна, його віддаллю від берега, на якому переміщується теригенний матеріал, а також умовами циркуляції води в залежності від вітрових, термофільних та інших процесів. Залежно від геологічних чинників, осади накопичуються на різних ділянках схилів і морського дна: шельфах (глибини до 200 м), континентальних схилах, на дні глибоководних жолобів і басейнів, абісальних (глибинних) рівнинах з абісальними пагорбами висотою від 50 до 500 м, а також на вершинах і схилах більш високих підводних піднять (гір). В кінцевому рахунку осади із зміною природних і геологічних умов, особливо зміни характеру поверхневих і підводних термофільних хвиль під впливом сили вітрових потоків, які можуть досягати рівня тайфунів, або вплив цунамі, або при впливі зміни на-

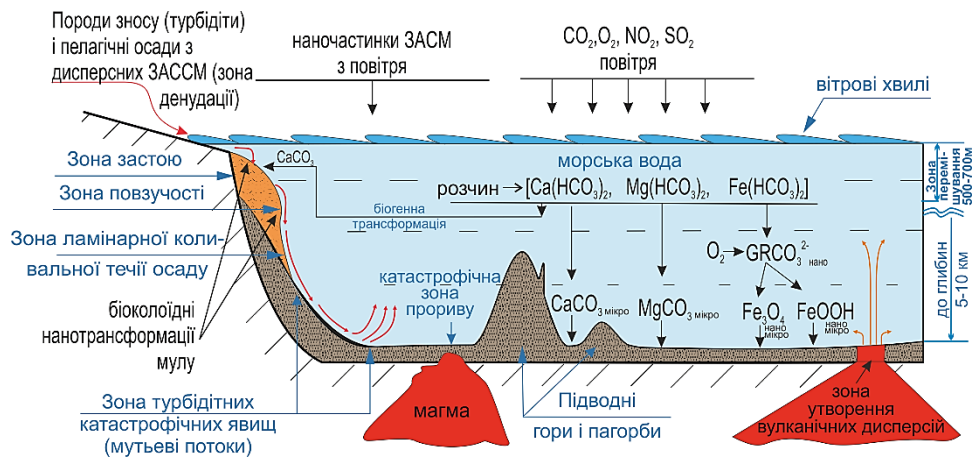


Рис. 6. Модель сучасних наноструктурних морських перетворень ЗАСМ та відкладень пелітових осадів і турбідитів на схилах і абісальних рівнинах, які супроводжуються катастрофічними явищами.⁷

прямку прибережних течій, постійно накопичуються на дні глибоководних жолобів і котловин та на абісальних рівнинах.

В інших випадках турбідітно-пелітові осадки також рано чи то пізно переміщуються на вищевказані ділянки морського дна. Як правило, такі процеси проходять упродовж десятків тисяч і мільйонів років. В більш довгі геологічні епохи всі вони згідно із законами колоїдної хемії та фізико-хемічної геомеханіки можуть ущільнюватися в умовах початкових коагуляційно-конденсаційних процесів протягом тисяч років, а з часом ущільнюються і до твердого кам'янистого стану. Таким чином, найбільш цікавими з точки зору виникнення катастрофічних процесів швидкого переміщення є осадки, які накопичуються в достатньо великих кількостях протягом тисяч років на континентальних схилах і схилах підводних гір вулканічного походження, розташованих на абісальних рівнинах [31, 32]. Модельну схему таких процесів надано на рис. 6.

Найбільш розповсюдженими серед осадків, які поступають на схили та морське дно, є пелагічні мули з домішками біогенних (біоколоїдних) осадків та турбідітні відкладення, які формуються при інтенсивних турбулентних вітро-хвильових циркуляціях, наприклад тайфунах. При цьому диспергувальна дія виникаючих морських хвиль може поширюватися на глибини у декілька кілометрів замість звичайних 500–700 м [31].

Пелагічні осадки разом з турбідитами в більшості випадків накопичувалися останні 18 тис. років у шельфових зонах морів в ході процесів денудації, а також на схилах підводних пагорбів і гір (пелітові відкладення) [31, 32]. Характер осадків, нагромаджуваних у

шельфових зонах морів, пов'язаний із характеристиками теригенного матеріалу, який поступає з суші та з мулом річок і залежить від вітрової циркуляції в морському басейні. Там, де теригенний матеріал поступає швидко, відкладаються полідисперсні алевритові та глинисті породи, в тому числі і з розмірами частинок до 40–60 нм. Під час транспортування під дією вітру вони відкладаються у вигляді алеврито-глинистого матеріалу на поверхні прототурбідітного піску. Останній є продуктом переробки вітровими хвилями бар'єрних островів, які відповідно відступають до суші. Якщо з суші приходить мало обломків, то на шельфі можлива біоколоїдна (біогенна) та хомогенна карбонатна седиментація на поверхні піскових частинок. При домішуванні холодної глибинної води, насиченої $\text{Ca}(\text{Mg})(\text{HCO}_3)_2$, вона нагрівається, і бікарбонати переходять у карбонати, головним чином CaCO_3 [4, 9]. Останній випадає в осад з води у вигляді нестабільних дрібних кристалів арагоніту та за дії біоколоїдних процесів при гнитті водоростей [37]. Під впливом слабких хвиль і течій осажені на поверхні обломків залізоалюмосилікатів мікроконкреції CaCO_3 утворюють великі надводні або підводні дюни з вапнякового полімінерального піску типу ЗАСМ. Під час штормів такі турбідітні піски переміщуються на континентальні схили, сповзають далі й іноді створюють могутні катастрофічні турбідітні потоки, енергетична напруженість яких може досягати високих значень.

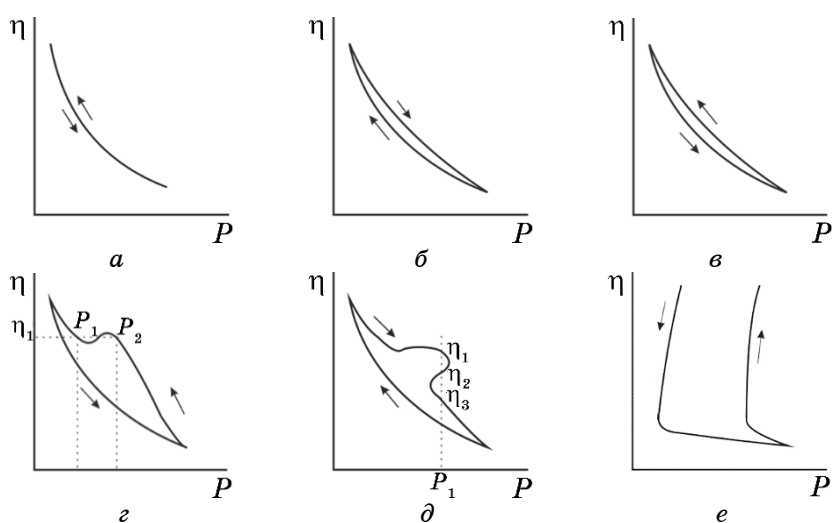


Рис. 7. Криві збільшення течії різних дисперсій, мулів або осадів у напрямку від *e* до *a* або зменшення в напрямку від *a* до *e*: *a* — неньютонівські, → *b* — тиксотропні, → *c* — реопексні, → *c* — дилатантні, → *d* — гіпераномальні, → *e* — ультрааномальні.⁸

В більшості випадків осади, які акумулюються на морських схилах і глибинному ложі океану, представлені, головним чином, тонкодисперсними пелагічними мулами з домішками турбідитів, які виникають протягом довгого часу також з пилу, який приносить вітер. Тому їхня швидкість накопичення та переміщення — невелика згідно з [31–32]. Таким чином, апріорі було прийнято, що мулові та турбідитні потоки не мають значного внеску в переміщення морських осадів. Ця хибна думка ґрунтується на тому, що достатньо рідко фіксуються катастрофічні явища, в ході яких у глибокі ділянки океану може транспортуватися величезна кількість осадів [33]. При цьому їхня енергетична напруженість може досягати рівня ядерного вибуху [34–36]. Так, з 1929 року зафіксовано декілька випадків розриву підводних кабелів, викликаних могутніми турбідитними потоками. Є очевидним, що такі потоки формуються достатньо часто, але їхні катастрофічні зіткнення з техногенними спорудами відбуваються рідко. Так, відкладення абісальних рівнин представлені перешаруваннями турбідитів з тонкими наноструктурованими пелагічними осадами. Цими процесами пояснюються великі нашарування мулів і турбідитів у глибинних жолобах океанів товщиною до 30 км, які орієнтовно формувалися протягом 1–3 млн років. Звідси виходить, що як у теперішні часи, так і в геологічній історії Землі катастрофічні явища відіграють значну роль, в той же час як їх вивченню, особливо впливу на них нанохемічних, біологічних, колоїдно-хемічних і геомеханічних процесів, які контролюються законами фізико-хемічної геомеханіки як розділу колоїдної хемії, приділено недостатньо уваги, особливо впливу реологічних явищ. Такі явища попередньо вже розглядалися [5, 6, 10] з погляду на їхню роль у трансформації характеру пружньо-пластичної течії під дією гравітації суспензій, мулів і осадів, а також в залежності від їхнього водовмісту, умов переміщення та швидкості пересування. Узагальнені результати цих досліджень представлено на рис. 7; з них виходить, що ультрааномалія в'язкості (криві *e*) проявляється при мінімальній вологості та в умовах пружньо-пластичної деформації. Тобто в таких умовах переміщення осадів (рис. 6) потребує найбільших гравітаційних зусиль.

Таким чином, дисперсія, суспензія, мул або осад будуть стійкими до стресових впливів, якщо їхня течія не переходить з ламінарної в турбулентну в умовах початкового прояву ультрааномалії в'язкості під дією гравітаційних сил. Така в'язкість відповідно пов'язана, крім вологості, із особливостями дисперсної фази, її гранулометричним складом, співвідношенням нано-, колоїдних, мікро- і макрочастинок, мінералізацією дисперсійного середовища, біологічними, геомеханічними, хемічними, вітровими й іншими чинниками. Частково такі залежності вже демонструвалися в опублікованих дослідженнях [4–6, 9–10] і потребують подальшого ви-

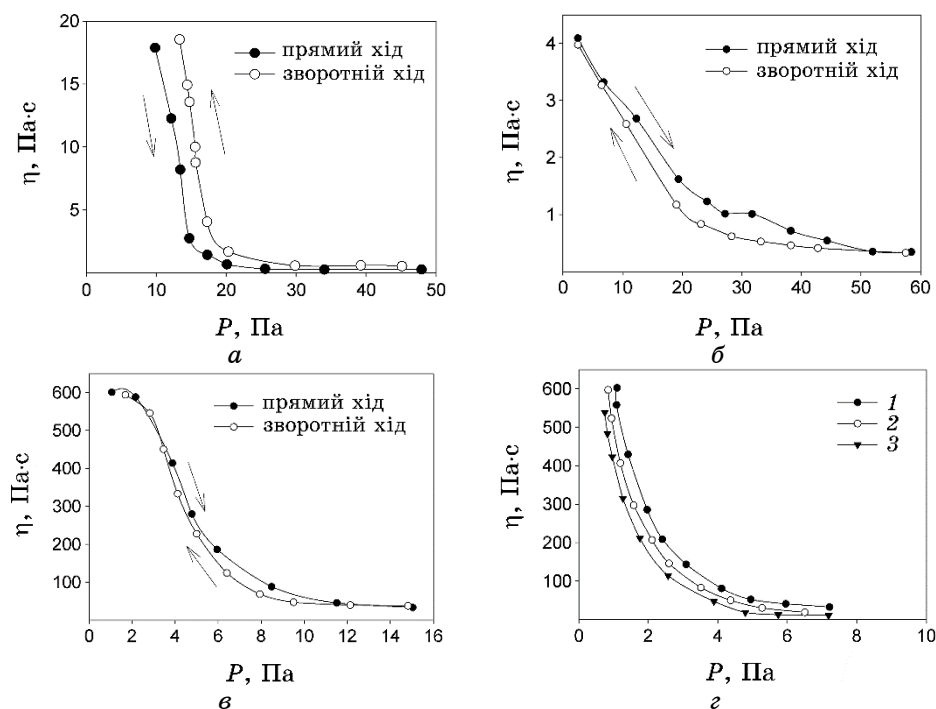


Рис. 8. Залежність ефективної в'язкості (η) від напруги зсуву (P) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 34% і з вмістом морської солі в ропі у 28 г/дм³: зразка, відмитого ропом від високодисперсних частинок (а), зразка «а» з вмістом солі у 1 г/дм³ і з додаванням 1% нанокальциту (б); зразка «б» з вмістом солі у 20 г/дм³ (в); зразка «б» з вмістом солі у: 25 г/дм³ (1), 30 г/дм³ (2), 35 г/дм³ (3) (з).⁹

вчення з метою узагальнення їх і класифікації.

З аналізу літературних і наведених вище даних (рис. 1–7, табл. 1), а також результатів, наведених на рис. 8 і 9, виходить, що катастрофічні процеси на морських схилах у присутності наноструктурованих залізоалюмосилікатів залежать від багатьох чинників, перш за все, таких, як наноструктурні, біоколоїдні, колоїдно-хемічні, механо-хемічні, механічні та інші, які сумарно фіксуються в різних реологічних явищах, що вивчаються фізико-хемічною механікою та геомеханікою. Відповідно, аналіза конкретних даних, одержаних із зразків осадових на морських схилах, уможливить з використанням представлених в даному дослідженні уявлень прогнозувати поведінку конкретних осадових на морських схилах, а також на надводних дамбах, схилах і попереджати їхні катастрофічні зсуви в умовах стресових впливів (землетруси, тайфуни, хвилі цунами, великі техногенні та гравітаційні навантаження тощо).

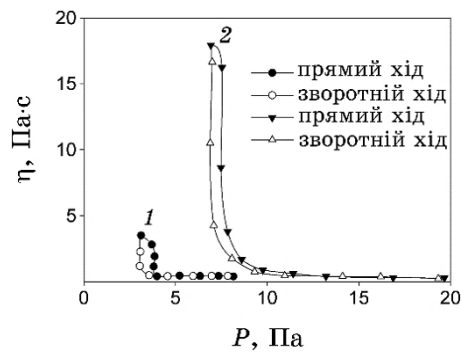


Рис. 9. Залежність ефективної в'язкості (η) від напруги зсуву (P) для біоколоїдних суспензій ЗАСМ з вологістю у 36%, відмитих від високодисперсних частинок (рис. 8, а) з додаванням: (1) — 1% нанокальциту, (2) — 1% мікрокальциту. ● та ▲ — прямий хід реологічних кривих при збільшенні напруги зсуву, ○ та Δ — зворотній хід при зменшенні напруги зсуву.¹⁰

5. ВИСНОВКИ

На теоретично-модельному рівні й експериментально перевірено та узагальнено вплив фізичних, колоїдно-хімічних, нанохімічних, геомеханічних і мікробіологічно-біоколоїдних чинників на наноструктурне контактне формування та реологічну поведінку реальних і модельних залізоалюмосилікатних мінеральних утворень. Показано, що формування різних НЗАСС та НЗАСМ із ЗАСС та ЗАСМ має подібний характер, залежить від трансформації сполук заліза поряд із силікатними та карбонатними перетвореннями і приводить до кінцевого одержання структур типу гетиту (α -FeOOH) або магнетиту Fe_3O_4 , що збігається з висновками геолого-мінералогічних досліджень. Розглянуто роль реологічних явищ і фізико-хімічної геомеханіки при наноструктурних трансформаціях залізоалюмосилікатних утворень у наближених до стресових умовах. На модельному рівні відмічено роль механічного та вітрового чинників, а також диспергування ЗАСС і ЗАСМ у стресових умовах при їхніх первинних наноструктурних і мінералогічних контактних перетвореннях. Відмічено також, що існування сполук типу Green Rust в НЗАСС не перевищує 75–100 годин, потребує спеціальних умов утворення, і тому їхня роль у процесах трансформації не є визначною. Показано, що мікробіологічні процеси в залізооксидосилікатних структурах приводять до кінцевого утворення гетиту або магнетиту в залежності від рН, а біоколоїдні перетворення проходять за рахунок неорганічних хімічних реакцій і за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів.

Вперше показано, що нанохімічні, механохімічні та фізико-механічні контактні взаємодії в наноструктурованих ЗАСМ у при-

сутності біогеоценозів контролюються біоколоїдними процесами, зумовленими бактеріяльними та хемічними реакціями; із зменшенням вологості дисперсій НЗАСМ, їхня течія зменшується в напрямку: тиксотропія \rightarrow дилатансія \rightleftharpoons реопексія \rightarrow гіпераномалія \rightarrow ультрааномалія в'язкості, а в умовах катастрофічного сповзання осадів зі схилів — збільшується в зворотньому напрямку з наростаючою швидкістю, переходячи від ламінарної течії до лавиноподібних (катастрофічних) потоків суміші мулів і турбідитів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. C. Gomes, M.-I. Carretero, and M. Pozo, *Applied Clay Science*, **75–76**: 28 (2013).
2. M. Rosa, P. Ferreira, and D. Santos, *Proc. of Conf. 'GeoMed 2011—4th International Conference on Medical Geology'* (Italy: 2011), p. 231.
3. M. Pozo, M. I. Carretero, and F. Maraver, *Proc. of Conf. 'XV International Clay Conference'* (Rio de Janeiro: 2013), vol. **48**, p. 50.
4. A. V. Panko, I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg et al., *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics* (Springer: 2016), vol. **183**, p. 163; http://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_14.
5. A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova et al., *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics* (Springer: 2019), vol. **221**, p. 367; https://doi.org/1007/978-3-030-17759-1_25.
6. A. V. Panko, I. G. Kovzun, O. M. Nikipelova et al., *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies and Applications. Springer Proceedings in Physics* (Springer: 2018), vol. **214**, p. 215; http://doi.org/10.1007/978-3-319-92567-7_13.
7. Yu. I. Tarasevich and F. D. Ovcharenko, *Adsorbtsiya na Glinistykh Mineralakh* [Adsorption on Clay Minerals] (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
8. N. I. Plusnina, *Infrakrasnyye Spektry Silikatov* [IR-Spectra of Silicates] (Moscow: Izdat. MGU: 1967).
9. I. G. Kovzun, Z. R. Ulberg, A. V. Panko et al., *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics* (Springer: 2015), vol. **167**, p. 233; http://doi.org/10.1007/978-3-319-18543-9_15.
10. A. V. Panko, I. G. Kovzun, V. A. Prokopenko et al., *Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites, and Surface Studies. Springer Proceedings in Physics* (Springer: 2017), vol. **195**, p. 743; http://doi.org/10.1007/978-3-319-54422-7_57.
11. E. L. Pekhtasheva, *Biopovrezhdeniya Neprodovolstvennykh Tovarov* [Bio-damages of Non-Food Products] (Ed. A. I. Neverov) (Moscow: 'Dashkov and K': 2013).
12. A. Yu. Rezanov, G. A. Zavarzin, A. Yu. Rezanov, *Vestnik RAN*, **67**, No. 6: 241 (1997) (in Russian).
13. Z. R. Ulberg, N. V. Pertsov, S. V. Gabara et al., *Doklady AN USSR. Ser. B*, **5**: 80 (1990) (in Russian).
14. I. A. Brierly, *Advanced Materials Research*, **20–21**: 3 (2007).

15. V. I. Podolska, A. I. Ermolenko, Z. R. Ulberg, and N. V. Pertsov, *Ekotekhnologii i Resursoberezhenie*, **6**: 22 (2003) (in Russian).
16. Z. R. Ulberg and V. I. Podolska, *Visn. Nats. Akad. Nauk Ukr.*, **3**: 18 (2011) (in Ukrainian).
17. V. A. Prokopenko, I. G. Kovzun, and Z. R. Ulberg, *Visn. Nats. Akad. Nauk Ukr.*, **10**: 52 (2014) (in Ukrainian).
18. V. H. Grassian, *Environmental Catalysis* (New York: Taylor&Francis Group: 2005).
19. Y. Waseda and Sh. Suzuki, *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces* (Springer: 2006).
20. *Interactions Between Soil Particles and Microorganisms: Impact on the Terrestrial Ecosystem* (Eds. P. M. Huang, J.-M. Bollag, and N. Senesi) (Wiley: 2002).
21. N. P. Scherbak, V. I. Pavlishin, A. L. Litvin et al., *Mineraly Ukrainy: Kratkiy Spravochnik* [Minerals of Ukraine: Short Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
22. Yu. M. Kessler and A. L. Zaitsev, *Solvofobnyye Ehffekty* [Solvophobic Effects] (Leningrad: Khimiya: 1989) (in Russian).
23. O. M. Lavrynenko, V. I. Kovalchuk, S. V. Netreba, and Z. R. Ulberg, *Nanostudies*, **7**: 295 (2013).
24. T. Sugimoto and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, No. 1: 227 (1979).
25. M. H. Karapetyants, *Vvedenie v Teoriyu Khimicheskikh Protessov* [Introduction to the Theory of Chemical Processes] (Moscow: Vysshaya Shkola: 1970) (in Russian).
26. G. B. Sergeev, *Nanokhimiya* [Nanochemistry] (Moscow: Izd. MGU: 2003) (in Russian).
27. M. E. Pozin, *Tekhnologiya Mineralnykh Soley. 3-e Izdanie* [The Technology of Mineral Salts. 3rd Edition] (Leningrad: Khimiya: 1970) (in Russian).
28. N. V. Pertsov, *Colloid Journal*, **60**, No. 5: 578 (1998).
29. H. Tamura, *Corros. Sci.*, **50**, No. 7: 1872 (2008).
30. M. Usman, M. Abdelmoula, K. Hanna et al., *Journal of Solid State Chemistry*, **194**: 328 (2012).
31. I. Verhoogen, F. I. Turner, L. E. Weiss et al., *The Earth. An Introduction to Physical Geology* (New York–Montreal–London–Sydney: Holt Rinehart and Winston Inc.: 1970).
32. P. K. Weyl, *An Introduction to the Marine Environment* (New York: John Wiley and Sons: 1970).
33. A. E. Scheidegger, *Physical Aspects of Natural Catastrophes* (Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier: 1975).
34. T. Asada, K. Isibasi, and T. Matsuda, *Metody Prognoza Zemletryaseny. Ikh Primenenie v Yaponii* [Methods of Prognosis of the Earthquakes. Their Application in Japan] (Moscow: Nedra: 1984) (in Russian).
35. I. L. Rezanov, *Velikie Katastrofy v Istorii Zemli* [Great Disasters in the History of the Earth] (Moscow: Nauka: 1980) (in Russian).
36. Lee Devis, *Natural Disasters* (New York: Infobase Publishing: 2008).
37. R. A. Horne, *Marine Chemistry* (New York: Wiley Interscience: 1969).

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

²*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Prosp. Peremohy,
UA-03056 Kyiv, Ukraine*

³*State Agency 'Ukrainian Research Institute of Medical Rehabilitation and Balneology',
6, Lermontovskiy Lane,
UA-65014 Odesa, Ukraine*

¹ **TABLE.** Chemical composition of averaged typical iron-aluminosilicate materials (IASMs and NIASMs).

² **Fig. 1.** XRD images and thermograms of natural (1) and washed (2) from clay minerals and their nanoparticles of iron-aluminosilicate material.

³ **Fig. 2.** SEM images of natural (1) and washed (2) from clay minerals and their nanoparticles of iron-aluminosilicate material.

⁴ **Fig. 3.** Change dynamic of viscosity (η) and microbiological index (lgCFU) of partly deactivated averaged suspensions of The Black Sea ooze in the process of its balneological activity increasing, and change of Fe(II) and Fe(III) concentration (C_{Fe}) in disperse medium while the redox processes.

⁵ **Fig. 4.** Scheme of biocolloidal nanotransformation of iron oxide-hydroxides in a composition of IASMs and NIASMs in contact zones of colloid microparticles.

⁶ **Fig. 5.** Existence of iron compounds dependent on pH [29].

⁷ **Fig. 6.** The model of modern nanostructural marine transformations of IASMs and deposits of pelitic sediments and turbidites on the slopes and abyssal plains that can be accompanied by catastrophic phenomena.

⁸ **Fig. 7.** The curves of increasing of flow of dispersions, oozes or sediments in direction from e to a , and its decreasing in direction from a to e : a —non-Newtonian; σ —thixotropic; ϵ —rheopexic; z —dilatant; θ —hyperanomalous; e —ultraanomalous.

⁹ **Fig. 8.** Dependence of effective viscosity (η) on shear stress (P) for biocolloidal suspension of IASMs with 34% humidity and with a content of sea salt of 28 g/dm³ in brine: the sample washed with same brine from highly dispersed particles (a); the ' a ' sample with content of salt of 1 g/dm³ and with addition of 1% of nanocalcite (θ); the ' θ ' sample with content of salt of 20 g/dm³ (e); the ' σ ' sample with content of salt of: 25 g/dm³ (1), 30 g/dm³ (2), 35 g/dm³ (3) (z).

¹⁰ **Fig. 9.** Dependence of effective viscosity (η) on shear stress (P) for biocolloidal suspension of IASMs washed from highly dispersed particles (Fig. 8, a) and with addition of: (1)—1% of nanocalcite; (2)—1% microcalcite. ● and ▲—direct way of rheological curves with increasing shear stress, ○ and Δ—reverse way with decreasing of shear stress.