

Моделирование процесса нефритообразования проводилось на программном комплексе (ПК) Селектор. В основе расчета лежит процедура минимизации энергии Гиббса при заданных параметрах температуры и давления [1].

Исходными данными для формирования модели образования нефрита являются химические составы гранитов, мраморов и флюида. Составы изученных нефритов не вводятся в модель, но служат ориентиром при проверке точности модели.

Процесс нефритообразования протекает в несколько стадий. Поэтому равновесие в модели считалось пошагово, что позволяет отразить время протекания процесса. На каждом шаге в многорезервуарной модели рассчитываются равновесные состояния в каждом из резервуаров, а затем, по заданному исследователем сценарию, производится перераспределение вещества между резервуарами. Затем модель переходит на следующий шаг. В модели задано 40 шагов.

На этапе подготовки модели уже был определен список основных вероятных компонентов, включенных в физико-химическую модель [3]. Всего флюид содержит более 100 водных соединений и 50 газов. Определено 35 возможных твердых минеральных фаз. Параметры температуры и давления на основании литературных источников определены в диапазонах 370–380 °C и 5 кбар. Исходя из заданных составов и температуры, давления в системе, происходит поиск решения наиболее равновесных соотношений между вероятными фазами, причем исходный список должен быть несколько избыточен, в этом случае решение можно считать более точным.

Физико-химическая модель состоит из трех резервуаров, соответствующих гранитам, нефриту и кальцит-тремолитовому скарну. Флюид, заданный исходно как вода с примесью HCl и HF, сначала проходит через гранит, вымывая из породы и обогащаясь Na, Si, Al. Затем обновленный флюид взаимодействует с доломитовым мрамором, формируя нефритовую породу, и преобразует скарн. Приняты следующие пропорции: 100 г породы взаимодействует с 1000 г воды, количество заданных HCl и HF – 0,3 г и 0,2 г соответственно. На рис. 1 представлены графики изменения минерального состава и изменения состава флюида во времени (по шагам).

Из рисунка 1А видно, что исходная порода, состоящая из кальцита и доломита, под воздействием флюида начинает обогащаться силикатными минералами – форстеритом и диопсидом. После исчезновения кальцита начинается образование тремолита, постепенно занимающего главную породообразующую роль. И после исчезновения диопсида начинается процесс оталькования тремолита. Из рисунка 1Б следует, что в начале метасоматического процесса ведущую роль во флюиде играет углерод, который исчезает при уменьшении доли карбонатов. Во время формирования нефрита из тремолита (с 17 шага), увеличивается количество кремния во флюиде. Предположительно, такие элементы как Na, Al, K при первых же порциях флюида вымываются из системы.

Таким образом, по данным моделирования можно выделить следующие стадии нефритообразования апокарбонатного нефрита. При взаимодействии доломитового мрамора и флюида, несущего SiO₂, формируется форстеритовый скарн. Форстерит взаимодействует с кальцитом, что ведет к образованию диопсида и выделению CO₂. И уже из диопсидового скарна формируется тремолит и его спутановолокнистая разновидность – нефрит.

Литература

1. Авченко, О. В., Основы физико-химического моделирования минеральных систем / О. В. Авченко. К. В. Чудненко, И. А. Александров. – М.: Наука, 2009. – 229 с.
2. Сутурин, А. Н. Нефриты / А. Н. Сутурин, Р. С. Замалетдинов. – М.: Наука, 1984. – 288 с.
3. Физико-химические особенности флюидов, сформировавших апогипербазитовые и апокарбонатные нефриты / А. А. Филиппова, А. С. Мехоношин, В. А. Бычинский, К. В. Чудненко // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 3. – С. 168–178.

КОМПЛЕКСНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГЛАУКОНИТА И МИКРОНУТРИЕНТОВ (ZN, CU, B): ОПЫТ СОЗДАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА

Хитрин И.С., Максимов П.Н., Рудмин М.А.

Научный руководитель доцент М.А. Рудмин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время общество сталкивается с рядом проблем, связанных со значительным увеличением роста населения. Во-первых, возникает потребность повышения производительности агроиндустрии, с целью удовлетворения растущего спроса на пищевую продукцию [4, 5]. Во-вторых, появляется необходимость сохранности окружающей среды и перехода на щадящие методы ведения сельского хозяйства. Несмотря на то, что применение привычных удобрений может улучшить качество и количество урожая, их активное и местами бесконтрольное использование сопровождается уроном на окружающую среду. Часть вышеописанной проблемы можно решить с помощью использования функциональных (пролонгированное или адресное высвобождение нутриентов) и экологически безопасных удобрений. Одни из вариантов подобных добавок в почвы являются нанокomпозитные удобрения, которые осуществляют адресную доставку необходимых питательных веществ растениям. Это специальные добавки разного содержания, способные обеспечить дозированное поступление питательных веществ в почву [5]. Цинк, медь и бор могут быть полезны в малых количествах и улучшать качество урожая. Упомянутые элементы увеличивают устойчивость к высоким и низким температурам, повышают иммунитет, а также способствуют развитию и росту удобряемых культур. Для создания и увеличения качества удобрений пролонгированного действия тестируются слоистые и реже каркасные минералы, а также полимерные

и органические вещества [3]. Среди слоистых минералов в рамках создания удобрений контролируемого действия исследуются смектиты, каолинит, галлузит и глауконит [1, 2]. В сравнительно недавнем времени использование глауконита позволило получить перспективные нанокompозиты с добавлением карбамида или моноаммонийного фосфата [6, 7].

Целью данной работы является изучение сорбции микроутиентов (Zn, Cu, B) в разноуровневых порах глауконита по средствам активации минерала в растворах для создания эко-безопасных и эффективных нанокompозитных веществ с адресными функциями.

В работе использовался глауконит Каринского месторождения (Челябинская область). Усредненная кристаллохимическая формула глауконита имеет следующий вид: $(K, H_2O)_{0.6-0.8}(Fe^{3+}_{0.9-1.7}, Al_{0.2-0.7}, Mg_{0.3-0.5})_{1.6-2.0}(Si_{3.5}Al_{0.5})O_{10}[(OH)_2 \cdot nH_2O]$. Создание нанокompозитов происходило следующим образом. К 30 мл дистиллированной воды добавляли 0.15, 0.3, 0.6 г вещества (сульфат цинка 22%, хелат меди 15 %, борная кислота 17%). После полного растворения вещества взвешивали 50 г глауконита и добавляли к нему приготовленные растворы. Получили по три смеси глауконита с цинком, медью и бором. Концентрации растворов перед смешиванием с глауконитом для каждого элемента составляли 5 г на литр, 10 г на литр и 20 г на литр дистиллированной воды. По итогам работы были получены следующие образцы: Gk3Zn2 – 05, Gk3Zn2 – 10, Gk3Zn2 – 20, Gk3Cu2 – 05, Gk3Cu2 – 10, Gk3Cu2 – 20, Gk3B2 – 05, Gk3B2 – 10, Gk3B2 – 20. Основные структурно-химические характеристики композитов определялись при помощи следующих методов и методик: рентгенодифракционный анализ (РДА), инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

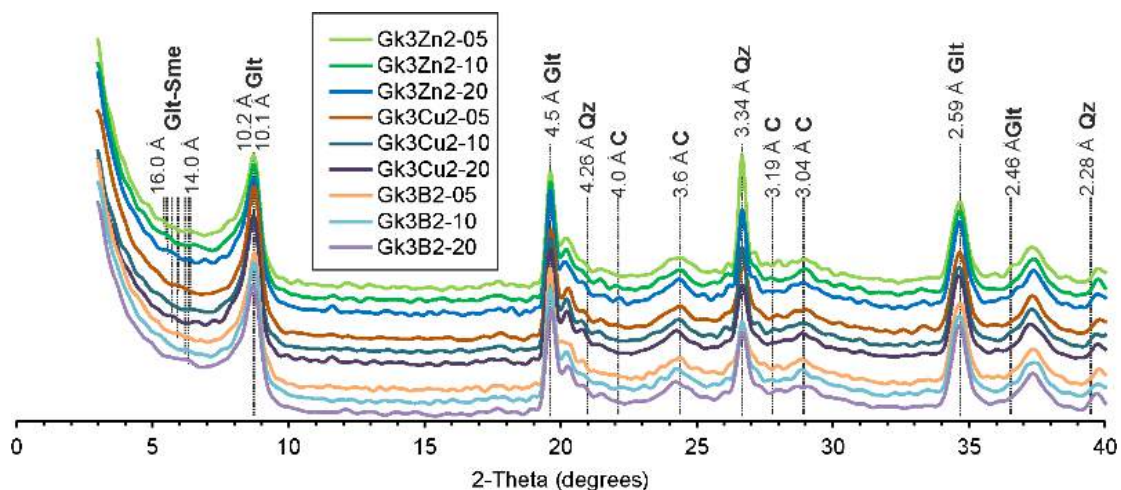


Рис. 1. Результаты интерпретации рентгенодифракционного анализа нанокompозитов

По результатам РДА все нанокompозиты показывают характерные дифракционные отражения при 14.0-16.0, 10.1 – 10.2 4.5, 4.3 и 3.4 Å, а также закономерные смещения базальных рефлексов при увеличении концентрации, свидетельствующих о расширении смектитовых слоёв в глауконитах. Межплоскостное расстояние смектитовых слоёв увеличивается с ростом концентрации микроутиента в исходном растворе: с 14.1 до 16.0 Å для нанокompозитов с цинком, с 14.7 до 15.4 Å для нанокompозитов с медью, с 14.0 до 14.9 Å для нанокompозитов с бором. При этом во всех нанокompозитах с максимальными концентрациями микроутиентов отмечается слабое смещение базального максимума глауконита с 10.09 до 10.15 Å, что свидетельствует об адсорбции на базальной плоскости собственного глауконитовых слоёв.

ИК-спектроскопия образцов показала, что с увеличением элементов в нанокompозитах, пики, отвечающие за связанную воду, как внутри, так и снаружи кристаллической решетки становятся четче.

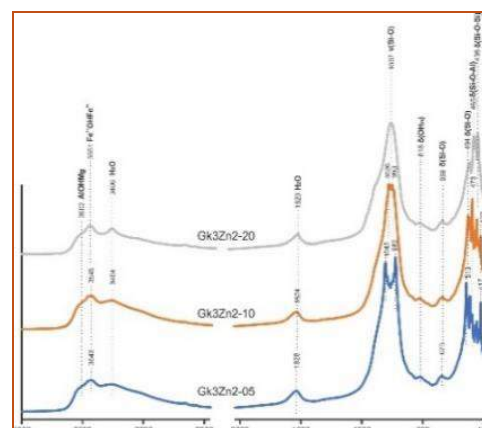


Рис. 2. ИК-Фурье спектры композитов Gk3Zn2 – 05, 10, 20 с интерпретацией

Это указывает на уменьшение этой воды в исследуемых образцах, что, в свою очередь, может свидетельствовать об абсорбции добавляемых элементов за счёт ионно-обменных процессов. Наиболее удачные наноконкомпозиты по данным ИК-спектроскопии были синтезированы из растворов с сульфатом цинка. На СЭМ-снимках четко прослеживается изменение чешуйчатых агрегатов глауконита, а также изменение содержания микронутриентов в зависимости от концентрации. По краям зерен наблюдается увеличение содержания добавляемых элементов, по сравнению с их центральной частью (от 0,9 % до 0,3 % в образце Gk3Zn2 – 20). Наиболее удачной является СЭМ-съемка образцов связанных с Zn.

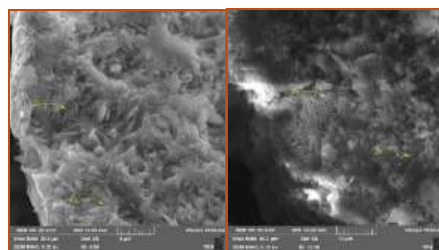


Рис. 3. СЭМ-снимки образцов Gk3Zn2 – 10 и Gk3Zn2 – 20 соответственно

Активация и изучение наноконкомпозитов позволили выявить систематическое изменение внутренней структуры и внешней формы ультрамикроагрегатов, а также абсорбцию добавляемых элементов (Zn, Cu, B) в микропоры минерала. Полученные наноконкомпозиты представляют собой глауконит с адсорбированным цинком, медью и бором как на базальных поверхностях, так и мезопорах. Наиболее перспективными наноконкомпозитам рекомендуется считать образцы Gk3Zn2 – 20, Gk3Cu2 – 20, Gk3B2 – 20.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22–77–10002).

Литература

1. Рудмин, М.А., Рева, И.В., Якич, Т.Ю., Соктоев, Б.Р., Буяков, А.С., Табакаев, Р.Б., Ибраева, К. Монтмориллонит как перспективный композитный минерал для создания современных удобрений пролонгированного действия. Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т.332. – С. 14–22.
2. Хитрин, И.С., Рудмин, М.А. Активация смектита и фосфата: опыт создания минеральных удобрений комплексного действия, in: Структура, Вещество, История Литосферы Тимано-Северо Уральского Сегмента: Материалы 32-й Научной Конференции. ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар. – 2023. – С.143–146.
3. Borges, R., Prevot, V., Forano, C., Wypych, F. Design and Kinetic Study of Sustainable Potential Slow-Release Fertilizer Obtained by Mechanochemical Activation of Clay Minerals and Potassium Monohydrogen Phosphate. Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56. – PP. 708–716.
4. Matson, P.A. Agricultural Intensification and Ecosystem Properties. Science. – 1997. – Vol. 277. – P. 504–509.
5. Rudmin M. Mechanical Activation of Smectite-Based Nanocomposites for Creation of Smart Fertilizers // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12. – № 809. – P. 1–11.
6. Rudmin, M., Makarov, B., López-Quirós, A., Lokteva, V., Ibraeva, K., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ruban, A. Preparation, Features, and Efficiency of Nanocomposite Fertilisers Based on Glauconite and Ammonium Dihydrogen Phosphate. Materials. – 2023. – Vol.16, 6080. <https://doi.org/10.3390/ma16186080>
7. Rudmin, M., Maximov, P., Dasi, E., Kurovsky, A., Gummer, Y., Ibraeva, K., Kutugin, V., Soktoev, B., Ponomarev, K., Tararushkin, E., Makarov, B., Ruban, A. Intercalation of carbamide to globular glauconite by chemical processing for the creation of slow-release nanocomposites. Applied Clay Science. – 2023. – Vol.243, 107075. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107075>

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УЛЬТРАМАФИТОВ МАССИВА СЫУМ-КЕУ (ПОЛЯРНЫЙ УРАЛ)

Шабутдинов Т. Д.^{1,2}, Самигуллин А. А.¹

Научный руководитель д. г.-м. н. Д. Е. Савельев

¹Институт геологии УФИЦ РАН, г.Уфа, Россия

²Уфимский университет науки и технологий, г.Уфа, Россия

Сыум-Кеу – самый северный представитель «полярноуральских» массивов, расположенных в зоне Главного Уральского разлома (ГУР) на Полярном Урале. Площадь массива составляет 600 км². В плане имеет неправильно-серповидную форму, обращенной выпуклой частью на запад [17]. С запада по зоне надвига массив Сыум-Кеу контактирует с верхнепротерозойскими метаморфическими породами Марункусского комплекса (PR₁) [10]. С востока граничит с габброидами Шучинского синклиория [13]. Массив представлен четырьмя блоками (Няро-Пэ, Пусь-Ерка, Сыум-Кеу и Харче-Рузь) [12]. По мнению других исследователей, выделяют Щучинский, Яркеуский [3] и Малохадатинский блоки [13]. Массив Сыум-Кеу сложен последовательно сменяющимися с запада на восток лерцолит-гарцбургитовым, дунит-гарцбургитовым и дунит-верлит-клинопироксенитовым (полосчатым) комплексами [3, 10, 12, 13, 17].

История изучения массива Сыум-Кеу известна с 30-х годов XX века. Заварицкий А.Н. в своей работе 1932 года относит гипербазиты, габбро, амфиболиты, плагиограниты и диориты, развитые в пределах ГУР к единой дунит-габбро-плагиогранитовой формации [1]. Данной идеи придерживались исследователи вплоть до 1970-х годов [4, 5, 6, 7, 15]. В 1970-х годах в работах таких исследователей как А.В. Пейве, С.Н. Иванов, А.С. Перфильев, С.В. Руженцев, Г.Н. Савельева, Н.Л. Добрецов габбро-гипербазитовые массивы выделяются в составе аллохтонных пластин, надвинутых на палеозойские образования западного склона Урала [2, 8, 11, 14, 16]. В 1960 – 1980-х