

Місце давнього поселення, на території якого було знайдено даний артефакт віддалено від місця відслонення на 14 км, і також розташоване по р. Інгульцю.

Відслонення подібних слюнистих кварцитів на території України існують на Криворіжжі, а також по р. Інгульцю. Схожі породи відслонюються у Північному Криворіжжі в долинах річок Жовтої та Зеленої, однак вони мають іншу природу походження, бо є результатом процесів силіцифікації гнейсів та мігматитів [4]. Кварцити з Інгульця, хоч і подібні рахманівським, але відрізняються присутністю хлориту, біотиту або силіманіту, які в зазначених породах перевищують вміст серициту або мусковіту [5].

В результаті проведеного дослідження, на сьогодні ми маємо свідчення використання архейських слюнистих кварцитів з Криворіжжя у II тис. до н.е., і можемо виділити їх як новий вид мінеральної сировини, яка видобувалася давнім населенням цього регіону за доби бронзи.

Автор висловлює щире вдячність О.О.Мельнику за дозвіл опублікувати археологічну пам'ятку, В.І.Ганоцькому за допомогу в петрографічному визначенні порід та в написанні статті, проф. І.С.Параньку за допомогу у відборі матеріалу та в написанні статті, О.Г.Виповій за виготовлення шліфів.

Бібліографічний список

1. **Паранько І.С.** Геологічна будова Криворізького регіону // Природнича географія Кривбасу. – Кривий Ріг: КДПУ, 2005. – С. 25 – 39.
2. **Петрунь В.Ф.** До походження мінеральної сировини пам'ятників III – I тисячоліття до н.е. з басейну річки Інгулець. // Археологія, 1969. – Т. XXII. – С. 68 – 79.
3. **Нікітенко І.С.** Задачі археологічної петрографії у виділенні Криворізького центру давнього гірництва. // Збірник наукових праць НГУ. – Дніпропетровськ: Видавництво НГУ, 2005. - №23. - С. 263-267.
4. **Домарев В.С.** Некоторые данные по петрографии и геологии Северного Криворожья. // Петрографический сборник ВСЕГЕИ, 1955. - №1. – С. 43-64.
5. **Семененко Н.П., Сироштан Р.И., Степанец В.Д.** Поле мигматитов и гранитов р. Ингульца. – К.: Изд-во АН УССР, 1954. – 164 с.

© Нікітенко І.С., 2006

УДК 549.08 : 536.7

Канд. геол.-мін. наук СИНІЦІН В.О. (КНУ ім.Т.Шевченка), інж. КАЛЯБІНА І.Л. (ІГНС НАНУ), інж. САВЕНОК С.П. (КНУ ім.Т.Шевченка), докт. геол.-мін. наук САМЧУК Б.І. (ІГМР НАНУ)

РОЗРАХУНОК РІВНОВАЖНОГО МІНЕРАЛЬНОГО СКЛАДУ ПІЩАНО-ГЛИНИСТИХ ПОРІД МЕТОДОМ МІНІМІЗАЦІЇ ВІЛЬНОЇ ЕНЕРГІЇ ГІББСА

Вступ. Розрахунок мінерального складу породи за її хімічним складом є однією з традиційних задач петрохімії. Вирішення цієї задачі здійснюється за допомогою нормативних мінеральних методів [1]. Незважаючи на певні відмінності, всі нормативні мінеральні методи базуються на чисельному розподілі аналітично визначених кількостей компонентів (хімічних елементів, оксидів) між нормативними мінералами або так званими мінеральними молекулами, склад яких приймається постійним. Варіації хімізму мінералів змінного складу враховуються шляхом об'єднання кількох мінеральних молекул в один нормативний мінерал. Іншими словами нормативні

мінеральні методи зводяться до розрахунку балансу між валовими кількостями хімічних компонентів (хімічним складом породи) та кількостями цих компонентів в ідеалізованих мінералах. Єдиним чисельним критерієм правильності нормативних мінеральних розрахунків є рівняння балансу мас:

$$b_i = \sum_j a_{ij} n_j \quad (1)$$

де: i – номер хімічного елементу (або оксиду хімічного елементу); j – номер мінеральної молекули (хімічної сполуки або компоненту); a_{ij} – стехіометричний коефіцієнт, який показує кількість атомів i -го хімічного елементу у j -й мінеральній молекулі; n_j – мольна кількість j -ї мінеральної молекули; b_i – загальна мольна кількість i -го хімічного елементу у породі.

Оскільки мінеральний склад гірських порід визначається не лише їх загальним хімічним складом, але також умовами породоутворення, відповідність між нормативним (розрахованим) та модальним (інструментально визначеним) мінеральним складом суттєво залежить від повноти додаткової інформації про породу. У першому наближенні важливим є визначення генетичного типу породи – магматичні, метаморфічні, осадові і т.п. Саме тому у практиці петрохімічних розрахунків нормативні мінеральні методи розроблялися для окремих типів порід з урахуванням їх мінералогічних особливостей [1]. Суттєво покращуються результати застосування нормативних мінеральних методів при наявності даних щодо якісного мінерального складу породи (перелік мінералів) і, особливо, даних про хімічний склад мінералів твердих розчинів.

Традиційну „петрохімічну” постановку задачі визначення мінерального складу породи за її хімічним складом можна порівняти з постановкою прямої задачі фізико-хімічного моделювання (ФХМ) в геохімії [2]. Зокрема, для закритої ізобарно-ізотермічної системи прямою є задача розрахунку рівноважного фазового складу системи певного валового складу при певних значеннях температури (T) і тиску (P). Якщо під системою розуміти гірську породу, що утворилася при деяких T - P , і розглядати лише тверді фази (мінерали), то петрохімічна задача розрахунку мінерального складу породи за її хімічним складом зводиться до вирішення прямої задачі ФХМ.

У цій роботі можливості ФХМ для визначення мінерального складу порід за їх хімічним складом продемонстровано на прикладі піщано-глинистих порід. Вибір саме цього об'єкту був обумовлений кількома причинами. По-перше, визначення мінерального складу глин є задачею дуже важливою з практичної точки зору, оскільки сорбційні, пластичні, гідроізоляційні та інші властивості глин безпосередньо залежать від їх видового та кількісного мінерального складу. По-друге, аналітичне (інструментальне) вивчення мінералогії глин є досить складною задачею, яка у більшості випадків потребує застосування комплексу хімічних, рентгенівських, термічних та інших методів. Особливо це стосується дослідження шаруватих глинистих мінералів, що представлені тонко дисперсними частинками і характеризуються значними коливаннями хімізму. По-третє, нормативні мінеральні методи без додаткових лабораторних даних у більшості випадків не дозволяють отримати надійні результати щодо мінерального складу глинистих порід [1]. Об'єктом дослідження цієї роботи є природні глинисті матеріали (суглинки, глини), які досліджувались хімічними та рентгенометричними методами.

Відбір, підготовка та аналітичне дослідження зразків піщано-глинистих порід. Шість зразків піщано-глинистих порід (таблиця 1) відібрано з двох родовищ – Чистоголівського, розташованого у межах Чорнобильської зони відчуження, і Черкаського (Дашуковський кар'єр).

Табл. 1. Хімічний склад піщано-глинистих порід, які досліджувались

Хімічні складові	Вміст, вагові %					
	Ч-1	Ч-2	Ч-3	Ч-4	Д-1	Д-2
SiO ₂	78,75	77,08	69,49	81,44	42,77	53,94
TiO ₂	0,45	0,58	0,76	0,37	0,82	1,09
Al ₂ O ₃	8,64	9,07	9,48	7,44	12,19	15,52
Fe ₂ O ₃	3,08	2,31	2,07	1,90	4,04	6,95
FeO	0,64	1,07	1,15	0,65	1,22	0,65
MnO	0,04	0,05	0,04	0,04	0,11	0,02
MgO	1,10	0,95	1,73	0,95	3,16	1,82
CaO	0,78	0,67	3,70	0,78	10,75	1,57
Na ₂ O	1,10	0,70	0,55	0,85	0,42	0,30
K ₂ O	2,40	1,95	1,80	2,10	1,20	0,20
P ₂ O ₅	0,12	0,06	0,09	0,09	0,09	0,11
CO ₂	0,24	0,13	2,11	0,24	6,95	0,42
H ₂ O	0,74	1,96	2,40	0,84	8,61	9,99
ВПП	1,94	3,16	6,34	2,05	14,09	7,47
S _{загальна}	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,05
Сума	99,82	99,64	99,63	99,53	99,50	99,68
Fe ₂ O ₃ в аморфних (гідро)оксидах	0,09	0,19	0,08	0,11	0,06	0,05

Проби: Ч-1 - Чистогалівське родовище (Зона відчуження Чорнобильської АЕС), суглинок бурий, кар'єр Центральний, східний борт; Ч-2 - Те саме, кар'єр Центральний, південний борт; Ч-3 - Те саме, глина плямиста (блакитно-сіра з бурими плямами), дно кар'єру Центрального; Ч-4 - Те саме, суглинок бурий з прошарками світло-сірого глинистого матеріалу, кар'єр Південно-Західний, північно-східний борт; Д-1 - Черкаське родовище, Дашуковський кар'єр, глина полімінеральна: сіро-чорна 1-го продуктивного горизонту; Д-2 - Те саме, глина монтморилонітова (бентонітова) 2-го продуктивного горизонту

Ці зразки представляють суглинки (Ч-1, Ч-2, Ч-4), строкаті глини низької якості (Ч-3), полімінеральні глини, що мають обмежене промислове застосування (Д-1) та високоякісні бентонітові глини (Д-2). Відібрані проби масою 15 кг або 50 кг (Ч-3) висушувались і подрібнювались до розміру <3 мм. Після усереднення шляхом квартування з проб відбирались наважки вагою 100 грам. Кожна наважка розтиралась у фарфоровій ступці та просіювалась через сито 1,0 мм. Зразки для аналітичних досліджень відбирались з просіяного матеріалу шляхом квартування.

Хімічний склад суглинків та глин визначався за допомогою набору стандартних методів силікатного аналізу. Результати (таблиця 1) використовувались як вхідні дані для розрахунку мінерального складу порід методом термодинамічного моделювання (див. далі).

Fe₂O₃ в оксидних гелях визначали для оцінки кількості гідроксидів заліза у пробах піщано-глинистих матеріалів. Для вилуговування заліза використовували розчин Тамма [3], а концентрацію Fe³⁺ у розчині визначали комплексометричним методом. Аналітичні значення Fe₂O₃ в аморфних (гідро)оксидах (таблиця 1) використовували для верифікації та інтерпретації результатів термодинамічних розрахунків.

Визначення вмісту кристалічних фаз (мінералів) у глинах та суглинках проводилося методом рентгенофазового аналізу (РФА) порошкових проб за стандартною методикою на дифрактометрі ДРОН-3М (Cu K_α). Визначення вмісту кварцу, польових шпатів і карбонатів виконувалося кількісно, а шаруватих мінералів -

напівкількісно (таблиця 2). Отримані результати використовувались для інтерпретації результатів термодинамічних розрахунків.

Табл. 2. Перелік, стехіометрія та оцінені стандартні вільні енергії утворення ($\Delta G_{298.15}^{\circ}$) компонентів (мінералів) шаруватих мінералів

Формула компоненту	$\Delta G_{298.15}^{\circ}$ (джоуль/моль)	Фази, до яких включено компонент
$\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5570598	Літ, монтморилоніт
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5604821	Літ, монтморилоніт
$\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5598242	Монтморилоніт
$\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5550084	Монтморилоніт
$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5462280	Монтморилоніт
$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4421340	Монтморилоніт
$\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4354340	Монтморилоніт
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5271,34	Літ, монтморилоніт
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5795761	Літ
$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4754821	Літ
$\text{KFe}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-4687821	Літ

Для всіх зразків визначено сорбційну ємність за стронцієм у водній суспензії зі співвідношенням рідини до твердих фаз, що дорівнює 20. Насичення у водному розчині з концентрацією SrCl_2 - 0,5 мг/мл проводили протягом 4 годин для двох значень рН – 6.0 і 9.0. Концентрацію Sr у розчинах після дослідів визначали методом комплексометричного титрування. Результати використовували для оцінки достовірності розрахованих даних щодо фазового складу зразків (рис. 1).

Метод розрахунків і структура вхідних даних. Термодинамічний розрахунок фазового складу означає визначення переліку фаз у стані хімічної рівноваги, а також кількості і складу кожної з рівноважних фаз для системи певного складу при заданих значеннях факторів стану. У такій загальній постановці для ізотермо-ізобаричних систем (фактори стану – T і P) розрахункова задача вирішується методом мінімізації вільної енергії, який базується на загальному принципі хімічної термодинаміки, у відповідності до якого термодинамічна система знаходиться в стані рівноваги, якщо величина її вільної енергії мінімальна. Приймаючи, що хімічні елементи системи складають n сполук сталого складу (або так званих залежних компонентів), значення вільної енергії Гіббса системи визначатиметься [4]:

$$G = \sum_{j=1}^n n_j \mu_j; \quad \mu_j = G_{T,P,j} + RT \ln(X_j \gamma_j) \quad (2)$$

У рівнянні (2) n_j , μ_j - мольна кількість та хімічний потенціал j -го залежного компоненту, $G_{T,P,j}$ - константа, що залежить від T, P та вибору стандартного стану для коефіцієнту активності (γ_j), але не залежить від складу системи (у практиці термодинамічних розрахунків – це значення вільної енергії утворення сполуки з елементів при даних T і P); X_j - концентрація (мольна частка) j -го компоненту у фазі; γ_j - коефіцієнт активності незалежного компоненту, який в загальному випадку залежить від концентрацій всіх компонентів у фазі; R - газова стала. Для випадку, коли фазами у системі є лише тверді сполуки (мінерали), „незалежний компонент” відповідає петрохімічному терміну

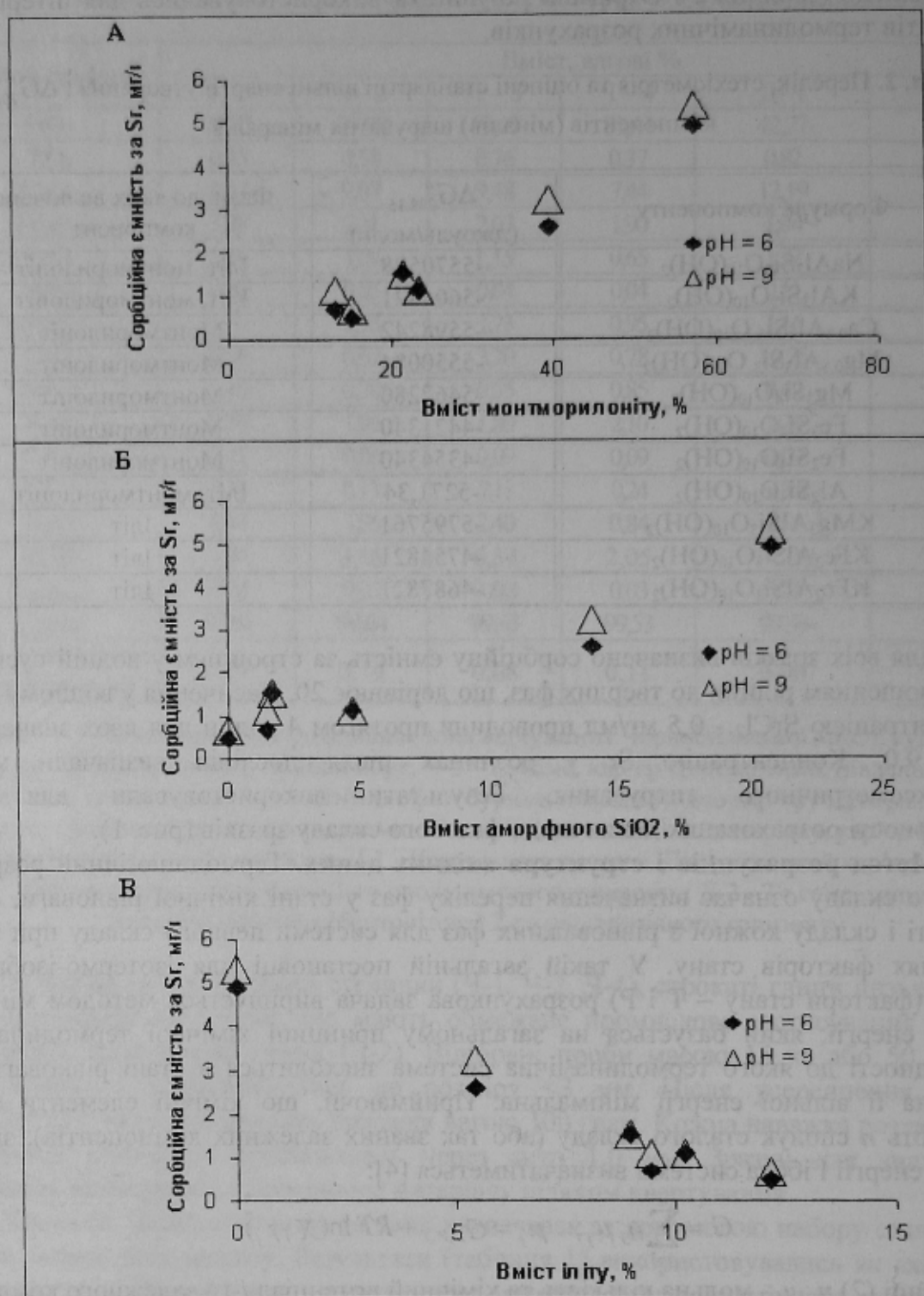


Рис. 1. Залежність сорбційної ємності за Sr для досліджених зразків (експериментальні дані) від розрахованих значень вмісту монтморилоніту (А), аморфного SiO₂ (Б) та іліту (В)

мінеральна молекула і може складати однокомпонентну фазу (мінерал постійного складу) або входити до багатоконпонентної фази (мінералу твердого розчину).

Таким чином, задача розрахунку мінерального складу породи у термінах ФХМ формулюється як визначення мольних кількостей компонентів, які задовольняють рівняння балансу мас (1) та одночасно забезпечують мінімально можливе значення вільної енергії системи – рівняння (2). З рівнянь (1) та (2) впливає структура вхідних даних для проведення розрахунків, яка включає:

- 1) Значення T і P, для яких проводиться розрахунок;

2) Перелік хімічних елементів та мольна кількість кожного i -го елементу у системі, що розглядається. Наприклад, мольна кількість елементів у кілограмі породи певного складу;

3) Перелік і стехіометрія компонентів, які потенційно можуть утворитися у даній системі та значення $G_{T,P,j}$ для кожного компоненту. Наприклад, перелік всіх мінералів постійного складу та компонентів (мінералів, мінеральних молекул) мінералів-твердих розчинів, які відомі у межах даної хімічної системи;

4) Перелік фаз, які можуть утворитися у даній системі, і для кожної фази перелік компонентів, що входять до її складу. Для багатокомпонентних фаз, що є неідеальними розчинами необхідним є знання залежності коефіцієнту активності компонентів (γ_j) від T , P і складу фази.

Результатом розрахунку є кількість та компонентний (хімічний) склад фаз (мінералів) системи у рівноважному стані при заданих T і P .

Створено кілька програмних реалізацій методу мінімізації вільної енергії [2, 4 та інші]. У цій роботі використовувалася одна з останніх версій програмного комплексу (ПК) GEM-Selektor для Windows-98.

Вхідні дані.

Температура і тиск. Розрахунки проведено для стандартних умов: температура - 25°C , тиск 10^5 ньютон/м² (або 1 бар, що дорівнює 1.01937 атмосфери). Такі значення факторів рівноваги відповідають області стійкості мінеральних асоціацій піщано-глинистих порід. Крім того, для розрахунків при стандартних значеннях T - P спрощується процедура підготовки вхідних значень $G_{T,P,j}$ (див. далі).

Перелік хімічних елементів, що складають систему, у межах якої проведено розрахунки, включає Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Si, H, O, C, S, тобто макрокомпоненти, що визначають хімічний склад піщано-глинистих порід.

Кількості хімічних елементів у системі визначались виходячи з аналітично визначеного хімічного складу піщано-глинистих порід, які наводяться у таблиці 1 в традиційній формі представлення результатів хімічного (силікатного) аналізу порід. У подальших розрахунках другорядні компоненти (TiO_2 , MnO та P_2O_5) не враховувались, їх вміст віднімався від загальної суми, після чого вона перераховувалась на 100%. Далі приймалося, що загальна кількість породи складає 100 грам, звідки визначались вагові кількості кожного оксиду і загальної сірки ($S_{\text{загальна}}$). Вагова кількість, що припадала на витрати при прожарюванні (ВПП) додавалась до кількості води, розрахованої з аналітично визначеного вмісту H_2O . Перерахунок вагових кількостей оксидів у мольні кількості хімічних елементів здійснювався автоматично засобами ПК GEM-Selektor.

Перелік, стехіометрія і значення вільної енергії утворення компонентів наводяться далі групами, що відповідають фазам, які включено до модельної системи.

Тверді фази (мінерали) постійного складу представлено наступними компонентами: гібсит - $\text{Al}(\text{OH})_3$, дикіт - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, каолініт - $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, графіт - C, доломіт - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, гіпс - $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$, сидерит - FeCO_3 , гетит - $\text{FeO}(\text{OH})$, пірит - FeS_2 , мікроклін - KAlSi_3O_8 , мусковіт - $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, магнезит - MgCO_3 , хризоліт - $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, тальк - $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, кальцит - CaCO_3 , кварц - SiO_2 . Термодинамічні властивості цих сполук прийнято за довідником [5].

Мінерали змінного складу - плагіоклаз, гідрослюда (іліт) та монтморилоніт прийнято ідеальними твердими розчинами. Термодинамічні властивості кінцевих членів плагіоклазу (альбіту - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ та анортиту - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) запозичені з довідника [5]. Компонентний склад глинистих мінералів (таблиця 2) в цілому відповідає роботі [6]. Вільні енергії утворення компонентів шаруватих мінералів (таблиця 2) оцінено на основі полімерної моделі [7]. Для оцінки прийнято вихідні дані:

стандартні вільні енергії утворення ($\Delta G_{298,15}^{\circ}$) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ та $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [8], твердих гідроксидів K, Na, Mg, Ca, Al та Si [7], води [5]; іонні радіуси для Fe^{+2} , Fe^{+3} за Беловим і Бокієм [9, таблиця 3], а для інших катіонів - [7].

При оцінці $\Delta G_{298,15}^{\circ}$ компонентів іліту і монтморилоніту використано емпіричну розрахункову формулу [7]:

$$\Delta G_{298,15}^{\circ} = \sum_k a_k G_k - a_{\text{H}_2\text{O}} G_{\text{H}_2\text{O}} + A + B \frac{bR}{Z} \quad (3)$$

де: G_k і $G_{\text{H}_2\text{O}}$ - стандартні вільні енергії утворення твердих гідроксидів і води, що входять до „реакції полімеризації” гідроксидів з утворенням сполуки; a_k , $a_{\text{H}_2\text{O}}$ - відповідні стехіометричні коефіцієнти в „реакції полімеризації”; b , R та Z стехіометричний коефіцієнт, іонний радіус (нанометри) та валентність міжпрошаркового катіону глинистого мінералу (сполуки); A і B - емпіричні коефіцієнти, які для глинистих сполук прийнято -41.34 і 921.66 відповідно [7].

Результати розрахунків. Результати розрахунку рівноважного мінерального складу для шести зразків піщано-глинистих порід при нормальних умовах ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1$ бар), а також результати аналітичних визначень методом РФА наведено у таблиці 3. Зважаючи на методичні складності визначення процентного вмісту тонко дисперсних глинистих фаз методом РФА, для більшості зразків встановлено лише присутність того чи іншого шаруватого мінералу та напівкількісно їх загальний вміст. У таблиці 3 також наведено обчислений вміст аморфного кремнезему, кількість якого у зразках не може визначатися рентгенівським методом (некристалічна фаза), так само як і шляхом термодинамічних розрахунків (термодинамічно нестійка фаза у відношенні до кварцу). Значення $\text{SiO}_{2,\text{ам}}$ (таблиця 3) обчислювалося як різниця між рівноважним вмістом кварцу (розрахунок) та вмістом кварцу, що визначався експериментально (РФА). У таблиці 4 наводяться результати розрахунку рівноважного хімічного складу глинистих мінералів у вигляді кристалохімічних формул іліту та монтморилоніту (Мнт), а також їх процентний вміст у глинистій фракції.

Обговорення результатів та висновки. Як впливає з наведених результатів (таблиці 3, 4), розраховані та експериментальні дані в цілому є дуже близькими. Проте деякі відмінності заслуговують окремого обговорення.

Визначений шляхом термодинамічних розрахунків вміст кварцу у досліджених зразках перевищує експериментальні величини, особливо це стосується зразків глин (Ч-3, Д-1 і Д-2). Це пояснюється тим, що методом РФА визначаються лише кристалічні фази, і таким чином експериментальні дані не включають рентгеноаморфну частину SiO_2 . Тому різницю між розрахованим і експериментально визначеним вмістом кварцу можна вважати оціночним значенням кількості аморфного SiO_2 у породі, яка суттєво впливає на низку важливих властивостей глин, зокрема на їх здатність до сорбції катіонів. Такий вплив демонструє залежність сорбції стронцію (експериментальні дані) від розрахованого значення кількості аморфного SiO_2 у породі (рисунок 1-Б).

Вміст глинистих мінералів, визначений за допомогою термодинамічних розрахунків показує, що до складу всіх зразків, крім бентонітової глини Дашуковського кар'єру (Д-2), входять два шаруваті мінерали – монтморилоніт та іліт, що відповідає експериментальним визначенням методом РФА. Іліт має менш виражені сорбційні властивості (особливо у відношенні стронцію), тому інформація про співвідношення іліт/монтморилоніт дозволяє більш коректно оцінювати сорбційні властивості піщано-глинистих порід та ґрунтів (рисунок 1-А, В).

Склад глинистих мінералів аналітично визначити досить складно, особливо якщо вони складають дисперсні агрегати з іншими кристалічними та аморфними фазами. З даних, наведених у таблиці 4 випливає, що чистогалівські (Ч-3) та дашуковські глини

(Д-1 і Д-2) складаються з шаруватих мінералів різного складу. В Д-1, 2 монтморилоніти мають магній-кальцієвий склад, а в Ч-3 цей мінерал майже не вміщує магнію. Те саме можна сказати про іліти, які мають суттєво магнезійний склад в Д-1 та суттєво глиноземистий склад в чистогалівських глинах (Ч-3) та суглинках (Ч-1, Ч-2 і Ч-4).

Табл. 3. Фазовий (мінеральний) склад глин та суглинків за даними рентгенофазового аналізу (РФА) та результатами термодинамічних розрахунків (розр.)

№ зразків	Мінеральні фази								
	Кварц, %			Польові шпати, %				Кальцит, %	
	Розр.	РФА	SiO _{2,ам} розр.	Розр.	РФА			Розр.	РФА
					КПШ	Плагіоклаз	Разом		
Ч-1	57,98	59,1	-	5,33	1,6	2,7	4,3	0,51	+
Ч-2	60,26	58,6	1,66	0,16	1,5	3,6	5,1	0,28	+
Ч-3	52,63	47,9	4,73	0,37	0,9	2	2,9	4,68	5
Ч-4	63,11	61,6	1,51	4,91	12,4	7,3	19,7	0,51	+
Д-1	23,89	10	13,89	0,00	0	0	0	16,98	15,7
Д-2	32,34	11,6	20,74	0,00	0	0	0	0,00	0

№ зразків	Мінеральні фази					
	Доломіт, %		Глинисті мінерали, %			
	Розр.	РФА	Розр.			РФА
Іліт			Мнт*	Разом		
Ч-1	0	+	12,12	15,25	27,37	Мнт, іліт, (до 20%)
Ч-2	0	+	8,96	21,61	30,57	Мнт, іліт (більше 20%)
Ч-3	0	++	10,20	23,29	33,49	Мнт, іліт (більше 20%)
Ч-4	0	+	9,42	13,05	22,47	Мнт, іліт (більше 20%)
Д-1	0	0	5,46	39,59	45,05	Мнт (більше 40%)
Д-2	0,36	0	0	57,56	57,56	Мнт (більше 50%)

Примітка: + - до 1%, ++ - перші проценти, * - Мнт - монтморилонит

Табл. 4. Кристалохімічні формули глинистих мінералів (розрахунок)

№	Мінерал	% у глинистій фракції	Формула
Ч-1	Іліт	44,3	$Al_{1,895}Si_3Fe^{(+3)}_{0,38}K_{0,95}Mg_{0,87}Na_{0,045}Fe^{(+2)}_{0,22}O_{10}(OH)_2$
	Мнт	55,7	$Al_{2,26}Si_3Ca_{0,2}Fe^{(+3)}_{0,73}K_{0,53}Mg_{0,02}Na_{0,06}O_{10}(OH)_2$
Ч-2	Іліт	29,33	$Al_{1,96}Si_3Fe^{(+3)}_{0,25}K_{0,84}Mg_{0,85}Na_{0,15}Fe^{(+2)}_{0,34}O_{10}(OH)_2$
	Мнт	70,67	$Al_{2,4}Si_{3,02}Ca_{0,16}Fe^{(+3)}_{0,55}K_{0,4}Mg_{0,08}Na_{0,19}O_{10}(OH)_2$
Ч-3	Іліт	30,5	$Al_{1,59}Si_3Fe^{(+3)}_{0,15}K_{0,92}Mg_{1,54}Na_{0,08}Fe^{(+2)}_{0,35}O_{10}(OH)_2$
	Мнт	69,5	$Al_{2,43}Si_{3,02}Ca_{0,3}Fe^{(+3)}_{0,5}K_{0,26}Mg_{0,085}Na_{0,1}O_{10}(OH)_2$
Ч-4	Іліт	41,9	$Al_{1,92}Si_3Fe^{(+3)}_{0,38}K_{0,99}Mg_{0,98}Na_{0,01}Fe^{(+2)}_{0,07}O_{10}(OH)_2$
	Мнт	58,1	$Al_{2,35}Si_3Ca_{0,205}Fe^{(+3)}_{0,65}K_{0,57}Mg_{0,003}Na_{0,14}O_{10}(OH)_2$
Д-1	Іліт	12,1	$Al_{1,33}Si_3Fe^{(+3)}_{0,1}K_{0,96}Mg_{1,73}Na_{0,05}Fe^{(+2)}_{0,62}O_{10}(OH)_2$
	Мнт	87,9	$Al_{2,24}Si_{3,04}Ca_{0,36}Fe^{(+3)}_{0,64}K_{0,16}Mg_{0,13}Na_{0,06}O_{10}(OH)_2$
Д-2	Мнт	100	$Al_{2,28}Si_{3,02}Ca_{0,2}Fe^{(+3)}_{0,66}K_{0,03}Mg_{0,32}Na_{0,03}O_{10}(OH)_2$

З даних, наведених у таблиці 3 випливає, що розраховані значення вмісту польових шпатів є суттєво меншими ніж експериментальні. Такі розбіжності пояснюються тим, що в гіпергенних умовах області стійкості цих мінералів дуже обмежені і в природних умовах вони знаходяться у метастабільному (нерівноважному) стані. В результатах розрахунків більша частина польовошпатової складової порід представлена шаруватими алюмосилікатами, що відповідають рівноважному

співвідношенню мінеральних фаз при нормальних умовах (25°C, 1 бар). Як видно з наведених даних, дашуковські глини представлені досить „урівноваженими” мінеральними асоціаціями, в той час як флювіогляціальні чистогалівські породи вміщують помітну кількість нерівноважних мінералів.

Аналітичні визначення та результати розрахунків показують, що в досліджених піщано-глинистих породах гідроксидна форма заліза практично відсутня. Проте, розрахунок (за аналітичними даними [10]) мінерального складу пісків Чорнобильської зони відчуження, показує, що в цих аерованих відкладах кількість гідрооксидної форми Fe_2O_3 складає від 0,1 до 0,5%. Такі концентрації є нижчими за межу визначення методом РФА, але можуть суттєво впливати на ефективність фіксації піщаними ґрунтами компонентів радіоактивного забруднення (в першу чергу урану та трансуранових елементів).

Таким чином, розрахунки мінерального складу піщано-глинистих порід шляхом термодинамічних розрахунків методом мінімізації вільної енергії Гіббса дозволили отримати результати, що не суперечать існуючим експериментальним даним, доповнюють лабораторні аналітичні дослідження та дозволяють отримувати для цих порід оцінки деяких важливих з практичної точки зору властивостей. Як приклад, у роботі розглянуто сорбційні властивості піщано-глинистих порід, які добре корелюють з розрахованим вмістом деяких мінеральних фаз у досліджених зразках.

Проте, слід зазначити, що застосування методу має низку обмежень, пов'язаних, головним чином, з тим, що він базується на розрахунках рівноважного стану і не враховує можливості присутності в природних зразках нерівноважних мінералів. У деяких випадках це обмеження можна подолати шляхом порівняння результатів розрахунків з результатами спеціальних експериментальних досліджень. Зокрема, такі порівняння дозволяють робити висновки щодо ступеню рівноважності природних піщано-глинистих матеріалів.

Важливою перевагою методу є принципова можливість отримувати іншу додаткову інформацію про піщано-глинисті матеріали у природних та штучних умовах (склад водних розчинів рівноважних з породою, кількісна оцінка сорбційних властивостей щодо певних катіонів, хімічна стійкість порід у відношенні розчинів різного складу, мінеральні перетворення порід в результаті термічного впливу або хімічних реагентів і т.інш.). Реалізація цих можливостей потребує подальшого розвитку методу, головним чином, шляхом розширення бази термодинамічних констант для компонентів, що мають включатися в модельні системи та розробки термодинамічних моделей неідеальних багатокомпонентних фаз.

Бібліографічний список

1. Ефремова С.В., Стафеев К.Г. Петрохимические методы исследования горных пород. Справочное пособие - М.:Недра, 1985. - 512 с.
2. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981 - 240 с.
3. Аритуткина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд. МГУ, 1970 - 455 с.
4. Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. - М.: Издательство Московского Университета, 1992 - 254 с.
5. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related Substances at 298.15 K and 1 Bar(10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. – Washington: U.S.Geological Survey, 1995. - 462 p.
6. Ranson B., Helgeson H.C. Compositional end members and thermodynamic components of illite and dioctahedral aluminous smectite solid solutions // Clays and Clay Minerals, 1993. - 41, N5.- P.537-550.
7. Sposito G. The polymer model of thermodynamical clay mineral stability // Clays and Clay Minerals, 1986. - 34, N2. – P.198-203.

8. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. - М.: Атомиздат, 1971. - 240 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии – М.: Химия, 1971. - 454 с.
10. Лобач Г.А., Шнюков С.Е., Сергиенко И.А., Сеницын В.А. Анализ фазового, химического, радионуклидного и гранулометрического составов песчанистого грунта Чернобыльской зоны отчуждения. // Тез. Докл. IV Научно-практической конференции Объекта "Укрытие" ГСП ЧАЭС (Славутич, ноябрь 2001). - Славутич, 2001. - С.72-73.

© Сеницын В.О., Калябіна І.Л., Савенок С.П., Самчук Б.І., 2006

УДК 549.892.2

Инж. ГРЕЧАНИК Н.Ф. (Брестский государственный университет им. А.С.Пушкина), канд. геол.-мин. наук БОГДАСАРОВ М.А. (Институт геохимии и геофизики НАН Беларуси)

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ И ПОИСКОВЫЕ КРИТЕРИИ ПРОЯВЛЕНИЙ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ СЕВЕРНОЙ ЕВРАЗИИ

Введение. Исследованиям типизации месторождений и проявлений ископаемых смол и анализу причин, обуславливающих накопление их в отложениях разного возраста в пределах территории Северной Евразии, посвящено всего несколько работ [1, 2, 3, 4, 5, 6], хотя очевидно, что данные вопросы имеют первостепенное значение в связи с поиском новых проявлений этих уникальных природных образований.

Генетические типы проявлений. Первичные проявления смол обычно имеют небольшое практическое значение. Они встречаются в ископаемых почвах «янтарных» лесов, представляющих собой континентальные песчано-глинистые образования с растительными остатками и торфяниками. Эти отложения в той или иной степени изменены и могут быть превращены в песчаники, алевролиты и аргиллиты с прослоями лигнитов и бурых углей. Необходимо отметить, что первичное залегание ископаемых смол в песчано-глинистых отложениях не всегда очевидно, и ряд проявлений отнесен к типу первичных условно [4]. В лигнитах и бурых углях мела, палеогена и неогена встречаются хрупкие смолы семейства ретинитов. В песчаных отложениях мела и палеогена с линзами углей встречаются ископаемые смолы, пригодные для ювелирной промышленности. Для первичных проявлений ископаемых смол характерно обычно неравномерное распределение и низкое содержание полезного компонента в виде мелких обломков.

Первичные проявления, относящиеся к классу биогенно-осадочных, пользуются преимущественным развитием на севере Сибири и Дальнем Востоке. Для севера Сибири характерна приуроченность скоплений смол к угольным месторождениям мезозоя, где они встречаются в линзах и пластах угля, залегающих среди песков и песчаников. В этих регионах наибольшее количество ископаемых смол было обнаружено в угленосных отложениях Хатангской впадины. На значительное распространение находок ископаемых смол в арктических областях указывает Н.П.Юшкин [7]. Как отмечает Т.Н.Соколова [8], изученные ей ископаемые смолы из меловых отложений правобережья рек Хеты и Хатанги представлены двумя разновидностями, отличными по внешним признакам, физико-механическим показателям и спектрам поглощения света. По этим показателям одна из смол близка к геданиту, а другая не имеет аналогов среди ископаемых смол. На Дальнем Востоке ископаемые смолы связаны преимущественно с палеогеновыми угленосными отложениями. В Приморском крае ископаемая смола встречается в отложениях