



Науките за глинестите минерали през 2006: „Bridging clays“ (4-та работна среща на FGA и 43-та среща на CMS) и 4-тата Средиземноморска среща по глините

През лятото на 2006 година се проведеха няколко форума, които привлякоха вниманието и дадоха възможност за изява на специалисти от различни области (химици, физици, геолози и минералози, почвоведи, еколози, биолози, биотехнолози и др.), занимаващи се с изследване на разпространението, произхода, свойствата и приложението на глините. На два от тях имаше и българско участие.

В периода 3–7 юни в малкото ваканционно селище La Vieille Perrotine, разположено на СИ бряг на остров Олерон (вторият по големина френски остров и един от множеството острови, пръснати по атлантическото крайбрежие на Франция) се проведе конференцията “Bridging clays”. Тя обедини 4-тата работна среща на френската група по глините (Groupe Français des Argiles) и 43-тата среща на Дружеството за изследване на глинестите минерали (Clay Minerals Society). Университът в гр. Поатие, основан през 1431 г. от папа Eugenius IV, беше домакин на форума. Неочаквано големият интерес беше успешно посрещнат предизвикателство за организационния комитет, председателстван от Sabine Petit.

Началото на конференцията бе поставено от семинар, посветен на приложението на глинестите минерали в нанотехнологиите и на полимер-глинестите нанокompatитни материали. Той се проведе в Инженерния институт на университета в Поатие и беше воден от К. Carrado (САЩ) и F. Bergaya (Франция). Лекциите ще бъдат публикувани в специален том от поредцата “CMS Workshop Lecture Series”.

По програма семинарът беше последван от атрактивно пътуване до конгресния център на остров Олерон, оформено като екскурзия с посещение на живописните и емблематични за геолози и минералози градчета Montmorillon, Nontron и Cognac. Макар в околностите на първите две съответно през 1847 и 1827 г. да са описани едновременно смектитови минерали, участниците в екскурзията нямаха щастието да видят нито монтморилонит, нито нонтронит. За сметка на това пък всички можаха да се насладят на типичното за района питие, както и на експозицията на тематичния музей “Arts du Cognac”.

282 учени от 37 държави изпълниха до краен предел уютните бунгала на La Vieille Perrotine, както и хотелите в близките градчета. Техническата програма беше организирана в 4 паралелни сесии. Представени бяха над 250 устни и постерни доклада, разпределени в следните тематични сесии: глините в нефтените системи (S1), полимер-глинести нанокompatити (S2), окисление и редукция на желязото в глините (S3), взаимодействие глина – вода и колоидно поведение на глинестите минерали (S4), равновесие и неравновесие в нискотемпературни процеси (S5), минералогия на околната среда и токсични метали (S6), почви, изветряне, промени и седименти (S7), взаимодействие на глина и органика във водна среда (S8), глина и глинести минерали в извънземни обстановки (S9), модерни техники за характеризирание на глинестите минерали (S10), глинени: от карьерата до индустрията (S11).

Акцентът в конференцията беше поставен върху приложението на природните и синтетични филосиликати и други слоести минерали и съответно методите за тяхното

изследване и модифициране. Най-актуалната сфера за работа през последните години е в областта на нанотехнологиите и по-специално създаването на хибридни материали, съдържащи различни полимерни органични съединения в комбинация с неорганичен компонент като пълнител. Монтморилонитът, хекторитът, сапонитът и синтетичните хидроталкити са най-предпочитаните пълнители. Свойствата на тези хибридни материали предполагат изключително широкото им приложение в хроматографията, фармацевтиката, производството на пигменти и оптично активни вещества и т.н. Първата разработка на такъв материал датира от началото на 1990-те години и е дело на изследователи от TOYOTA, комбинирали Nylon 6 и монтморилонит за нуждите на автомобилостроенето. Участниците в “Bridging clays” имаха възможността да се запознаят с последните постижения в тази област на специалната тематична сесия от докладите на водещи специалисти (R. Schoonheydt, K. Carrado, L. Yezek и др.).

Голямо внимание беше отделено и на различни аспекти от приложението на глините и глинестите скали при конструкцията и разположението на депа за дългосрочно съхранение на радиоактивни и обикновени индустриални отпадъци – проблем с изключителна важност за всички развити страни. Някои от по-широко застъпените въпроси бяха промените в свойствата на уплътнен бентонит, използван като инженерна бариера в следствие на различни въздействия (Bihannic et al., Marty et al., Oda et al., Prêt et al.), механизмите на сорбция на метали и радионуклиди в илит (Dähn et al.), детайлните геоложки и хидрогеоложки изследвания на аргилитови серии като среда за депониране на отпадъци (Deniau et al., Gaucher et al., Latrille et al.), влиянието на радиацията върху физикохимичните и повърхностни свойства на съдържащите глина материали (Fourdrin et al.), термодинамичните свойства на различни глинести минерали (Gailhanou et al.) и енергиите им на хидратация (Salles et al.), свойствата на реакционните продукти от взаимодействието на различни стомани с вместиращите ги аргилитови седименти при различни условия (Gaudin et al., Manjanna et al.) и промените в бентонити при контакт с бетон (Huertas et al.), анализът на мултибариерния подход при дизайна на депа за силнордиоактивни отпадъци (Robinet et al.) и т.н.

Приложението на глинестите минерали в дейностите по опазване на околната среда (пречистване на води и почви) също бе широко обсъдено на специална тематична сесия (S6), спонсорирана от Националния център за научни изследвания и Службата за геоложки проучвания на Франция по програмата GdR TRANSMET. Ролята на глинестите минерали при транспорта на уран при ниски концентрации обсъдиха Cathelineau et al. Gao и Schulze докладваха за формите на присъствие и поведението на Pb, As, Cr и Cd в замърсени почви. Влиянието на pH и концентрацията на [Si]_{aq} върху способността на Al-монтморилонит да фиксира Zn бе разгледано от Schlegel и Manseau.

За различните техники за модификация и контрол на свойствата на глинестите минерали говориха P. Komadel, J. Stucki, F. Favre и др.

Голям интерес предизвика сесия S9, посветена на глините в извънземни обстановки. Бяха докладвани (от D. Ming, R. Morris, R. Milliken, D. Bish, J. Bibring и др.) първите данни за предполагаемата природа на водосъдържащите минерали на Марс, събрани от спътника Mars Express, изстрелян през 2003 година от Европейската Космическа Агенция. Намиращият се на борда му спектрометър OMEGA (собственост на Института по астрофизика в Париж) определя състава на минералите на марсианската повърхност посредством регистрация на отразената видима и инфрачервена светлина.

Докладите с геоложка тематика намериха място в две от тематичните сесии: S7 — почви, изветряне, промени и седименти и S1 — глини в нефтените системи. За произхода, характера и разпределението на глинестите минерали в почвите говориха M. Egli et al., S. Grand и L. Lavkulich, M. Skiba, D. Righi et al. Почвеното изветряне бе разглеждано от C. Innocent, F. Ottner и V. Terhorst. Върху ролята на растителността в процесите на почвено минералообразуване се спряха V. Velde, P. Barré и B. Velde, M. Turpault et al. В своя доклад A. Meunier изложи идеите си за механизмите на изветрянето и взаимодействието скала — вода. Формирането на глинести минерали при изветрянето на амфибол бе разглеждано от D. Proust et al.

Тазгодишните носители на наградите на CMS бяха поканени да изнесат своите доклади в пленарните сесии на конференцията. Наградата Jackson, давана за значителни приноси и оригинален подход при изследване на глинестите минерали бе присъдена на Theo Klopprogge (Технически университет в Кливланд, Австралия). В лекцията си, озаглавена „Приложение на рентгеновата фотоелектронна спектроскопия при изследване на глини“, той изложи възможностите на метода като средство за определяне на химизма (методът може да даде информация и за присъствието на редица леки елементи като Cl, S, B и F, които трудно се изследват с обичайните техники) и получаване на полезна информация за структурата на пространството около конкретен атом.

Наградата Bailey, присъждана за особени постижения в областта на минералогията на глините, заслужи Fred Wicks (Кралски музей, Онтарио, Канада) за работата си върху минералите от групата на серпентинита. Неговият доклад „Серпентиновите минерали — мистерията е разбулена: ти също можеш да ги идентифицираш!“ беше посветен на изведените от него критерии за инструментално, микро- и макроскопско разграничаване на антигорита, хризотила и лизардита.

Наградата за изключителни заслуги, довели до възникването на нови направления в науката за глините и технологията и по случай оттеглянето му в пенсия бе присъдена на Jean-Maurice Cases (Национален център за научни изследвания, Франция). Лекцията му, озаглавена „Структурни и енергетични повърхностни свойства на глините по данни от газова адсорбция“ хвърли светлина върху същността на метода и приложението му при изследване на повърхностните свойства на глините — за оценка на размера на повърхността на глинестите частички, анализ на повърхностната хетерогенност и пористост и тяхната зависимост от температурата.

Участниците в конференцията бяха запознати и с резултатите от последното състезание за количествен минерален анализ “Reynolds Cup”, организирано всяка четна година от CMS. Първото е проведено през 2002 година по идея на Douglas McCarty (ChevronTexaco, САЩ), Jan Srodon (Полска Академия на Науките) и Dennis Eberl (Геоложка служба на САЩ) в чест на Bob Reynolds. Целта е да се определят количествата на отделните фази в специално изготвени за целта съдържащи глина минерални смеси. Използват се минерали със стандартен, предварително известен състав от частни и обществени колекции. Няма ограничения в използваните методи. Последният носител на купата е Douglas McCarty, а негови подгласници са Stephen Hillier (Институт Маколи, Шотландия) и Reinhard Kleeberg (Технически университет, Фрайберг, Германия). Подробности за приложените от тях количествени мето-

ди са публикувани в декемврийската книжка на Clays and Clay Minerals (Omotoso et al., 2006).

Българското участие на конференцията бе постерният доклад на Р. Иванова, Й. Янев (Геологически институт) в съавторство с А. Meunier от Университета в Поатие, озаглавен „Характеристика на филосиликатите от променените игнимбрити на Боровишката калдера (Източни Родопи, Южна България)“.

В края на лятото част от участниците в “Bridging clays” се събраха отново в Анкара, Турция, където от 5 до 10 септември се проведе 4-тата Средиземноморска среща по глините. Близкоизточният технически университет в Анкара бе домакин и съорганизатор на събитието заедно с Националния турски комитет по науките за глини. Въоръженият конфликт между Израел и Ливан през юли и август 2006 г. бе станал причина за множеството отменени регистрации, но професионалният ентузиазъм на членовете на организационния комитет, председателстван от A. Türkmenoğlu, и щедростта на многобройните спонсори гарантираха успех и качество на форума, осигурявайки присъствието на изтъкнати изследователи и подпомагайки участието на всички желаещи.

Предварително обявените тематичните направления на конференцията: характеризирани на глините, връзка глини — биология, глини и околна среда, глините в древната и съвременна керамика, глините в циментовата индустрия, глините в инженерните решения, глините в медицината, глините в микро- и нанонауките, кристална структура и химия на глините, геология на глините, слоисти двойни хидроксиди и анионни глини, модифицирани глини и тяхното приложение, природни зеолити, почвени глини и земеделие, синтез на глини и преподаване на науката за глините, предполагаха участие на много широк кръг специалисти. Част от темите не намериха място в окончателната програма, която включваше 4 пленарни, 14 тематични и 3 постерни сесии, на които бяха представени почти всички от предвидените по програма 112 устни и постерни доклада.

За част от делегатите конференцията започна с екскурзия из Кападокия, която за удобство бе повторена за желаещите и след края на форума. Работната част започна със семинар, посветен на приложението на ядрения магнитен резонанс при изследването на глини, ръководен от Karl Mueller (Университетът на щат Пенсилвания, САЩ).

Първата пленарна лекция, предствена от Warren D. Huff от университета в Синсинати (САЩ), разгледа съвременното състояние и новите методи в преподаването на науката за глините. Авторът обърна специално внимание на значението на собствения лабораторен опит в изследването на глините, който студентите би трябвало да добият в процеса на обучение, успоредно с натрупването на теоретични зания. Авторът обърна и голямо внимание на различните софтуерни продукти (като NEWMOD, ROCKJOCK, DecomrXR и др.), които, освен че успешно се прилагат от изследователите, са и много полезно средство за обучение (безплатните продукти могат да се изтеглят от сайта на CMS). В своята лекция, озаглавена „Управление на заряда на слоевете при смектита“ P. Komadel (Словашка академия на науките) разгледа ефекта, предимствата и недостатъците от приложението на два химични метода за модификация на заряда на смектитовите слоеве: фиксация на малки катиони (като Li⁺) в октаедрична позиция за получаване на относително стабилни материали с по-нисък заряд и редукцията на структурното Fe³⁺ до Fe²⁺ посредством третиране с натриев хидросулфит, при което се повишава заряда на смектитовите слоеве. Приложението на глинестите минерали в нанотехнологиите беше разглеждано от F. Bergaya (Франция). В лекцията си „Изследване на трансформацията на глините във вадозната зона на депото за съхранение на радиоактивни отпадъци Ханфорд“ K. Mueller (САЩ) докладва резултати от изследвания с широк набор от методи (XRD, NMR, EXAFS, XAS) на промените в почвите и техните основни

компонети — глинестите минерали, поставени при условия на високо рН, високо съдържание на Al и радиоактивни елементи. S. Nir (Университетът в Йерусалим, Израел) запозна присъстващите с нова технология за пречистване на води, замърсени с различни органични съединения. Тя се базира на приложението на комбинация между мицели на органичен катион и глинести минерали (монтморилонит). С методите за модификация на зеолити и глини с катионни повърхностноактивни вещества и възможностите за приложението им като сорбенти ни запозна лекцията на Z. Li (Университетът в Уисконсин, САЩ). На евентуалните рискове за здравето на човека от съдържателите се в атмосферния прах частички от глинести минерали посвети доклада си S. Fiore (Център за научни изследвания, Италия). Любопитни данни за геоложкия строеж, минералогията и геохимията на експлоатираното палигорското находище, заемащо части от южна Джорджия и северна Флорида, сподели в лекцията си H. Murgay (Университетът в Индиана, САЩ). В доклада си, озаглавен „Илит-сметитът като инструмент за басейнов анализ: пример от басейна Подхале-Орава в Карпатите“ J. Srodon (Полска академия на науките) изложи факти в подкрепа на идеите си, че отношението между илита и сметита в смесенослойните разновидности и тяхната K-Ar възраст, в комбинация с количествен XRD анализ и данни за плътността и пористостта на седиментите са източник на информация за тектонската еволюция на седиментния басейн. Последната пленарна сесия бе изцяло посветена на проблеми от практиката. За приложението на глини в циментовата промишленост говори T. Ertün (Турска асоциация на производителите на цимент). M. Dondi (Център за научни изследвания, Италия) обсъди новите изисквания, технологичните промени и свързаните с тях изменения в нуждите от глинести суровини в съвременната керамична промишленост. На структурата и динамиката на пазара на керамични глини в средиземноморския регион през последните години бе посветена лекцията на H. Fiederling-Kapteinat (HGF Consulting, Германия).

Не по-малък интерес предизвикаха и докладите, представени на тематичните сесии. Последните бяха оформени както следва: 1А — Кристална структура, химия и характеризирани на глините, 1В, 2В — Инженерни приложения на глините, 2А — Характеризирани на глините/глините в микро- и нано науките/модифицирани глини и техните приложения, 3А, 4А — Глините в микро- и нано науките/модифицирани глини и техните приложения/слоести двойни хидроксиди, 3В, 7А — Почвени глини и земеделие/глини и околна среда, 4В — Глини и околна среда, 5А, 6А — Геология на глините, 5В, 6В — Глините в циментовата промишленост/глините в древната и съвременна керамика и 7В — Глините в древната и съвременна керамика. Постерните доклади бяха систематизирани и представени в 3 постерни сесии.

Отново бяха в центъра на внимание изследванията с оглед конкретно приложение на глинестите скали и материали (природни, модифицирани и синтетични). Свойствата и приложението на различни нанокомпозитни материали, съдържащи глинести минерали бяха обсъдени в докладите на Gallo Stampino et al., Tezi et al., Moronta et al., Seki et al. и др. Свойствата на различни материали, използвани за пречистване на води от органични и неорганични замърсители бяха дискутирани в докладите на Németh, Zampori et al., Önen и Tarlan et al. Технологичните свойства на различни суровини за циментовата и керамичната промишленост бяха разгледани в докладите на Sobolev et al., Maravelaki-Kalaitzaki et al., Dondi et al., Aras и т.н. От докладите, посветени на химизма и методите за характеризирани на глините най-голям интерес предизвика G. Christidis, който предложи схема за систематика на сметита в зависимост от големината на неговия заряд. Проблемите при интерпретацията на ИЧ спектри на диоктаедричните 2:1 филосиликати бяха подробно разгледани в доклада на Zviagina и Drits. Тематичната сесия „Геология

на глините“ даде възможност на пропусналите “Bridging clays” да чуят доклада на Huff и Torpak за геоложкото значение на широко разпространените бентонитизирани хоризонти от вулканска пепел като надеждни стратиграфски реперни.

Българското участие на 4-тата средиземномоска среща по глините бе по-осезаемо, благодарение и на финансовата подкрепа, предложена от домакините. Ц. Станимирова, в съавторство със С. Занева, Г. Киров (всичките от Софийски университет), представи доклад в сесия „Глините в микро- и нано науките/модифицирани глини и техните приложения/слоести двойни хидроксиди“, озаглавен „Изоморфни взаимоотношения на двувалентните катиони и стабилност на M^{2+} -Al-слоестите двойни хидроксиди“. В постерните сесии бяха представени още следните разработки:

Н. Петрова (Централна лаборатория по минералогия и кристалография), Ц. Станимирова, Г. Киров — Регенерация на хидроталкит: калориметрично изследване;

Ц. Станимирова, Т. Хибино — Сравнително изследване на термалната декомпозиция на Mg-Al-слоести двойни хидроксиди с едно- и двувалентни боратни междуслоевни аниони;

Я. Стефанов (Софийски университет), Ц. Станимирова — Каолинитът като индикатор за дълбочината на погребване, Падешки басейн, Югозападна България;

З. Милаковска (Геологически институт), Й. Гьотлихер, Б. Гашарова, М. Пулман-Лорц — Минералогия и геохимия на глинестите седименти, депонирани в три насипища от Източномаришкия лигнитен басейн (България);

Р. Иванова, Й. Янев в съавторство с Д. Панева и И. Митов от Института по катализ — Сметит и смесенослоест илит-сметит от бентонитизирани вулканокластични отложения (Източни Родопи, България); FTIR и мьосбауерова спектроскопия.

Екскурзиите до две от най-посещаваните туристически атракции в Турция, предлагащи коренно различни преживявания, сложиха край на 4-тата Средиземноморска среща по глините. Част от участниците в конференцията предпочетоха пищното великолепие на султанските дворци и шумните чаршии в Истанбул, докато други избраха природните феномени на Кападокия (Централна Турция), изваяни от ерозията в игнимбритовите отложения, покриващи областта.

Динамичното развитие на науката, занимаваща се с изследване на глинестите минерали, обусловено от все по-съвършените аналитични методи и все по-широкото приложение на синтетични и природни филосиликати в практиката предполага огромен поток от нова информация. А това означава, че и 2007 г. ще бъде наситена със събития. Най-важните от тях са следващата, 44-та годишна среща на CMS, която ще се проведе в Санта Фе, Ню Мексико (САЩ) в периода 2–7 юни 2007 г. Домакини на поредната европейска среща по глините EUROCLAY 2007 ще бъдат Португалската асоциация по глините (APA) и Университетът в Авейро, където между 22 и 27 юли 2007 г. отново ще се съберат учени и практики от различни области, свързани от едни от най-сложните и в същото време най-разпространените минерални обекти на Земята повърхност.

Литература

- Bridging clays, Joint Meeting of the Clay Mineral Society and the French Clay Group. June 3–7, 2006, France, Program & Abstracts, 297 p.
- Fourth Mediterranean Clay Meeting. September 5–10, Ankara, Turkey, Abstracts, 150 p.
- Omotoso, O., D. K. McCarty, R. Kleeberg, S. Hillier. 2006. Some successful approaches to quantitative mineral analysis as revealed by the 3rd Reynolds cup contest. — Clays and Clay Minerals, 54 (6), 748–760. <http://www.clays.org/eduresources/EduResourcesClayWorkshop.html>

Росица Иванова
Геологически институт, БАН