

## КОНСТРУКЦИОННЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

УДК 66.0 621.039.7

### ГЛАУКОНИТОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ, ВОДОЕМОВ И ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ, ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И ЭКОТОКСИКАНТОВ

© 2023 г. Н. Н. Щербакова<sup>1,\*</sup>, В. Г. Сержантов<sup>1</sup>, С. Б. Вениг<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

\*E-mail: nn-sar@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2023 г.

После доработки 09.10.2023 г.

Принята к публикации 17.11.2023 г.

Глауконит является активным поглотителем техногенных отходов и тяжелых металлов, фосфорорганических, фторорганических и серосодержащих пестицидов, резко снижающим их содержание в почве и водной среде. По запатентованной технологии на опытно-экспериментальном комплексе из природного глауконита получены сорбенты широкого спектра использования, в том числе для удаления и дезактивации радионуклидов из почвы, водоемов, с техники, людей и животных. Добавка глауконитового сорбента в почву предотвращает заражение растений и приводит к прерыванию пищевой цепочки миграции радионуклидов, а как пищевая добавка в корм способствует их выведению из внутренних органов животных и позволяет получать очищенное молоко и мясо даже при наличии грязных кормов. Биодезактивация иммобилизованными на глауконит бактериями приводит к тому, что загрязненная вода очищается биоминеральным гранулированным глауконитовым сорбентом до 95%. Разработана технология переработки глауконита, используемого для детоксикации загрязненного грунта.

DOI: 10.56304/S2782375X23040125

#### ВВЕДЕНИЕ

Известна высокая способность природного минерала глауконита к сорбции различных техногенных загрязнителей и тяжелых металлов, избирательному поглощению долгоживущих радиоактивных изотопов Cs-137 и Sr-90. Емкость катионного обмена концентрата глауконита изменяется от 390 до 550 мг/экв на 1 г навески. Добавление в водоемы глауконитового материала может ускорить очистку воды от радиоактивных Cs-137 и Sr-90 или предупредить вероятное загрязнение водоема этими нуклидами, так как глауконитовые концентраты эффективно поглощают катионы нуклидов, снижая суммарную активность вод на 2 порядка [1]. Опубликованы исследования сорбции радионуклидов Cs и Sr ферроцианидными сорбентами на основе природных и искусственных носителей: НКФ-Гл, НКФ-Кл, диоксидом марганца на основе гидратированного диоксида титана (МД-ГДТ), фосфатом циркония (Т-3А), модифицированным гидроксидом циркония (Т-3К), в статических условиях радионуклидов цезия и стронция из морской воды [2]. Лучшие результаты показали Т-35 – ферроцианид никеля–калия, диспергиро-

ванный в матрице диоксида циркония, полученной золь-гель-методом с последующей сушкой при 100°C (промышленно производится АО “Термоксид”, г. Заречный), и разработка кафедры радиохимии и прикладной экологии УрФУ НКФ-ГДТ – ферроцианид никеля–калия, химически нанесенный на матрицу термически обработанного (400°C) гидратированного диоксида титана. Для сорбента НКФ-ГДТ характерны более высокие степени извлечения цезия, чем для сорбента Т-35. Для природных вод они составляют более 85% при использовании 1.5 г сорбента и скорости пропускания 1 л/ч. В Центре наноматериаловедения КНЦ РАН изучалась сорбционная способность синтезированных синтетических титаносиликатов: каркасного иванюкита и слоистого SL для микроколичеств радионуклидов Cs и Sr из модельных растворов [3]. По способности сорбировать цезий из нейтральных растворов NaNO<sub>3</sub> и из модельного раствора кубового остатка АЭС РБМК установлено, что они аналогичны ферроцианидному сорбенту Термоксид-35. По составу сорбента отмечено, что ионы калия влияют на сорбцию цезия сильнее, чем ионы натрия. По способности сорбировать Sr синтетический иванюкит не уступает синтетическому цеолиту

типа А и сорбенту на основе модифицированного диоксида марганца. Учитывая сказанное выше, природный слоистый алюмосиликат глауконит с высоким содержанием калия, кальция и железа, обладающий сорбционными и водоудерживающими свойствами, может быть использован для решения задач инженерной геоэкологии по защите окружающей среды от воздействия различных экотоксикантов, способных интенсивно мигрировать в гидро- и геосфере и нарушать нормальный ход биохимических процессов.

С промышленными стоками в почву и воду попадают преимущественно тяжелые металлы: медь, цинк, кадмий, свинец, мышьяк, никель, хром и ртуть. Высокие адсорбционные и катионообменные свойства глауконита могут использоваться в качестве адсорбента тяжелых металлов из нефтешлямов, загрязняющих водные объекты и почву, для ликвидации загрязнений, находящихся в осадках очистных сооружений и промышленных стоков, в грунтах и водных объектах.

За последние 10 лет накоплен большой практический материал по применению бактериальной биомассы для извлечения из водной среды тяжелых металлов и радионуклидов. Было установлено, что бактерии *Bacillus firmus* способны сорбировать свинец, цинк и медь из растворов их солей в количествах 467, 418 и 381 мг/г соответственно. Не менее впечатляющие биосорбционные возможности проявляют бактерии *Corynebacterium glutamicum*, способные сорбировать 567.7 мг/г ионов свинца. Бактерии разновидностей *Pseudomonas* проявляют в большинстве своем превосходные сорбционные свойства [4]. Расширяются исследования природных соединений, способных осуществлять функцию элиминации радионуклидов при постоянном их применении в виде продуктов питания (пример альгинаты – продукты переработки морских водорослей). Это означает использование продуктов природного происхождения, органолептически воспринимаемых и управляющих физиологическими процессами в функциональных системах организма. В настоящее время в крупномасштабных микробиологических процессах используются клетки, сорбированные на различных носителях, что связано с такими преимуществами адгезионной иммобилизации, как дешевизна, универсальность, отсутствие стрессовых воздействий на клетки и простота осуществления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллективом ООО «ЭкоСорбент» разработана и реализована на опытно-экспериментальном комплексе безотходная технология одновременного получения линейки ликвидной продукции на основе природного минерала глауконита Белозерского месторождения Саратовской области.

Получены сорбенты из природного глауконита широкого спектра использования, в том числе для удаления тяжелых металлов и дезактивации радионуклидов из почвы, водоемов, с техники, людей и животных. Технологии и материалы защищены рядом патентов: Патент РФ № 2503496 Гранулированный модифицированный наноструктурированный сорбент, способ его получения и состав для его получения (В.Г. Сержантов, Н.Н. Щербакова, А.А. Синельцев, С.Б. Вениг, А.М. Захаревич), Патент РФ № 2296016 Способ детоксикации загрязненного грунта, Патент РФ № 2403103 Способ детоксикации грунта, загрязненного нефтепродуктами и др.

На исследовательской базе института физики СГУ им. Н.Г. Чернышевского проведены разносторонние исследования материалов разного состава на основе Белозерского глауконита, изготовленных по различной технологии, и комплексов на его основе, включая порошковые и гранулированные сорбенты, а также суспензии и мази для наружного и внутреннего потребления. Полученный в результате механохимической и термической обработки исходного глауконитового сырья комплексный, гранулированный наносорбент имеет по всему объему гранул развернутую наноструктуру, определяющую их высокую сорбционную способность. Исходные компоненты: природное сырье – глауконит, связующее и модификаторы. Процентное соотношение компонентов, входящих в состав сорбента, определяется сферой его применения и необходимыми фильтрационными и сорбционными характеристиками [5, 6].

Установлена высокая эффективность глауконита при очищении воды от солей тяжелых металлов, ряда органических и неорганических составов, радионуклидов. Реакционная способность глауконита существенно повышается посредством активации и термообработки – нагрева до температуры 300–450°C и выше. Активированный глауконит при фильтрации через него загрязненных вод практически полностью задерживает состав железа и аммиака, почти на порядок понижает в воде содержимое нефтепродуктов, в 25–50 раз снижает количество радиоактивных изотопов цезия-137 и стронция-90.

На базе Саратовского государственного аграрного университета им. Н.И. Вавилова (СГАУ) проведены работы по получению иммобилизованных на глауконите форм бактерий. Были исследованы порошковые и гранулированные материалы с иммобилизованными бактериями. Для создания микрокапсул использовали альгинат натрия – линейный гетерополисахарид морских водорослей, образующий вязкие растворы в концентрации 0.5–2% в присутствии ионов кальция. Так как гель образуется в мягких условиях,



**Рис. 1.** Микрокапсулированная форма препарата, содержащего *Pseudomonas aureofaciens* BS 1393.

он хорошо подходит для иммобилизации живых микроорганизмов. Альгинатные микрокапсулы имеют ряд преимуществ – легко формируют оболочку вокруг бактериальной клетки, нетоксичны для организма, дешевы, обладают хорошими технологическими характеристиками (температура гелеобразования), легко высвобождают микроорганизмы. На рис. 1 представлены полученные микрокапсулы с глауконитом. Использование сорбента глауконита в составе капсул обусловлено тем, что на его поверхности микроорганизмы образуют микроколонии, которые окружены гелем, что повышает их устойчивость и активность. Иммобилизация антибиотиков на различных носителях является действенным средством повышения их эффективности и обеспечивает воз-

можность создания биотехнологических процессов длительного пользования с высоким выходом целевых продуктов.

Проведены предварительные исследования на добровольцах, выявившие перспективность применения наноструктурированного глауконита для борьбы с инфекционными осложнениями, что позволяет улучшить результаты лечения ожоговых ран. На рис. 2 приведены фотографии течения процесса заживления ожоговых ран. Сорбция глауконитом продуктов выделения раневой поверхностью способствует очищению и быстрейшему заживлению раневой поверхности.

## МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

*Исследование сорбции радионуклидов из водных растворов.* Образцы гранул (объем засыпки 650 см<sup>3</sup> – объем стандартного картриджа) помещали в химические стаканы и заливали рабочим раствором с содержанием цезия и стронция по 10 мг/л. Испытания проводили при  $T = 24^{\circ}\text{C}$ . После выдержки в течение 24 ч раствор сливали и анализировали: содержание стронция определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ПНД Ф 14.1: 2: 4.135), а цезия – методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

*Эксперимент по извлечению металлов из промышленных шламов.* В исходный шлам вводили глауконитовый сорбент в различных массовых соотношениях со шламом. Определение содержания металла в шламах проводили по ФР.1.34.2005.01734 “Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм тяжелых металлов и токсичных элементов в почвах, грунтах, донных отложениях, осадках сточных вод”.



**Рис. 2.** Течение процесса заживления ожоговой раны при использовании порошка наноструктурированного глауконита.

**Таблица 1.** Содержание стронция и цезия в водном растворе после сорбции (24 ч при  $T = 24^{\circ}\text{C}$ )

Образец сорбента	Содержание стронция в растворе, мг/л	Эффективность сорбции, %
Глауконитовые гранулы	0.26	97.4
Глауконитовые гранулы с активированным углем	1.21	87.7
Глауконитовые гранулы с шунгитом и активированным углем	5.88	41.2
Образец сорбента	Содержание цезия в растворе, мг/л	Эффективность сорбции, %
Глауконитовые гранулы	0.3	97.0
Глауконитовые гранулы с активированным углем	0.5	95.0
Глауконитовые гранулы с активированным углем и шунгитом	0.9	91.0

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

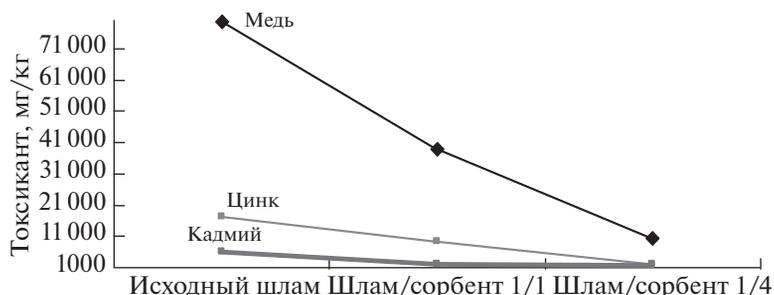
Анализ табл. 1 показывает, что эффективность сорбции стронция и цезия гранулированными глауконитовыми материалами из водных растворов с исходным содержанием 10 мг/л весьма высока: по стронцию степень очистки составила – 41–97%, по цезию – 91–97%. Лучшую сорбционную способность показали глауконитовые гранулы без углеродных добавок.

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по очистке шламов от металлов меди, цинка и кадмия посредством внесения в шлам глауконита в массовом соотношении шлам/сорбент 1/1 и 1/4. Как показывает характер кривых, при увеличении количества сорбента в шламе содержание металла значительно падает: содержание меди снижается от 2 до 8 раз, цинка от 2 до 8.5 раза, кадмия – от 2 до 3.5 раза.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны способы использования порошков различных фракций и гранулята из глаукони-

та. Разработанная технология позволяет получать порошкообразный продукт, который сухим или при разведении водой может использоваться для обработки кожных покровов людей и животных, для обработки растений и кормов, опыления водной поверхности и почвы. Поглощенные радионуклиды и тяжелые металлы надежно связываются глауконитом, избирательное связывание благодаря замещению катионов кальция обуславливает элиминацию радионуклидов из организма человека, обеспечивая выведение радионуклидов, связывая и выводя естественным путем с продуктами жизнедеятельности. Адсорбированные катионы металлов удерживаются глауконитом, что позволяет получать свободную от нуклидов и токсинов продукцию земледелия, в частности корма для сельскохозяйственных животных – сено, силос, зеленый корм. Причем если имеется заражение растений, при внесении глауконита значительная часть употребленных с кормом радионуклидов связывается глауконитом и выносится из организма животного с продуктами жизнедеятельности.



**Рис. 3.** Изменение содержания металлов (валовая форма) в шламе при введении глауконитового сорбента в различных соотношениях шлам/ сорбент.

Площадное внесение глауконита и создание геохимических барьеров позволят проводить реабилитацию территорий, пораженных радионуклидами или имеющих высокую техногенную нагрузку в результате деятельности промышленных предприятий.

Проведены предварительные исследования и эксперименты по получению наноструктурированного глауконита, глауконита с интеркалированным графитом, а также с иммобилизованными лекарственными средствами в качестве антисептика. Полученные формы препаратов позволяют пролонгированно высвобождать лекарство, что значительно уменьшает его количество, но увеличивает эффективность действия. Разработаны методики и возможность насыщения глауконитовых материалов лекарствами, мощными антиоксидантами, витаминами, аминокислотами, а также добавления к общей массе различных органических масел и ингредиентов. Изготовление глауконитсодержащих мазей, обертываний и компрессов благодаря содержанию большого количества микроэлементов глауконита помогает восстанавливать гидробаланс кожи и ускоряет регенерацию.

Дальнейшая проработка технологии получения методом сорбционной иммобилизации лекарственных препаратов на глауконитовом носителе позволит устранить опасность токсического воздействия на организм и обеспечить возмож-

ность длительного хранения лечебного глауконитового прекурсора.

Направленные исследования в соответствии с конкретными требованиями позволят разработать глауконитовые материалы для защиты человека и животных от техногенного воздействия, удаления радионуклидов из организма, уточнить методы и концентрации внесения глауконитовых концентратов при заражении воды и почвы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутергин А.С., Недобух Т.А., Никифоров А.Ф. и др.* // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2017. № 4. С. 86.
2. *Воронмина А.В., Носкуова А.Ю., Семенов В.С. и др.* // Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. 2019. № 6. С. 102.
3. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю. и др.* // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 59.
4. *Аронбаев С.Д.* // Молодой ученый. 2015. № 24 (104). С. 31.
5. *Вениг С.Б., Щербакова Н.Н., Хапцев З.Ю., Сержантов В.Г.* // Сборник статей Всероссийской школы-семинара. Саратов: Саратовский источник, 2021. С. 89.
6. *Щербакова Н.Н., Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Захаревич А.М.* // Сборник статей Всероссийской школы-семинара. Саратов: Саратовский источник, 2022. С. 87.