

УДК 546.621.631

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕН-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ПОЧВ

Муратов М.М., Габдуллин М.Т., Хамитова К.К., Исмаилов Д.В.,
Керимбеков Д.С., Черноштан А.В., Султангазина М.Н.

*Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа,
Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

В последнее время в качестве сорбентов находят применение углеродные материалы, содержащие фуллерены. Целью исследования служило изучение и сравнение сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов фуллереносодержащих материалов. Это позволит выбрать наиболее эффективный способ получения фуллереносодержащих сорбентов для использования в процессах очистки объектов окружающей среды. Для нашего исследования были отобраны несколько видов сорбентов полученные из шунгита и графита. Результаты показали, что фуллереносодержащие сорбенты связывают значительную часть загрязнителей и снижают токсичность почвы. Тем не менее, полной очистки от металлов не наблюдается. Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения сорбционных свойств углеродных наноматериалов и имеют практическое значение в области нанотехнологий, экологии, экотоксикологии, химической технологии неорганических веществ и др.

ВВЕДЕНИЕ

За последние 100 лет скорость развития технологий и промышленности увеличилась в несколько раз, что привело к колоссальному росту числа предприятий по всему миру. Очевидно, что с увеличением объемов производства всевозможных товаров растет и техногенное воздействие, оказываемое человеком на окружающую среду, что приводит к ряду экологических изменений, некоторые из которых уже давно оказывают влияние не только на локальном, но и на мировом уровне.

Одним из результатов активного промышленного воздействия на регион становится накопление тяжелых металлов в окружающей среде, содержание которых нередко во много раз превосходит предельно допустимый уровень. Чаще всего данная проблема связана с недостаточно совершенными технологиями и методами очистки отходов предприятия, которые при попадании в окружающую среду, а главным образом в воду и почву, приводят к ее загрязнению и отравлению. К регионам, наиболее подверженным загрязнению тяжелыми металлами, относятся города и крупные промышленные районы в связи с активной деятельностью тепловых электростанций и автомобильного транспорта. Особо губительное воздействие оказывают золоотвалы, образующиеся в результате деятельности ТЭЦ, так как зола может разноситься ветром на многие километры вокруг, оказывая пагубное влияние на водоемы, реки и почву [1].

Тяжелые металлы являются одним из самых вредных видов загрязнений и, согласно государственным стандартам, занимают второе место по степени опасности, уступая лишь пестицидам. К ним относятся такие элементы как: ванадий, германий, марганец, фтор, никель, цинк, молибден, стронций, ртуть, свинец и др. – в целом, более 40 элементов таблицы Менделеева [2].

В настоящее время негативное воздействие тяжелых металлов не учитывается в полной мере по сравнению с радиоактивными веществами. Поэтому в перспективе они могут стать более опасными из-за избыточного накопления в средах и дестабилизировать экосистемы различных территорий и планеты в целом.

Почва является естественной средой, в которую попадают тяжелые металлы, в том числе из атмосферы и водной среды. Она служит источником вторичного загрязнения приземного воздуха и вод, попадающих из нее в Мировой океан [3]. Из почвы тяжелые металлы усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу ввиду увеличения антропогенной нагрузки на почвы, вопрос о быстром и эффективном способе очистки почв от различных загрязнителей является актуальным и открытым. Поэтому большое внимание уделяется поиску универсальных средств очистки почв от загрязняющих веществ природного и техногенного происхождения.

ОБЗОР УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ

Пористые материалы, обладающие высокой удельной поверхностью, используют в качестве сорбентов для широкого ряда веществ. Наибольшую популярность набирают углерод – минеральные сорбенты. Среди них наиболее эффективным способом очистки природных сред от тяжелых металлов выделяют такие углеродные сорбенты, как активированные угли, шунгит, а также внимание уделяется другим фуллереносодержащим материалам.

Шунгит – это минерал, представляющий собой окаменевшие донные отложения с высоким содержанием углерода в виде фуллеренов - сферических молекулярных структур - в объеме от 0,0001 до 0,001 масс. %. По своей природе шунгит - не что иное как промежуточный продукт тектонических геологических процессов между аморфным углеродом и кристаллическим графитом [4]. Шунгит используется

как сорбент в очистке воды и воздуха от органических и неорганических соединений. Также известны его окислительные свойства, что делает его природный антиоксидантом. Благодаря своим каталитическим свойствам, обеспечивающим разложение адсорбированных органических веществ, возможности восстанавливать сорбционные свойства и способности к переносу широкого спектра микроэлементов и биологически активных веществ, способствующих усилению биологических процессов, есть перспективы использования шунгита как катализатора и энтеросорбента в организме человека и животных. Достаточно полно изучены свойства этого материала, активно взаимодействующего с различными электромагнитными полями (антропогенными высокочастотными, солнечными, геопатогенными, биополями) и снижающее их негативное воздействие, позволяет его использовать в средствах индивидуальной или коллективной защиты [5].

Шунгит относят к ионообменным сорбентам. Кристаллы тонкомолотого шунгита имеют ярко выраженные биполярные свойства благодаря преобладающих в нем процессов ионного обмена – у кристаллов высокий уровень адгезии, благодаря чему способны смешиваться с самыми разными веществами. Кроме этого, шунгит способен адсорбировать не только ионы металлов и различных органических веществ, но и живых существ – бактериальные клетки и патогенных сапрофитов, что связано со структурой его молекул, а именно с молекулами фуллеренов. Углерод в фуллеренах равномерно распределяется в каркасе из мелкодисперсных кристаллов кварца размером 1–10 мкм, что было показано исследованиями ультратонких пластин шунгита с помощью растрового электронного микроскопа с высоким пространственным разрешением (до 0,4 нм) [6].

В научных экспериментах [7] очистка воды шунгитовым сорбентом осуществляется благодаря ионному обмену – одному из видов сорбции ионов, при котором происходит выделение иона из сорбента при поглощении иона из воды. При этом ион, который необходимо адсорбировать из воды, осаждается на сорбенте. Таким образом происходит «замещение» ионов. Так, опытным путем через адсорбцию тяжелых металлов из модельных растворов для шунгита был определен ряд (по убыванию поглощения): $Zn > Cu > Ni > Pb > Co$.

Согласно исследованию [8] обратное вымывание токсичных элементов из используемых сорбентов в водные растворы не наблюдается. Эксперименты на дафниях и водорослях, используемых в качестве биоиндикаторов ввиду имеющейся чувствительности к загрязнителям, подтвердили, что очищенная сорбентом вода не содержит токсичных соединений.

Большие возможности для использования шунгита в промышленности открываются благодаря наличию в нем фуллереноподобных молекул – фуллеренов. Так, это открывает перспективы для его исполь-

зования в машиностроении, при производстве различных минеральных добавок и смазочных материалов, в строительстве в качестве кирпича и(или) композита в штукатурных смесях, а также при создании экранирующих помещений, для защиты от воздействия излучений, в электроснабжении, для изготовления красок с электропроводящей поверхностью и др. При этом остается чрезвычайно низкий процент содержания фуллеренов в шунгите, что создает препятствия для настоящего использования и открывает перспективы в изобретении новых технологий обработки и увеличения количества фуллеренов [9].

Сейчас возможно получение синтетических фуллеренов на основе графитовых стержней. Одной из важных особенностей фуллеренов является особое расположение атомов углерода в вершинах молекул, основывающихся правильные фигуры. Они образуют правильные многоугольники, полые внутри, способные к переносу внутри различных ионов. Если представить, что в вершинах этого многогранника находятся атомы углерода, то мы получим самый стабильный фуллерен C₆₀. Со времени открытия фуллерена C₆₀ и, особенно, со времени разработки методов получения его в макроколичествах, органическая химия фуллерена приобрела невиданную популярность и превратилась в самостоятельную ветвь. На основе фуллеренов уже синтезировано более 3 тысяч новых соединений. Комбинация фуллерена с представителями множества известных классов веществ открыла для химиков – синтетиков возможность получения многочисленных производных этого соединения [10, 11].

Фуллерены имеют большое значение в будущем для использования в таких сферах, как нанотехнологии, микроэлектроника, космическая и военная отрасли, в машиностроении, производстве различных технических изделий, в металлургии – в производстве сталей и сплавов, строительстве (огнеупорные материалы), изготовлении красок и тонкодисперсных порошков. Возможно также использование фуллеренов в очистке воды. Однако, основное препятствие для использования фуллеренов, например, в медицине и косметологии – это их токсичность, вследствие обработки графитовой сажи бензолом. Опубликованные к настоящему времени результаты исследований влияния фуллеренов и их производных на растительный организм малочисленны и противоречивы [12–20]. Было показано, что фуллерен C₆₀ в концентрации 500 мг/кг редуцирует прирост биомассы проростков кукурузы и сои. Установлен также ингибиторный эффект одной из водорастворимых форм фуллерена [C₇₀(C(COOH)₂)₄₋₈] в концентрации 0,005–0,02 мг/мл на рост проростков арабидопсиса. С другой стороны, полигидроксилированный фуллерен [C₆₀(OH)₂₀] стимулирует прорастание семян, накопление биомассы, а также увеличивает содержание противоопухолевых и антидиабетических соединений инсулина в тканях тропической лианы

Momordicacharantia [12, 13]. Данные противоречия могут быть обусловлены как видоспецифичностью к действию фуллеренов и физиологическим состоянием исследуемых растений, так и особенностями химической структуры и концентрацией используемых наночастиц. В результате проведенных исследований было установлено, что фуллеренол [C₆₀(OH)₂₄] стимулирует скорость прорастания семян ячменя [20]. Прирост биомассы этиолированных проростков фуллеренол может стимулировать преимущественно за счет активации процесса поступления воды [19, 20].

Между тем, несмотря на широкий интерес к фуллеренам в различных областях, изучение сорбционных свойств по отношению к ионам металлов проводится мало.

Целью исследования служило изучение и сравнение сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов фуллереносодержащих материалов. Для этого были выделены следующие **задачи**:

1) произвести в лабораторных условиях загрязнение модельных образцов почвы солями цинка и свинца известной концентрации;

2) сделать сравнительный анализ сорбционной эффективности различных видов фуллереносодержащих углеродных сорбентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Одним из основных направлений научных исследований Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа (ННЛОТ) при КазНУ им. аль-Фараби является создание новых видов материалов на основе углеродных наноструктур, в частности фуллеренов, а также их применение. Командой высококвалифицированных ученых ННЛОТ была создана и разработана методика по получению фуллеренов для практического применения в различных отраслях науки. Была запущена малотоннажная установка по производству фуллеренов на основе дугового метода в среде гелия.

Для нашего исследования были отобраны следующие виды сорбентов: исходная шунгитовая руда (Ши) (ВКО, месторождение Бакырчик), шунгитовый концентрат после процесса флотации (Шф), готовый шунгитовый сорбент (Шс), фуллереновая сажа (Ф), березовый активированный уголь (БАУ) и аптечный активированный уголь (АУ).

Фуллереновая сажа образовалась путем сжигания графитового стрежня в реакторе по синтезу фуллеренов, функционирующего в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа.

Эксперимент проводили на почвенных вытяжках, обработанных сорбентами. Для этого было осуществ-

лено модельное загрязнение почвы соединениями тяжелых металлов. Были взяты соединения цинка (хелат цинка 22 %) и свинца (свинец уксуснокислый 3-водный) ввиду их высоких концентраций в почвах и природной воде.

После интенсивного перемешивания почва была оставлена на 2 недели под вытяжкой для испарения лишней воды. Далее загрязненная почва была разделена на 6 образцов. В каждый образец было добавлено по одному сорбенту: шунгитовая руда, шунгит флотоконцентрированный, шунгитовый сорбент, березовый и аптечный активированный уголь в соотношении 1:10 (4 г на 40 г почвы) и фуллереновая сажа (0,25 г на 40 г сухой почвы).

Через неделю 10 г каждого образца почвы смешали с 50 мл воды, прокрутили на центрифуге и отфильтровали. Затем проводили анализ на общее содержание солей тяжелых металлов на титраторе *Mettler Toledo G20*.

Наиболее эффективным сорбентом в извлечении ионов цинка показал себя АУ, далее ряд по убыванию: АУ – Шф — БАУ- Шс – Ф – Ши. Наилучшая эффективность в сорбции ионов свинца наблюдается у Шф, далее по убыванию: Шф-БАУ – АУ – Ф – Шс – Ши.

Изучение токсичности почвы методом биотестирования было проведено тест-анализом на семенах редиса (*Raphanus sativus* L.). Семена редиса были замочены в почвенных вытяжках с каждого образца на сутки. После чего были оставлены прорасти на тройном слое фильтровальной бумаги в теплом месте с небольшим количеством воды.

Через неделю произвели подсчет семян, у которых появились ростки, т.е. всхожесть семян. Почва считается токсичной, если процент всхожести семян меньше контрольного на более 20 %. Общее количество всхоженных семян в относительно чистой почве мы приняли за 100 %. На основании данной цифры, мы просчитали количество всхожести семян в других образцах. Таким образом почва стала менее токсична при воздействии флото-концентрированного шунгита, активированного угля и фуллереновой сажи (рисунки 1).

Далее провели эксперимент по проращиванию семян редиса *Raphanus sativus* в субстратах в небольшом парнике. Через две недели начали подсчет проростков и их длину. Содержание токсичных элементов в почве влияет также на длину проростков, снижая их длину в два и более раз. По результатам опыта видно, что снижение токсичности наблюдается при введении шунгитового сорбента, активированного угля и фуллереновой сажи.

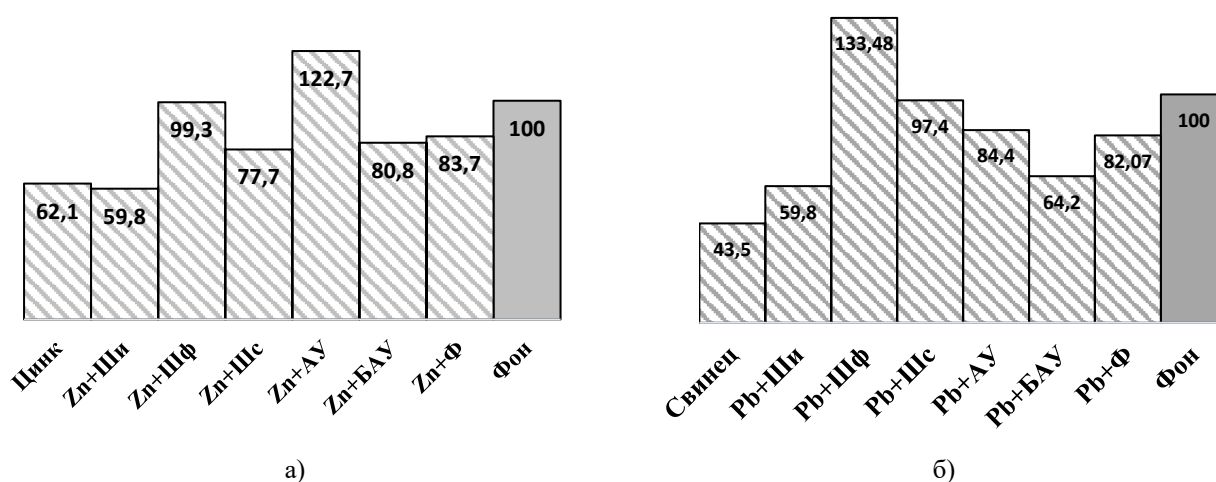


Рисунок 1. Всхожесть семян редиса в почвенных вытяжках, загрязненных соединениями цинка (а) и свинца(б), % от контроля

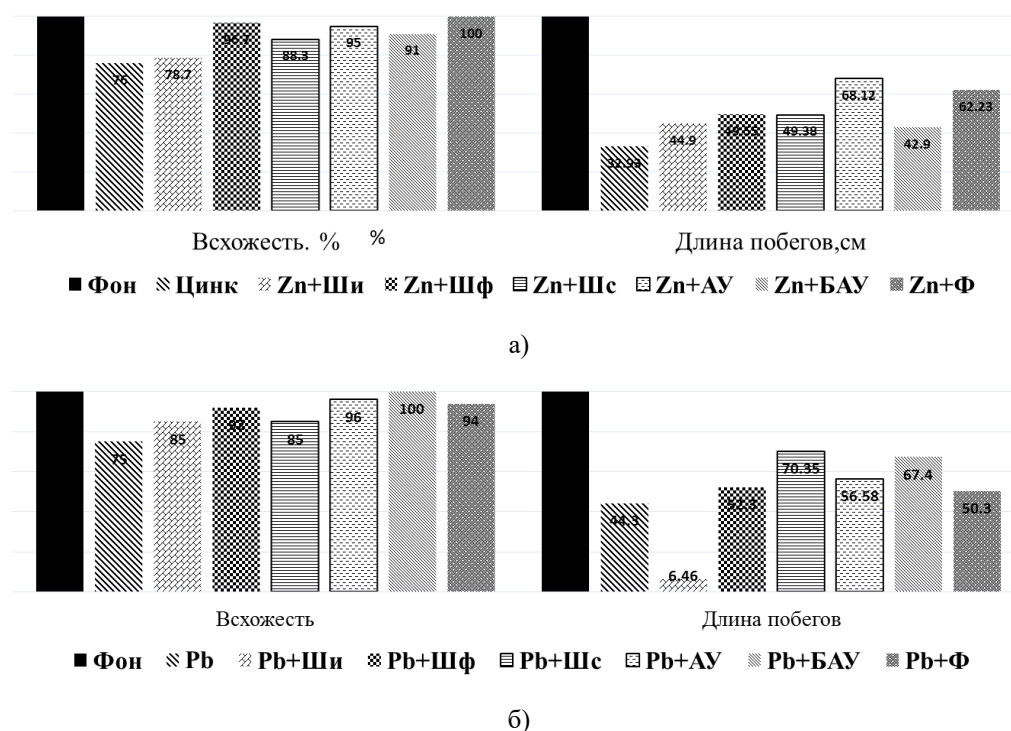


Рисунок 2. Энергия прорастания *Raphanus Sativus* в почвах, содержащих цинк (а) и свинец (б)

ВЫВОДЫ

1. Результаты показали, что материал из фуллереновой сажи на ряду с известными углеродными сорбентами обладает хорошими сорбционными свойствами. Фуллеренсодержащие сорбенты связывают значительную часть загрязнителей и снижают токсичность почвы. Тем не менее, полной очистки от металлов не наблюдается.

2. Необходимо учитывать, что в исследуемой саже содержание смеси чистых фуллеренов составляет только 4 %. Для увеличения сорбционной способности необходимо производить дальнейшую очистку

сажи от примесей, но уже без традиционного применения токсичных элементов (бензол, толуол). Поэтому, на сегодняшний день ННЛОТ работает в данном направлении.

3. Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения сорбционных свойств углеродных наноматериалов и имеют практическое значение в области экологии, экотоксикологии, химической технологии неорганических веществ, а также имеют перспективы развития в области радиоэкологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакиева З.Ж., Крамбаева А.А. Уровень загрязнения почв тяжелыми металлами в РК // Вестник КазНТУ. – 2015. – №4.
2. Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенбергер Э. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – М.: Мир, 1993. – 368 с.
3. Антонова Ю.А., Сафонова М.А. Тяжелые металлы в городских почвах. // Фундаментальные исследования. – 2007. – №11. – С. 43–44.
4. Мосин О.В., Игнатов И.И., Природный фуллеренсодержащий минерал шунгит в производстве строительных материалов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2013. – №12. – С. 28–31.
5. Подчайнов С.Ф. Минерал цеолит – умножитель полезных свойств шунгита. – ООО «Прицера П», Москва. – 2015. – 380 с.
6. Хромушин В.А., Честнова Т.В., Платонов В.В., Хадарцев А.А., Киреев С.С. Шунгиты, как природная нанотехнология (обзор литературы) // Вестник новых медицинских технологий, электронный журнал. – 2014. – №1.
7. Лось С.Л., Прохоренко Ф.В., Анищенко Л.Н., Борздыко Е.В., Дополнительная очистка питьевых вод синтетическими и природными веществами // Современный ученый. – М. – 2017. – С. 21–25.
8. Панов П.Б., Калинин А.И., Сороколетова Е.Ф., Кравченко Е.В., Плахотская Ж.В., Андреев В.П., Использование шунгитов для очистки питьевой воды // Сибирский экологический журнал. – 2014. – № 3. – С. 485–492.
9. Мосин О. В. Новый природный минеральный сорбент – шунгит // Сантехника. – 2011. – № 3. – С. 34–36.
10. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены – новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства // Успехи химии. – 1993. – Т 62. – С. 455.
11. Трошин, П. А. Органическая химия фуллеренов: основные реакции, типы соединений фуллеренов и перспективы их практического использования / П. А. Трошин, Р. Н. Любовская / Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 47–56.
12. Сияншин, О.Г. Романова И. П. Органические акцепторы на основе производных [60] фуллерена (аналитический обзор) // Вестник РФФИ. – 2004. – В. 4, № 38. – С. 29–65.
13. Караулова, Е.Н., Багрий Е.И. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 979 – 99.
14. Ruoff, R.S. Solubility of fullerene C60 in a variety of solvents / R.S. Ruoff, D.S. Tse, M. Malhotra, D.C. Lorents // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 3379–3383.
15. Скворцович, Е. Г., Романов Р. В., Стурлис О. В. Биологические эффекты наноструктур углерода // Вестник Санкт-Петербургского университета. Сер. Биология. – 2009. – № 1. – С. 114–120.
16. Krustic, P. J., Wasserman E., Keizer P. N. Radical reactions of C60. // Science. – 1991. – V. 254. – P. 1183–1185.
17. Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. Fullerenes from the eological Environment. // Science. – 1992. – 257. – P. 215–217.
18. Husen, A. Carbon and fullerene nanomaterials in plant system / A. Husen, K. S. Siddiqi //Journal of Nanobiotechnology. – 2014. – V. 12. – P. 16–26.
19. Юрин В.М., Молчан О.В. Наноматериалы и растения: взгляд на проблему// Труды БГУ. – 2015. – Т10. – С. 9–22.
20. Молчан О.В., Обуховская Л.В., Реуцкий В.Г. Влияние фуллеренола на прорастание семян, содержание фенольных соединений и их антирадикальную активность в проростках ячменя // Труды БелГУ. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем». – 2014. – Т. 9. – С. 56–61.

**ТОПЫРАҚ ҚҰРАМЫНАН АУЫР МЕТАЛДАР ИОНДАРЫН СОРБЦИЯЛАУ ҮШІН
ФУЛЛЕРЕНҚҰРАМДАС МАТЕРИАЛДАРДЫ ПАЙДАЛАНУ**

**М.М. Муратов, М.Т. Габдуллин, К.К. Хамитова, Д.В. Исмаилов,
Д.С. Керимбеков, А.В. Черноштан, М.Н. Султангазина**

*Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертхана,
ал-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан*

Сонғы уақытта құрамында фуллерен бар көміртек материалдар сорбенттер ретінде пайдаланылады. Ауыр металдар иондарына қатысты фуллеренқұрамдас материалдардың сорбциялық қасиеттерін тереңдетіп зерделеу және салыстыру зерттеу мақсаты болып табылады. Бұл қоршаған ортаны тазалау процесінде пайдалану үшін фуллерен бар сорбенттерді алудың ең тиімді әдісін таңдауға мүмкіндік береді. Біздің зерттеулеріміз үшін шунгит пен графиттен алынған бірнеше сорбенттер таңдалды. Нәтижесінде фуллерен бар сорбенттер ластаушы заттардың едәуір бөлігін байланыстырып, топырақтың уыттылығын төмендететінін көрсетті. Дегенмен, металдардан толық тазарту байқалмайды. Алынған нәтижелер көміртегі наноматериалдарының сорбциялық қасиеттерін әрі қарай зерделеу үшін негіз болып табылады және нанотехнология, экология, экотоксикология, бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы салаларында практикалық құндылығы бар және т.б.

**USE OF FULLERENE-CONTAINING MATERIALS FOR THE SORPTION
OF HEAVY METALS IONS FROM ENVIRONMENTAL MEDIA**

**M.M. Muratov, M.T. Gabdullin, K.K. Khamitova, D.V. Ismailov,
D.S. Kerimbekov, A.V. Chernoshtan, M.N. Sultangazina**

National nanotechnology laboratory of open type, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Recently, carbon materials containing fullerenes have been used as sorbents. The purpose of the study was to explore and compare the sorption properties with respect to heavy metal ions of fullerene-containing materials. This will allow choosing the most effective way of obtaining fullerene-containing sorbents for use in processes of cleaning of environmental objects. For our research, several types of sorbents obtained from shungite and graphite were selected. The results showed that fullerene-containing sorbents bind a significant part of pollutants and reduce the toxicity of the soil. Nevertheless, complete purification from metals is not observed. The obtained results are the basis for further studying the sorption properties of carbon nanomaterials and are of practical importance in the field of nanotechnology, ecology, ecotoxicology, chemical technology of inorganic substances and other.