ЦЕОЛИТОВОЕ И ГЛИНИСТОЕ СЫРЬЕ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОГЕОСОРБЕНТОВ

Т. Н. Щемелинина¹, О. Б. Котова², Е. М. Анчугова¹, Д. А. Шушков², Г. В. Игнатьев²

¹Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
tatyanakomi@mail.ru

²Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kotova@geo.komisc.ru

Сорбенты, предлагаемые мировой индустрией для решения экологических проблем, недостаточно эффективны по многим параметрам (избирательность, устойчивость и др.). Необходим активный поиск природных материалов — доступных, дешевых, с высокой сорбционной емкостью к загрязняющим веществам. Информация о вещественном составе, структурных параметрах и сорбционных свойствах исходного минерального сырья и разработанных биогeosорбентов получена с использованием аналитических центров Института геологии и Института биологии Коми НЦ УрО РАН. На основе выявленных особенностей физико-химических свойств глинистых и цеолитовых пород и иммобилизованных на них микроорганизмов-нефтедеструкторов, входящих в состав биопрепарата «Биотрин», и экспериментального моделирования микрокосмов (минеральный сорбент — штаммы микроорганизмов) разработаны новые материалы с улучшенными параметрами, дана оценка их сорбционных и деструктивных свойств. Отмечена высокая биодеструкция нефтепродуктов клетками микроорганизмов.

Ключевые слова: биогeosорбенты, цеолиты, глины, «Биотрин», нефтепродукты, сорбция.

ZEOLITE AND CLAY RAW: EXPERIMENTAL MODELING OF BIOGEOSORBENTS

T. N. Shchemelinina¹, O. B. Kotova², E. M. Anchugova¹, D. A. Shushkov², G. V. Ignatiev²

¹Institute of Biology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

²Institute of Geology, Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia

The sorbents, offered by the world industry for solving environmental problems, are not effective enough by many parameters (selectivity, sustainability, etc.). It is necessary to search for natural materials, which are affordable, cheap, with a high sorption capacity for pollutants. We obtained information on the material composition, structural parameters and sorption properties of initial mineral raw and biogeosorbents using analytical centers of the Institute of Geology and the Institute of Biology (Komi Science Center, UB RAS). On the basis of the determined features of the physical and chemical properties of clay and zeolite rocks and microorganisms-oil destructors immobilized on them, which are part of BIOTRIN biological preparation, and experimental modeling of microcosms (mineral sorbent - strains of microorganisms), new materials with improved parameters were developed; their sorption characteristics and destructive properties were evaluated. We observed a high biodegradation of oil products by microbial cells.

Keywords: biogeosorbents, zeolites, clays, Biotrin, oil products, sorption.

Введение

Технологии очистки почвенных и водных объектов с применением сорбентов широко практикуются во всем мире, что доказывает их экономическую и экологическую целесообразность и эффективность наравне с другими способами очистки. На сегодняшний день известно множество различных сорбентов [3], которые подразделяют на неорганические, природные органические и органоминеральные, а также синтетические. Качество сорбентов определяется главным образом их емкостью по отношению к загрязнителю, степенью гидрофобности, плавучестью после сорбции (в случае удаления загрязнения на водной поверхности), возможностью десорбции, регенерации или утилизации сорбента. К неорганическим сорбционно-фильтрующим материалам относят различные виды глин, диатомитовые породы, песок, цеолиты, туфы, пемзу и др. Именно глина и диатомиты составляют большую часть товара на рынке сорбентов в силу их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного производства. Считается, что неорганические сорбенты имеют очень низкую емкость и совершенно не удерживают легкие фракции типа бензина, керосина, дизельного топлива. При ликвидации разливов нефти, нефтеподобных и жироподобных веществ на воде неорганические сорбенты тонут вместе с адсорбированным загрязнителем, не решая проблемы очистки воды от загрязнений. Методами утилизации этих сорбентов является их про-

мывка экстрагентами или водой с поверхностно-активными веществами и выжигание, что в измененном виде возвращает загрязнение в природу [1].

Биопрепараты представляют собой массу жизнеспособных клеток микроорганизмов-биодеструкторов и различаются используемыми для их получения штаммами. Они характеризуются различными физиолого-биохимическими свойствами, такими как термотолерантность, осмофильность, оптимальные для роста значения pH, способность включать в метаболические процессы различные классы углеводов и спектры n-алканов.

Свойства штаммов-биодеструкторов определяют эффективность применения биопрепаратов в разных почвенно-климатических зонах для удаления различных по химическому составу загрязнений [2]. Изготовление биопрепаратов предполагает использование лиофильной суши, которая имеет ряд недостатков. Во-первых, удаляется надосадочная жидкость, содержащая пул внеклеточных ферментов; во-вторых, в процессе лиофильной суши может происходить гибель большей части микроорганизмов. Кроме того, не все ассоциации микроорганизмов обладают способностью восстановления деструктивной активности после воздействия отрицательных температур, что исключает целесообразность применения многих биопрепаратов в зимнее время [7].

В настоящее время биосорбенты не получили широкого распространения. Недостаточная эффективность их связана с технологией изготовления и заклю-

чается в механическом смешении сорбента-носителя с сухой или жидкой формой биопрепарата. Впоследствии при контакте с водой или почвой большая часть микроорганизмов-деструкторов уходит в водную часть, попросту смывается с сорбента. В данном случае сорбент выступает только в качестве переносчика микроорганизмов до загрязненных объектов, а сорбированный загрязнитель не подвергается деструкции [1].

При получении биогеосорбентов на основе минерального сырья решаются проблемы как повышения эффективности закрепления (удержания) клеток микроорганизмов, сохранения их жизнеспособности и жизнеспособности внеклеточных ферментов путем замены лиофильной сушки на иммобилизацию микроорганизмов на сорбент, так и утилизации сорбирующих материалов. В экологически неблагоприятных условиях сорбенты выступают в качестве базы-транспорта для бактерий, позволяющей жить в анабиозе до 10 лет. Еще одним преимуществом по сравнению с биопрепаратами является экономическая эффективность, связанная со снижением количества используемого биогеосорбента в процессе биорекультивации [16].

В качестве сорбента-носителя возможно использование цеолитового и глинистого сырья. Благодаря высоким ионообменным и сорбционным свойствам глины и цеолиты широко применяют в области охраны окружающей среды: для очистки питьевых и промышленных сточных вод, регенерации почвы, удаления вредных газов из промышленных выбросов [14, 15, 17].

Способность глины и цеолитов поглощать и удерживать воду позволяет эффективно иммобилизовать на поверхности микроорганизмы и их метаболиты. При этом сорбционное связывание углеводов способствует снижению токсичности среды для микроорганизмов и фиксирует субстрат в непосредственной близости к микробному сообществу. Еще одно преимущество заключается в том, что глины и цеолиты увеличивают диффузию кислорода и влаги в почве, обеспечивая оптимальный водный, газовоздушный и тепловой режим для роста иммобилизованных микроорганизмов. При этом усиливается активность метаболических ферментов и значительно увеличивается энергия всех биохимических процессов. В итоге данное сырье представляет собой минеральное удобрение, и в результате применения биогеосорбента отпадает необходимость его утилизации [5].

Цель работы — моделирование биогеосорбентов на основе глинистых и цеолитовых пород как материала-носителя биопрепарата «Биотрин» и исследование сорбционных и деструктивных свойств биогеосорбентов в отношении нефтепродуктов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выступали:

1. Минеральные носители на основе цеолитовых и глинистых пород Республики Коми (табл. 1). Для сравнения в качестве контрольного образца был взят кварц-глауконитовый песок Бондарского месторождения Тамбовской области с торговой маркой «Ionsorb».

Таблица 1. Коллекция минеральных носителей на основе цеолитовых и глинистых пород

Table 1. Description of mineral carriers samples

Номер образца Sample No.	Описание Description	Месторождение/проявление Deposit/occurrence
Анальцимсодержащие породы / Analcime-bearing rocks		
551	Аргиллит коричневато-серый Brownish-gray argillite	Проявление «Весляна», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Veslyana», Koinskaya zeolite area
56403	Аргиллит серый Gray argillite	Проявление «Веслянское-1», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Veslyanskoe-1», Koinskaya zeolite area
1/83	Аргиллит серовато-коричневый известковистый Grayish-brown calcareous argillite	Проявление «Эшмесское», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Eschmesкое», Koinskaya zeolite-bearing area
58603	Аргиллит коричневый с серыми пятнами Brown argillite with gray spots	Проявление «Чернореченское», Коинская цеолитоносная площадь Occurrence «Chernorechenskoe», Koinskaya zeolite area
Клиноптилолитсодержащие глины / Clinoptilolite-bearing clays		
538-35	Глина темно-серая со светлыми вкраплениями Dark gray clay with light limpregnation	Чим-Лоптюгское месторождение горючих сланцев, Яренский сланценосный район Chim-Loptyugskoe oil shale deposit, Yarengsky shale area
541-31	Глина темно-серая Dark gray clay	
Глауконитсодержащие породы / Glauconite-bearing rocks		
539-40	Глина зеленая известковистая Green calcareous clay	Чим-Лоптюгское месторождение горючих сланцев, Яренский сланценосный район Chim-Loptyugskoe oil shale deposit, Yarengsky shale area
531-56	Глина зеленая Green clay	
315-10	Песчаник зеленый известковистый Green calcareous sandstone	
ТГ	Песок кварц-глауконитовый Quarz-glauconite sand	Бондарское месторождение, Тамбовская область Bondarskoe deposit, Tambov region

2. Штаммы микроорганизмов, входящие в состав биопрепарата «Биотрин» [4]:

- бактерии *Pseudomonas yamanorum* VKM В-3033D, выделенные из сильно загрязненного грунта железно-дорожного полотна в районе г. Сыктывкара [9];
- дрожжи *Rhodotorula glutinis*, VKM Y-2998D [10];
- микроводоросли *Chlorella vulgaris* Beijer. f. *globosa* V. Andr. A1123.

Характеристика минеральных носителей

Химический состав пород определяли методом силикатного анализа на 12/14 компонентов. Фазовый состав диагностировали методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD 6000, излучение CuK_α , Ni фильтр, 30kV/30mA) в диапазоне $2-65^\circ 2\theta$ со скоростью $2^\circ 2\theta/\text{мин}$. Фазовый состав глинистой фракции определяли методом рентгеновской дифракции ориентированных и неориентированных образцов, подвергнутых стандартным диагностическим обработкам. Исследование поверхности минеральных носителей после иммобилизации микроорганизмов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионной приставкой Oxford Instruments X-Max при ускоряющем напряжении 5 кВ. Удельную площадь поверхности, объем микро- и мезопор, общий объем пор необработанных сорбентов определяли методом низкотемпературной физической сорбции азота с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e, Quantachrome при температуре 196°C с предварительной дегазацией при 350°C в вакууме в течение 2 ч. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом BET (кривая адсорбции азота), объем мезопор — методом ВЖН (кривая десорбции азота), объем микропор — методом Дубинина — Астахова.

Моделирование биогеосорбентов

Биомассу бактерий нарабатывали на среде МПА: на 1000 мл воды: пептона — 20 г, NaCl — 3.0 г; KCl — 1.0 г; $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Биомассу дрожжей — на среде Чапека: на 1000 мл воды: сахарозы — 20 г, NaNO_3 — 3.0 г; KH_2PO_4 — 1.0 г; KCl — 0.5 г; $\text{MgSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 0.5 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Биомассу микроводорослей — на среде Тамия: на 1000 мл воды: KNO_3 — 5.0; $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ — 0.003 г; $\text{MgSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ — 2.5 г; KH_2PO_4 — 1.25 г — при температуре $15-25^\circ\text{C}$ в течение 3–5 суток в условиях жидкофазной ферментации.

Полученные суспензии объединяли в биопрепарат «Биотрин».

Биосорбенты получали обработкой минеральных носителей крупностью 0.1–0.25 мм биопрепаратом «Биотрин» (титр клеток 10^9) в соотношении 1 часть биопрепарата к 6 частям сорбента.

Подготовка загрязненной нефтью воды (контроль)

0.5 г нефти добавляли в 100 мл среды Чапека без сахарозы. Аэрировали на шейкере при 180 об/мин в течение 4 суток при комнатной температуре и естественном освещении. Воду отфильтровывали.

Условия эксперимента

В колбы объемом 250 мл разливали подготовленную загрязненную нефтью воду и добавляли 1 г исходных сорбентов (без «Биотрина») и биогеосорбентов по схеме (табл. 2). Эксперимент проводили в течение 4 суток при комнатной температуре, естественном освещении, аэрации на шейкере (180 об/мин).

Содержание нефтепродуктов в образцах модельной воды, отфильтрованных исходных сорбентах и биогеосорбентах анализировали методом флуориметрии на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в соответствии с ПНД Ф 16.1.21-98 [6].

Результаты и обсуждение

Минеральный и химический состав исходных образцов представлены в табл. 3 и 4.

Анальцимсодержащие породы Веслянской группы проявлений (Коинская цеолитоносная площадь) представлены верхнепермскими алевролитами и аргиллитами, значительно реже мергелями. Породы характеризуются высоким содержанием глинистой составляющей (50–70 %), пропитаны оксидами и оксигидроксидами железа, также присутствуют кварц, анальцим, полевые шпаты, карбонаты (табл. 3). Глинистые минералы представлены неупорядоченной, в основном разбуха-

Таблица 2. Схема эксперимента
Table 2. Scheme of the experiment

Экспериментальная вода Experimental water + 551	Экспериментальная вода Experimental water + 551-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 54603	Экспериментальная вода Experimental water + 54603-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 1/83	Экспериментальная вода Experimental water + 1/83-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 58603	Экспериментальная вода Experimental water + 58603-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 538-35	Экспериментальная вода Experimental water + 538-35-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 541-31	Экспериментальная вода Experimental water + 541-31-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 539-40	Экспериментальная вода Experimental water + 539-40-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 531-56	Экспериментальная вода Experimental water + 531-56-Б
Экспериментальная вода Experimental water + 315-10	Экспериментальная вода Experimental water + 315-10-Б
Экспериментальная вода Experimental water + ТГ	Экспериментальная вода Experimental water + ТГ-Б
Контроль (загрязненная нефтью вода) Control (oil polluted water)	

Примечание. Обозначение образцов: пример, исходный сорбент — 551; сорбент, обработанный «Биотрином» — 551-Б.

Note. Sorbents labels: example, initial sorbent — 551; Biotrin processed sorbent — 551Б.

ющей, смешанослойной фазой (иллит-сметит, иллит-хлорит), в незначительном количестве присутствуют каолинит и хлорит. Агрегаты аналцита инкрустируют округлые и овальные полости, а также выполняют микротрещины в породах. Содержание аналцита в породе варьирует от 1 до 30 % [14].

Клиноптилолитсодержащие глины слагают пачку (мощность 0.3–4.5 м), служащую маркирующим горизонтом верхнеюрских отложений Яренгского сланценосного района (Чим-Лоптюжское месторождение горючих сланцев, Мезенская синеклиза). Глины характеризуются ассоциациями глинистых минералов исключительно смектитовой группы: хлорит-иллит-сметитовой и иллит-сметитовой (табл. 3). Цеолиты замещают остатки радиолярий рода *Parvicingula*, их содержание достигает 25–30 %. По отношению Si/Al, равному 4.01–4.33, цеолит относится к клиноптилолиту. Основными обменными катионами являются Ca, K и Mg; в незначительном количестве присутствуют Na, Sr и Ba [11].

Глауконитовые породы слагают зеленоцветную пачку мощностью до 7.5 м, которая также является маркирующим горизонтом для верхней юры Яренгского сланценосного района. Пачка сложена преимущественно глинами с прослоями кварц-глауконитовых песчаников, переходящих иногда в песчаные известняки, содержащие остатки микро- и макрофауны [12]. Глобулярные слоистые силикаты представлены разноокрашенными зернами: от темно- до светло-зеленых. Зеленые зерна сложены дефектным слюдястым минералом, близким по составу к глаукониту с низким межслоевым зарядом. Светло-зеленые зерна помимо глауконита содержат значительную смектитовую составляющую. Выявлено низкое содержание калия, что говорит о слабой степени диагенетического созревания глауконита. Глинистая фракция глауконитсодержащих пород представлена в основ-

ном смешанослойными минералами иллит-сметитового и хлорит-сметитового состава. Преобладает иллит-сметитовая фаза с содержанием слюдястой компоненты 5–20 % [13].

Изотермы сорбции-десорбции азота сорбентов (рис. 1) относятся к IV(a) типу по классификации IUPAC [18], характерному для мезопористых сорбентов. Изотермы имеют петлю гистерезиса близкую к типу H3, что свидетельствует о существовании щелевидных капилляров с параллельными пластинами. Подъем в области низких давлений характеризует присутствие в образцах микропор. На изотермах образцов аналцитсодержащих пород (551, 1/83) при относительном давлении, близком к 1, наблюдается резкий подъем кривой сорбции, указывающий на наличие крупных пор. Отметим, что сорбционно-структурные параме-

Рис 1. Изотермы сорбции-десорбции азота некоторых образцов минеральных носителей

Fig.1. Isotherms of sorption-desorption of nitrogen of some samples of mineral carriers

Таблица 3. Минеральный состав пород по данным рентгенофазового анализа

Table 3. Mineral composition of the rocks by X-ray phase analysis

№ образца Sample No.	Qtz	Ill	Chl	Mlm	Glt	An	Clp	Clc	Fsp	Goe	Другие фазы / Other phases
551	+	+	+	+		+			+	+	доломит, каолинит dolomite, kaolinite
56403	+	+	+	+		+			+	+	
1/83	+	+	+	+		+		+	+		
58603	+	+	+	+		+		+	+	+	
538-35	+	+	+	+			+				апатит / apatite сидерит / siderite
541-31	+	+	+	+			+	+	+		
539-40	+	+	+		+			+			
531-56	+		+	+	+			+	+	+	
315-10	+		+	+	+			+	+		мусковит / muscovite
ТГ	+	+			+				+		

Примечание. Qtz – кварц, Ill – иллит, Chl – хлорит, Mlm – смешанослойная фаза, Glt – глауконит, An – аналцит, Clp – клиноптилолит, Clc – кальцит, Fsp – полевошпат, Goe – гетит; * – измененный, гидратированный минерал; ? – минерал определен недостаточно или присутствует в незначительном количестве.

Note. Qtz – quartz, Ill – illite, Chl – chlorite, Mlm – mixed-layer minerals, Glt – glauconite, An – analcime, Clp – clinoptilolite, Clc – calcite, Fsp – feldspar, Goe – goethite; * – modified, hydrated mineral; (?) – mineral is not determined correctly or present in small quantities.

тры минеральных носителей отличаются друг от друга (табл. 5). Так, удельная площадь поверхности исходных сорбентов варьирует от 10.38 до 51.69 м²/г, общий объем пор от 0.0147 до 0.0459 см³/г, объем мезопор от 0.0068 до 0.0406 см³/г, объем микропор от 0.010 до 0.028 см³/г.

Проведены эксперименты по закреплению целых микроорганизмов-нефтедеструкторов на минеральных носителях с последующим сравнением сорбционных и деструктивных свойств исходных сорбентов и биогеосорбентов. Культивированные штаммы микроорганизмов иммобилизовывали на сорбенты и из-

учали их поверхность с помощью сканирующего электронного микроскопа. Как видно на рис. 2, наблюдаются скопления микроорганизмов «Биотрина», закрепленные на поверхности минеральных носителей.

Сорбция и деструкция нефтепродуктов

Нормативы предельно допустимых концентраций (ПДК) нефтепродуктов в водах водных объектов рыбохозяйственного значения составляют 0.05 мг/дм³ [8]. Содержание нефтепродуктов в контрольном образце воды в 2.4 раза превышает ПДК (табл. 6).

Таблица 4. Химический состав пород, мас. %
Table 4. Chemical composition of the rocks, wt. %

Компонент Component	551	56403	1/83	58603	538-35	541-31	539-40	531-56	315-10	ТГ
SiO ₂	54.46	60.90	35.48	63.40	52.84	37.74	25.78	60.90	48.66	78.78
TiO ₂	0.92	1.13	0.56	0.91	0.67	0.53	0.13	0.76	0.39	0.34
Al ₂ O ₃	17.68	15.73	11.13	14.47	14.77	11.66	6.21	14.44	10.92	6.74
Fe ₂ O ₃ общ	8.42	6.52	7.48	5.81	5.30	3.91	14.64	5.56	5.96	5.17
MnO	0.049	0.024	0.53	0.025	0.059	0.027	0.47	0.03	0.15	<0.01
CaO	0.79	0.79	14.39	2.14	4.93	13.90	20.26	1.22	10.22	0.7
MgO	1.59	1.69	4.79	1.04	2.35	1.75	2.23	2.32	1.67	1.17
K ₂ O	2.16	2.20	1.69	1.43	2.63	2.13	0.79	2.85	1.43	2.58
Na ₂ O	4.34	3.49	1.83	3.28	0.72	0.49	0.29	0.67	0.49	0.53
P ₂ O ₅	0.13	0.079	0.073	1.09	0.12	0.31	2.55	0.072	0.075	0.13
п.п.п. / loi	8.92	7.13	21.94	6.01	14.15	25.75	22.77	10.86	18.85	4.61
SO ₃					0.36	0.32	0.93			
Сумма / Total	99.46	99.68	99.89	99.61	98.90	98.52	97.05	99.68	99.82	100.75
FeO	0.31	0.62	1.23	<0.25	1.28	2.59	0.69	0.98	0.64	0.39
H ₂ O ⁻	2.42	1.67	2.52	1.34	4.68	3.76	4.46	5.58	7.28	2.42
CO ₂	0.13	<0.1	15.34	0.42	2.40	9.67	12.58	0.58	7.22	<0.1

Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности сорбентов с «Биотрином» (светлое — порода, темное — «Биотрин»), е — режим вторичных электронов, остальное — режим упруго-отраженных электронов

Fig. 2. SEM images of sorbent surfaces with Biotrin (light — rocks, dark — Biotrin), e — secondary electron image, the rest — backscattered electron images

Таблица 5. Удельная площадь поверхности и пористость минеральных носителей (без нанесения «Биотрина»), крупность 0.1–0.25 мм

Table 5. Specific surface area and porosity of mineral carriers (without application of Biotrin) particle size 0.1–0.25 mm

№ образца Sample No.	Удельная площадь поверхности Specific surface area, m ² /g	Общий объем пор Total pore volume ×10 ⁻² cm ³ /g	Объем мезопор Mesopore volume ×10 ⁻² cm ³ /g	Объем микропор Micropore volume ×10 ⁻² cm ³ /g
551	37.82	4.59	4.06	2.1
56403	18.54	2.27	1.85	1.0
1/83	22.35	2.55	2.19	1.3
58603	32.04	3.99	2.95	1.8
538-35	48.77	4.36	2.49	2.7
541-31	10.38	1.18	0.71	0.5
539-40	43.26	3.88	2.21	2.4
531-56	51.69	4.31	2.36	2.8
315-10	34.45	2.89	1.54	1.9
ТГ	18.66	1.47	0.68	1.0

Эксперименты показали (табл. 6), что образцы исходной анальцимсодержащей породы (551, 56403, 1/83) проявляют адсорбционную активность в отношении нефтепродуктов. В результате введения этих образцов в нефтезагрязненную воду содержание поллютанта в воде падает за 4 суток в 2.5–3 раза, до предельно допустимых концентраций. При внесении в загрязненную воду биогеосорбентов (551-Б, 56403-Б, 1/83-Б) эффективность очистки воды уменьшается и не достигает норм ПДК. Снижение сорбционных свойств биогео-

сорбентов вызвано уменьшением удельной поверхности за счет адгезионнозакрепленной биомассы микроорганизмов. При сравнении деструкционных свойств исходного и обработанного биопрепаратом «Биотрин» образцов установлено, что эффективность окисления нефтепродуктов в образцах 551-Б, 56403-Б, 1/83-Б повышается в 4.4, 3.5 и 1.14 раза, соответственно.

Сорбционные свойства клиноптилолитсодержащих пород наиболее привлекательны в образце 541-31 (табл. 6), однако с учетом высокой деструктивной ак-

Таблица 6. Изменение концентрации нефтепродуктов в воде в присутствии исходных минеральных носителей и биогеосорбентов

Table 6. Change in oil product concentration in water in presence of initial mineral carriers and biogeosorbents

№ образца Sample No.	Содержание нефтепродуктов* Oil product content*	№ образца Sample No.	Содержание нефтепродуктов* Oil product content*
551	$\frac{0.04 \pm 0.014}{250 \pm 60}$	551-Б	$\frac{0.11 \pm 0.04}{57 \pm 23}$
56403	$\frac{0.046 \pm 0.016}{130 \pm 50}$	56403-Б	$\frac{0.061 \pm 0.021}{37 \pm 15}$
1/83	$\frac{0.048 \pm 0.017}{250 \pm 60}$	1/83-Б	$\frac{0.071 \pm 0.025}{220 \pm 90}$
58603	$\frac{0.071 \pm 0.025}{250 \pm 60}$	58603-Б	$\frac{0.064 \pm 0.022}{90 \pm 40}$
538-35	$\frac{0.085 \pm 0.030}{50 \pm 20}$	538-35-Б	$\frac{0.037 \pm 0.013}{40 \pm 16}$
541-31	$\frac{0.035 \pm 0.012}{250 \pm 60}$	541-31-Б	$\frac{0.058 \pm 0.021}{100 \pm 40}$
539-40	$\frac{0.024 \pm 0.009}{58 \pm 23}$	539-40-Б	$\frac{0.072 \pm 0.025}{20 \pm 8}$
531-56	$\frac{0.027 \pm 0.009}{63 \pm 25}$	531-56-Б	$\frac{\text{д. о.}}{15 \pm 6}$
315-10	$\frac{0.09 \pm 0.03}{11 \pm 4}$	315-10-Б	$\frac{0.021 \pm 0.007}{17 \pm 7}$
ТГ	$\frac{0.035 \pm 0.012}{90 \pm 40}$	ТГ-Б	$\frac{0.045 \pm 0.016}{34 \pm 14}$
Загрязненная нефтью вода (контроль) Oil polluted water (control)	0.12 ± 0.041		

Примечание. * в числителе — содержание нефтепродуктов в экспериментальной воде, мг/дм³, в знаменателе — содержание нефтепродуктов в исходных сорбентах и биогеосорбентах после эксперимента, мг/г; д. о. — данные отсутствуют.

Note. * in the numerator — content of oil products in the experimental water, mg/dm³, in the denominator - content of oil products in initial sorbents and biogeosorbents after the experiment, mg/g; д. о. — no data.

тивности микроорганизмов в биогеосорбенте 538-35-Б однозначно его предпочтение при использовании в качестве ремедианта загрязненной нефтью воды.

Образцы исходных глауконитсодержащих пород обладают высокими сорбционными свойствами (539-40, 531-56, 315-10, ТГ). Содержание нефтепродуктов в экспериментальной воде снижается относительно контрольного образца в 3.4–5 раз за 4 суток. Биодеструкция нефтепродуктов в образцах глауконитсодержащих пород, иммобилизованных клетками биопрепарата «Биотрин» (539-40-Б, 531-56-Б, 315-10-Б, ТГ-Б), составляет от 62 до 76 % (табл. 6).

Выводы

Изучен вещественный состав глинистого и цеолитового сырья как минерального носителя биогеосорбентов и его сорбционные характеристики. Удельная площадь поверхности варьирует от 10.38 до 51.69 м²/г. Изотермы сорбции-десорбции азота сорбентов относятся к IV(a) типу, характерному для мезопористых сорбентов.

В результате экспериментов были смоделированы биогеосорбенты на основе глинистых и цеолитовых пород и иммобилизованных на них микроорганизмов-нефтедеструкторов, входящих в состав биопрепарата «Биотрин».

Образцы исходных сорбентов проявляют высокую адсорбционную активность в отношении нефтепродуктов. Содержание нефтепродуктов в воде уменьшается в 2.5–5 раз, до норм или существенно ниже норм ПДК. Выявлено, что клетки микроорганизмов при иммобилизации на минеральные носители могут снижать их сорбционную емкость, в то же время обеспечивая нефтедеструкцию. Биодеструкция нефтепродуктов смоделированными биогеосорбентами за 4 суток составляет 12–77 %.

Авторы выражают благодарность ЦКП «Геонаука» и экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН за помощь при проведении аналитических работ, а также И. Н. Бурцеву за предоставленные образцы клиноптилолитовых и глауконитовых пород.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ УрО РАН (проект 18-5-5-44), проекта У.М.Н.И.К (12412ГУ/2017), государственных заданий № AAAA-A17-117121270025-1 «Разработка биокаталитических систем на основе ферментов, микроорганизмов и растительных клеток, их иммобилизованных форм и ассоциаций для переработки растительного сырья, получения биологически активных веществ, биотоплива, ремедиации загрязненных почв и очистки сточных вод» и № AAAA-A17-117121270037-4 «Научные основы эффективного недропользования, развития и освоения минерально-сырьевой базы, разработка и внедрение инновационных технологий, геолого-экономическое районирование Тимано-Североуральского региона».

Литература

1. Артюх Е. А., Мазур А. С., Украинцева Т. В., Костюк Л. В. Перспективы применения биосорбентов для очистки водоемов при ликвидации аварийных разливов нефти // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 26. С. 58–66.
2. Биопрепараты — деструкторы нефти и нефтепродуктов: Курс лекций НП «Учебно-курсовой комбинат». г. Бузулук. 2014. URL: <http://www.npuuk.ru/?q=node/252/>
3. Демкина Л. А. Как отмыть «черное золото»: О ликвидации нефтяных загрязнений // Энергия. 2011. № 10. С. 51–54.

4. Заключение по токсиколого-гигиенической оценке «БИОТРИН» консорциум штаммов нефтеокисляющих микроорганизмов / НИЦ ТБП филиал ФГБУ «ГНЦ Институт иммунологии» ФМБА России. Серпухов, 2017.

5. Левченко М. Л., Губайдуллина А. М. Глауконитовых пески для экологической защиты и восстановления природных свойств грунтов и водной среды // Экология и прогресс. Бурение и нефть. 2009. № 4. С. 56–57.

6. Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почв на анализаторе жидкости «Флюорат-02»: Отчет / Институт биологии Коми НЦ УрО РАН. ПНД Ф 16.1.21-98. М., 1998. 15 с.

7. Обзор рынка нефтяных сорбентов в России: Отчет / Инфомайн. Исследовательская группа. Отчет 2008. 142 с. URL: <http://www.infomine.ru/research/18/300/>

8. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: Приказ Министерства сельского хозяйства Российской Федерации от 13 декабря 2016 года № 552. // Кодекс: эл. фонд прав. и норм.-тех. документации. URL: <http://docs.cndt.ru>

9. Пат. 2615458 РФ. Штамм бактерий *Pseudomonas uamanorum* ВКМ В-3033D для активизации биодеструкции нефти и нефтепродуктов в воде, а также в масляных грунтах на участках железной дороги / ООО «БИОЭКОБАЛАНС»; С. М. Мешкелю, Т. Н. Щемелинина, Е. М. Анчугова, М. Ю. Маркарова, С. В. Желудкова. Заявлено 08.10.2016; Опубл. 04.04.2017, Бюл. № 10.

10. Пат. 2658134 РФ. Штамм дрожжей *Rhodotorula glutinis* для очистки нефтезагрязненных почв, водоемов и сточных вод от нефтяных углеводородов, в том числе для окисления полиароматических соединений / ООО «Биоэкобаланс»; С. М. Мешкелю, Т. Н. Щемелинина, М. Ю. Маркарова, Е. М. Анчугова. Заявлено 02.07.2016; Опубл. 20.06.2018, Бюл. № 17.

11. Салдин В. А., Бурцев И. Н., Симакова Ю. С., Филиппов В. Н. Цеолиты в верхнеюрских породах Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев (Яренский сланценосный район) // Диагностика вулканогенных продуктов в осадочных толщах: Материалы российского совещания с международным участием. Сыктывкар: ИГ Коми НЦ УрО РАН, 2012. С. 112–116.

12. Салдин В. А., Бурцев И. Н., Машин Д. О., Шебошкин Д. Н., Инкина Н. С. Маркирующие горизонты в верхнеюрских отложениях Яренского сланценосного района (северо-восток Русской плиты) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2013. № 11. С. 26–29.

13. Симакова Ю. С. Особенности глобулярных слоистых силикатов Чим-Лоптюгского месторождения горючих сланцев // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 9–10. С. 52–57.

14. Шушков Д. А., Котова О. Б., Капитанов В. М., Игнатьев А. Н. Анальцитсодержащие породы Тимана как перспективный вид полезных ископаемых. Сыктывкар, 2006. 40 с. (Научные рекомендации — народному хозяйству / Коми научный центр УрО РАН. Вып. 123).

15. Шушков Д. А., Шуктомова И. И. Сорбция радиоактивных элементов цеолитсодержащими породами // Известия Коми научного центра Уральского отделения РАН. 2013. № 1. С. 69–73.

16. Щемелинина Т. Н., Котова О. Б., Харжа М., Анчугова Е. М., Пеловский И., Кретеску И. Новые тренды в механизмах повышения производительности материалов на минеральной

основе // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 6. С. 40–42.

17. Kotova O. B., Harja M., Cretescu I., Noli F., Pelovski Y., Shushkov D. A. Zeolites in technologies of pollution prevention and remediation of aquation systems // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 5. С. 49–53.

18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87, Issue 9–10. Pp. 1051–1069.

References

1. Artyuh E. A., Mazur A. S., Ukraintseva T. V., Kostyuk L. V. *Perspektivy primeneniya biosorbentov dlya ochistki vodoemov pri likvidatsii avariinykh razlivov nefi* (Prospects for the use of biosorbents for cleaning water bodies in the event of oil spill). Proceedings of Technological Institute, 2014, No. 26, pp. 58–66.

2. *Biopreparaty — destruktory nefi i nefteproduktov* (Biological products — destructors of oil and oil products). Lectures. Buzuluk, 2014, Rezhim dostupa: <http://www.npukk.ru/?q=node/252/>

3. Demina L. A. *Kak otmyt' «Chernoe zoloto»: O likvidatsii neftyanykh zagryaznenii* (How to wash "Black Gold": On the elimination of oil pollution). *Energiya*, 2011, No. 10, pp. 51–54.

4. *Zaklyuchenie po toksikologo-gigienicheskoi otsenke «Biotrin» konsortsium shtammov nefteokislyayushchikh mikroorganizmov* (Conclusion of the Biotrin toxicological and hygienic assessment by a consortium of oil-oxidizing microorganism strains). Institute of immunology. Serpuhov, 28.09.2017.

5. Levchenko M. L., Gubaidullina A. M. *Glaukonitovykh peski dlya ekologicheskoi zashchity i vosstanovleniya prirodnkh svoystv gruntov i vodnoi sredy* (Glauconitic sands for environmental protection and restoration of the natural properties of soils and the aquatic environment). *Ekologiya i progress. Burenie i nefi*. 2009, No. 4, pp. 56–57.

6. *Metodika vypolneniya izmerenii massovoi doli nefteproduktov v probakh pochv na analizatore zhidkosti «Flyuorat-02»* (Methods for measuring the mass fraction of petroleum products in soil samples on a Fluorat-02 fluid analyzer). Institute of biology Komi SC, UB RAS. 16.1.21-98, 1998, 15 pp.

7. *Obzor rynka neftyanykh sorbentov v Rossii* (Review of the market of oil sorbents in Russia). Report 2008, 142 pp. access: <http://www.infomine.ru/research/18/300/>

8. *Prikaz Ministerstva sel'skogo khozyaistva Rossiiskoi Federatsii ot 13 dekabrya 2016 goda № 552. Ob utverzhdenii normativov kachestva vody vodnykh ob'ektov rybohozyaistvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsii vrednykh veschestv v vodakh vodnykh ob'ektov rybohozyaistvennogo znacheniya* (Order of the Ministry of Agriculture of the Russian Federation of December 13, 2016 No. 552. On approval of water quality standards for water bodies of fisheries significance, including standards for maximum allowable concentrations of harmful substances in waters of water bodies of fisheries significance).

9. Patent 2615458 of the Russian Federation. Bacterial strain *Pseudomonas yamanorum* VKM B-3033D for activating the biodegradation of oil and petroleum products in water, as well as in

oil soils on railway sections BIOEKOBALANS; S.M. Meshkelo, T.N. Schemelinina, E. M. Anchugova, M. Yu. Markarova, S.V. Zheludkova. 08.10.2016; published. 04.04.2017, No. 10.

10. Patent 2658134 of the Russian Federation. The strain of the yeast *Rhodotorula glutinis* for the purification of oil-contaminated soils, water bodies and wastewater from petroleum hydrocarbons, including for the oxidation of polyaromatic compounds. BIOEKOBALANS; S.M. Meshkelo, T.N. Schemelinina, M.Yu. Markarova, E.M. Anchugova. 02.07.2016; Published. 20.06.2018, No. 17.

11. Saldin V. A., Burtsev I. N., Simakova Yu. S., Filippov V. N. *Tseolity v verkhneyurskikh porodakh Chim-Loptyugskogo mestorozhdeniya goryuchikh slantsev* (Yarenskii slantsenosnyi raion) (Zeolites in the Upper Jurassic rocks of the Chim-Loptyugsky field of combustible shale (Yarensky shale-bearing area)). *Diagnostika vulkano-gennykh produktov v osadochnykh tolschah: Materialy rossiiskogo soveschaniya s mezhdunarodnym uchastiem* (Diagnostics of volcano-genic products in sedimentary strata: Proceedings of the Russian meeting with international participation). Syktyvkar: Institute of geology Komi SC UB RAS, 2012, pp. 112–116.

12. Saldin V. A., Burtsev I. N., Mashin D. O., Shebolkin D. N., Inkina N. S. *Markiruyushchie gorizonty v verkhneyurskikh otlozheniyakh Yarenskogo slantsenosnogo raiona (severo-vostok russkoi plity)* (Marking horizons in the Upper Jurassic sediments of the Yarensky shale-bearing area (northeast of the Russian plate)). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2013, No. 11, pp. 26–29.

13. Simakova Yu. S. *Osobennosti globulyarnykh sloistyykh silikatov Chim-Loptyugskogo mestorozhdeniya goryuchikh slantsev* (Features of globular layered silicates of the Chim-Loptyugskoye oil shale deposit). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2016, No. 9–10, pp. 52–57.

14. Shushkov D. A., Kotova O. B., Kapitanov V. M., Ignatev A. N. *Analtsimsoderzhaschie porody Timana kak perspektivnyi vid poleznykh iskopaemykh* (Alcaline rocks of Timan as a promising type of minerals). Syktyvkar, 2006, 40 pp. (*Nauchnye rekomendatsii - narodnomu khozyaistvu. Komi nauchnyi tsentr UrO RAN*. Issue 123).

15. Shushkov D. A., Shuktomova I. I. *Sorbsiya radioaktivnykh elementov tseolitsoderzhashchimi porodami* (Sorption of radioactive elements by zeolite-containing rocks). Proceedings of Komi Science Center UB RAS, 2013, No. 1, pp. 69–73.

16. Schemelinina T. N., Kotova O. B., Harzha M., Anchugova E. M., Pelovskii I., Kretesku I. *Novye trendy v mekhanizmah povysheniya proizvoditel'nosti materialov na mineral'noi osnove* (New trends in the mechanisms for improving the performance of mineral-based materials). *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, 2017, No. 6, pp. 40–42.

17. Kotova O. B., Harja M., Cretescu I., Noli F., Pelovski Y., Shushkov D. A. Zeolites in technologies of pollution prevention and remediation of aquation systems. *Vestnik of Institute geology Komi SC UB RAS*, 2017, No. 5, pp. 49–53.

18. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 2015, V. 87, Issue 9–10, pp. 1051–1069.