

ХИМИЯ

МРНТИ 61.63.91,87.53.13

Л. С. Васильянова, Е. А. Лазарева

Национальный центр научно-технической информации,

г. Алматы, Казахстан

ЦЕОЛИТЫ В ЭКОЛОГИИ

Аннотация. Человечество имеет богатый опыт использования природных цеолитов в различных сферах жизнедеятельности. В настоящее время они успешно применяются для снижения воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду. Эти минералы имеют развитую структуру с микропорами определенного размера, обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, сравнительно низкой стоимостью и широкой доступностью, что позволяет эффективно использовать их для решения сложных экологических задач. В статье описаны месторождения, строение и состав, различные области применения природных минералов - цеолитов. Представлены современные высокоэффективные и безопасные технологии очистки различных объектов от токсинов с помощью доступных и дешевых природных сорбентов - цеолитов. Подробно освещены разработки отечественных и зарубежных ученых по использованию цеолитов в различных экологических сферах. Материалы статьи могут быть полезны специалистам, работающим в областях промышленной экологии, водоочистки, сельского хозяйства, строительства, медицины.

Ключевые слова: экология, сорбенты, цеолиты, природные минералы.



Түйіндеме. Адамзат тарихында цеолиттерді өмірге қажетті салаларда пайдаланудың бай тәжірибесі бар. Қазіргі кезеңде оларды қоршаған ортаны ластайтын заттардан тазарту мақсатында қолданады. Аталған минералдардың күрделі экологиялық міндеттерді тиімді шешуге мүмкіндік беретін салыстырмалы түрде алғанда төменгі құнға және кең ауқымды қол жетімділігіне, катиондық-алмасу қасиеттеріне, аса жоғары сорбциондық сыйымдылыққа ие, белгілі бір мөлшердегі микропоралармен дамыған құрылымы бар. Мақалада табиғи минералдар мен цеолиттердің әртүрлі қолдану салалары, кен орындары, құрылымдары мен құрамы сипатталған. Қолжетімді, әрі арзан табиғи сорбенттер мен цеолиттердің көмегімен әралуан нысандарды токсиндерден тазартудың қазіргі заманғы аса тиімді және

қауіпсіз технологиялары ұсынылған. Суды тазалауда, ауылшаруашылығында, құрылыста, сонымен қатар медицина, экологиялық салаларда цеолиттерді пайдалану бойынша отандық және шетелдік ғалымдардың әзірлемелері толығымен ашылып көрсетілген. Мақала материалдары өнеркәсіптік экология, су тазарту, ауылшаруашылығы, құрылыс, медицина салаларында қызмет атқаратын мамандарға пайдалы болуы мүмкін.

Түйінді сөздер: экология, сорбенттер, цеолиттер, табиғи минералдар.



Abstract. Mankind has a wide experience of the use of natural zeolites in various spheres of life. Currently, they have been successfully used to reduce the impact of pollutants on the environment. These minerals have a developed structure with micropores of certain size, have a sufficiently high sorption capacity, cation-exchange properties, relatively low cost and wide availability that allows to use them effectively for solve the difficult environmental problems. The article describes the deposits, structure and the composition, different areas of the use of natural minerals - zeolites. It is presented the modern highly effective and safe technologies of cleaning of different objects from the toxins by the use of available and cheap natural sorbents - zeolites. It is discussed in details the developments of domestic and foreign scientists on the use of zeolites in various ecological fields. The material of the article can be useful for the specialists working in the areas of industrial ecology, water treatment, agriculture, building, medicine.

Key words: ecology, adsorbents, zeolites, natural minerals.

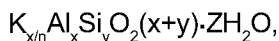
Минеральный мир является главной составляющей среды обитания живых организмов, поэтому все живые существа в процессе эволюции приобрели генетические связи с этой средой и не могут обойтись без использования минералов в своей повседневной жизни. Употребление минеральных веществ животными и человеком широко распространено во всем мире и известно на всех континентах. Феномен поедания животными и людьми различных минеральных веществ был известен науке с XVII в., а системные исследования начали проводиться с 20-х гг. прошлого столетия. Тогда же известный сибирский геолог и поэт Павел Драверт присвоил этому явлению термин "литофагия", который буквально означает "камнеедение".

На протяжении веков путешественники и охотники обращали внимание на то, что многие дикие животные (слоны, изюбры, лоси, северные олени, куланы, волки) 2 раза в год приходят на

так называемые зверовые солонцы и поедают их минеральную составляющую. Первоначально считалось, что в "солонцах" содержится поваренная или каменная соль. Однако исследования различных зверовых солонцов в Горном Алтае, Саянах, на Байкале, в Австралии, Индии позволили выяснить, что соли в них нет и в помине, а состоят "солонцы" из цеолитов – минералов с ионообменными свойствами. После этого были проведены многочисленные опыты по изучению влияния цеолитов на организм домашних животных. Добавление цеолита в их рацион дало потрясающие результаты: животные полностью усваивали пищу, увеличивался ежесуточный привес, продуктивность повысилась более чем в 2 раза, исчезли заболевания, считавшиеся практически неизбежными.

Исследуя явление литофагии среди представителей коренных народностей, ученые столкнулись с не менее интересным фактом: у людей, принимающих в пищу цеолиты, не было обнаружено ни одного из многочисленных заболеваний, свойственных "цивилизованным" людям. Специалисты пришли к выводу, что цеолит, принимаемый в пищу дикими животными и человеком, восстанавливая минеральный баланс организма, способствует устранению первопричины многих заболеваний. Письменное свидетельство использования минералов в пищу и в лечебных целях встречается во многих древних китайских и тибетских трактатах. О вопросах литофагии оставили много полезной и интересной информации такие естествоиспытатели, как В.К. Арсентьев, В.И. Бгатов, В.А. Обручев, П.С. Паллас, Г.В. Стеллер, А.Е. Ферсман и др.

Цеолиты – это большая группа близких по составу и свойствам минералов вулканическо-осадочного происхождения, водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов со стекляннным или перламутровым блеском. Обобщённая формула цеолитов:



где K – катионы щелочных и щелочноземельных металлов, аммония и др.;

n – заряд катиона.

Известно более 40 минеральных видов природных цеолитов. Наиболее распространённые из них:

клиноптилолит $(K_2Na_2Ca)_3[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$,

гейландит $(Na,K)Ca_4[Al_9Si_{27}O_{72}] \cdot 24H_2O$,

филлипсит $K_2(Ca_{0,5}Na)_4[Al_6Si_{10}O_{32}] \cdot 12H_2O$,

ломонтит $Ca_4[Al_8Si_{16}O_{48}] \cdot 16H_2O$,

морденит $(Na_2K_2Ca)_4[Al_8Si_{40}O_{96}] \cdot 28H_2O$,

эрионит $NaK_2Mg, Ca_{1,5}[Al_8Si_{28}O_{72}] \cdot 28H_2O$,

шабазит $(Ca,Na)_2[Al_4Si_8O_{24}] \cdot 12H_2O$,

феррьерит $(Na,K)Mg_2Ca_{0,5}[Al_8Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$,

анальцим $Na[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$.

Кристаллические структуры цеолитов состоят из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$, соединённых вершинами в ажурные каркасы, в полостях и каналах которых находятся катионы и молекулы H_2O . Кристаллы минералов обычно белые, иногда бесцветные и прозрачные, реже окрашенные в красноватые, коричневые и зеленоватые оттенки. Твердость – 3-5, плотность – 1900-2800 кг/м³.

В составе цеолита примерно 70 % окиси кремния, остальное – окисные соединения титана, железа, марганца, магния и многих других металлов, включая медь. Минерал имеет удивительно выдержанную микропористую структуру с калиброванными размерами пор от 3 до 10 Å°. Поры молекулярного размера, подобно губке, способны вбирать и прочно удерживать самые различные загрязнения. В их числе – тяжелые металлы (свинец, кадмий, цинк, стронций, хром), радионуклиды, нитраты и нитриты, соли аммония, масла, нефтепродукты и еще целый спектр химических и биологических загрязнений. Попадая в организм животного или человека, цеолит сорбирует продукты метаболизма, болезненных микробов и выносит их естественным путем. Но самое главное в том, что цеолит является донором, он дает живому организму все то, что нужно в малых дозах: железо, медь и т.д. Это обуславливает особую роль цеолита. Достаточно сказать, что в настоящее время на земном шаре добывается и используется цеолит в натуральном виде в пределах 25-26 млн. т в год.

Природные цеолиты – относительно новый тип полезных ископаемых, использование которых в промышленных масштабах началось только в 60-е гг. XX в. и связано с открытием крупных месторождений этих минералов во многих странах [1]. В настоящее время известно свыше 2 тыс. месторождений 42 разновидностей цеолитов более чем в 40 странах с мировыми запасами цеолитового сырья в несколько десятков миллиардов тонн. Из них на США, Японию и страны СНГ приходится 10-20 млрд. т. В Италии, Югославии, Болгарии и др. странах выявлено 1-10 млрд. т. По величине запасов месторождения цеолитов классифицируются на крупные (более 100 млн. т); средние (10-100 млн. т); мелкие (менее 10 млн. т).

В зависимости от минерального состава различают клиноптилолитовый, морденитовый, филлипситовый и шабазитовый промышленные типы руд. К высококачественным относятся породы, содержащие более 70 % минерала цеолита, к среднекачественным – 50-70 % и к бедным рудам – 15-50 %. Ценность представляют высококремнистые цеолиты, особенно широко используется клиноптилолит.

В Казахстане крупными месторождениями цеолитов являются Тайжугенское (Тарбагатайский район Восточно-Казахстанской области, утвержденные запасы – 7 млн. т, прогнозные – 215 млн. т) и Чанканайское (Кербулакский район Алматинской области, утвержденные запасы – 5,5 млн. т, прогнозные – 120 млн. т) [2]. Цеолиты Чанканайского и Тайжугенского месторождений относятся к среднепористым цеолитам и могут быть использованы для извлечения В Южном Казахстане предварительно оценены Алтын-Эмельское (41 млн. т), Каржантауское и Даубабинское месторождения цеолита. ионов металлов.

Цеолит в переводе с гр. означает "*кипящий камень*", поскольку помещенный в воду, он долго выделяет пузырьки газа, а при нагреве – водяной пар. Прокаленный цеолит – отличный осушитель, способный вобрать в себя, а при новом нагреве – отдать сравнимое по весу количество влаги. Интерес же к биологическим свойствам цеолита возник лишь тогда, когда была в полной мере осознана проблема загрязнения внешней среды.

Особенно мощный импульс к изучению и реальному применению цеолитов дала чернобыльская авария, когда появилась громадная потребность в радиозащитных пищевых добавках, средствах очистки воды, продуктов питания и дезактивации почв.

Современное состояние экологии характеризуется опасным загрязнением биосферы, приближением к максимуму использования энергии на поверхности земли и резким нарушением экологического равновесия. Основными факторами негативного воздействия на окружающую среду являются промышленные отходы, выбросы и сбросы. По статистическим данным, из 120 Гт ископаемых материалов и биомассы, используемых мировой экономикой за год, только 9 Гт (7,5 %) преобразуется в полезную продукцию. Рост объемов отходов промышленной деятельности на Земле продолжается экспоненциально [3].

В ряду токсинов техногенного происхождения особую опасность представляют выбросы тепловыми электростанциями, металлургическими и химическими производствами серосодержащих кислых газов, окислов азота и углекислого газа. Помимо прямой угрозы здоровью человека подобные выбросы приводят к таким глобальным эффектам, как потепление климата, возникновение "озоновой дыры" в атмосфере, выпадение кислых дождей, угнетающих растительность и вызывающих коррозию строительных материалов и памятников культуры.

Вторую группу токсинов представляют органические гидрофильные или гидрофобные соединения (пары растворителей, диоксины и т.п.).

Третью группу токсинов образуют тяжелые металлы (ртуть, сурьма и др.), выделяющиеся при переработке бытовых отходов.

Наконец, четвертую группу составляют радионуклиды, попадающие в окружающую среду при работе предприятий ядерно-топливного цикла, атомных электростанций и термоядерных установок.

Перечисленные загрязнители редко встречаются в отдельности, поэтому утилизация смешанных отходов представляет собой сложную и до сих пор еще не решенную проблему. При

создании современных технологий очистки выбросов промышленных предприятий большое значение придается использованию доступных и дешевых природных сорбентов, способных максимально удалять основные группы токсинов. Именно таковыми, т. е. эффективными сорбентами многих органических и неорганических веществ, являются природные минералы – цеолиты, что позволяет успешно применять их для решения различных экологических задач [4].

Водоочистка. Наиболее "древней" экологической проблемой, которая решалась человеком, была очистка воды. В настоящее время особое беспокойство вызывает постоянный рост загрязнения водоснабжения тяжелыми металлами, которые токсичны для человека уже при чрезвычайно низких концентрациях. Удаление или снижение общей концентрации тяжелых металлов менее 10 мг/л является задачей первостепенной важности при обработке любых сточных вод. Существует большое число специализированных процессов для удаления металлов из сточных вод:

- химическое осаждение;
- коагуляция/флокуляция;
- ионный обмен и жидкостная экстракция;
- цементация;
- комплексообразование;
- электрохимические и биологические операции;
- адсорбция;
- выпаривание;
- фильтрация;
- мембранные процессы.

Большинство из перечисленных методов (химическое осаждение, коагуляция/флокуляция, цементация, электрохимические и биологические операции) наиболее эффективны при очистке высококонцентрированных стоков, так как они позволяют извлечь из водной фазы значительную часть содержащихся в них загрязнений. Однако степень извлечения цветных и тяжелых металлов, как правило, недостаточно высока. Применение методов ионного обмена, жидкостной экстракции, комплексообразования,

адсорбции, мембранных процессов способствует достижению глубокой степени очистки от ионов металлов. Однако они обычно непригодны для переработки высококонцентрированных стоков по причине цикличности аппаратурных схем очистки и низкой производительности одного цикла. Вследствие этого является целесообразным использование комбинаций различных методов очистки.

Основными отраслями промышленности, сточные воды которых содержат ионы металлов, являются производства, связанные с химической и электрохимической обработкой металлов: черная и цветная металлургия, машино-, приборо-, станко- и автомобилестроение, металлообработка, электронная, авиационная и кожевенная промышленность, некоторые отрасли химической, текстильной промышленности и др. Из методов, позволяющих проводить глубокую очистку стоков с низкой концентрацией цветных и тяжелых металлов, наиболее экономичны и просты в аппаратурном оформлении адсорбционные процессы. К преимуществам этих методов относятся:

- 1) возможность очистки сточных вод до любых остаточных концентраций извлекаемого компонента;
- 2) низкие энергетические затраты (энергия затрачивается только на перекачивание сточных вод);
- 3) отсутствие затрат на дорогостоящие реактивы (требуются только реактивы для приготовления регенерационных растворов, как правило, недорогие легкодоступные вещества);
- 4) концентрирование извлекаемых веществ до степени, обеспечивающей возможность их утилизации;
- 5) управляемость процессом.

В последнее время в этих процессах все больше используются природные сорбенты естественного происхождения, в частности цеолиты, которые имеют развитую структуру с микропорами различного размера и обладают достаточно высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, сравнительно низкой стоимостью и широкой доступностью. Природные цеолиты гораздо успешнее, чем, например кварцевый песок, работают в фильтрах очистных сооружений и станций водо-

подготовки. Первые испытания природных цеолитов в России проводились в 1913 г. на опытном комбинированном фильтре станции Ейск Московско-Курской железной дороги с целью умягчения воды для котлов паровозов. Природный цеолит может использоваться вместо кварцевого песка и других фильтрующих материалов как при проектировании новых очистных сооружений, так и при реконструкции существующих станций водоподготовки.

Тяжелые металлы типа свинца, цинка, меди, железа, никеля, кадмия, хрома и др. присутствуют в промышленных стоках разнообразных производств и оттуда попадают в городские стоки, загрязняя поверхностные и подземные воды. Лабораторные и промышленные опыты по сорбции тяжелых металлов на цеолитах показали следующие результаты. В Институте источников тока (г. Свирск) при очистке сточных вод гальванопокрытий достигнуто снижение содержания меди на 80-90 %, цинка – на 50 %, а при двухступенчатом режиме – на 80-90 %.

На Иркутском заводе радиоприемных устройств в очищенных водах снижено содержание хрома на 17 %, меди – на 40-50 %, железа – на 76 %, никеля – до 33 %. Доочистка стоков сувенирного завода при начальных концентрациях меди 0,54 мг/л, цинка 0,50 мг/л, никеля 0,2 мг/л снизила их до ПДК. Доказана высокая обменная емкость цеолитов для свинца (0,8 мг-экв/г) и кадмия (0,66 мг-экв/г). Установлена возможность удаления основной части этих токсинов менее чем за 15 мин. контакта с цеолитом [5].

Для использования в процессах водоочистки выявлены существенные преимущества цеолитов месторождений Восточного Казахстана: высокие сорбционные свойства; доступность (месторождения расположены вблизи потребителей); низкая стоимость (по сравнению с другими технологическими реагентами); устойчивость к температурам и климатическим условиям при транспортировке, хранении и эксплуатации. Указанные достоинства позволяют успешно применять природные цеолиты для очистки подземных вод области, которые характеризуются высокой жесткостью и повышенным содержанием ионов тяжелых

цветных металлов. Как показали результаты эксперимента, цеолиты Тайжузгенского месторождения улучшают качество воды на 30-50 % [6].

Создание ядерного оружия, развитие ядерной энергетики, широкое внедрение ядерно-физических методов во всех областях науки и техники положили начало образованию совершенно нового типа техногенных отходов – радиоактивных, которые из-за содержания в них радионуклидов нельзя безопасно ни уничтожить, ни захоронить [7]. Хотя количество радиоактивных отходов по сравнению с другими техногенными отходами ничтожно мало (объем за год ~0,5 % всех промышленных отходов), их специфика требует разработки особых технологий обращения с ними и применения специальных методов обеспечения безопасности для человека и биосферы. Обезвреживание радиоактивных жидких отходов, извлечение радионуклидов из природных и сточных вод, очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов – невозможны без применения селективных сорбционных материалов. Благодаря их физико-химическим свойствам и структуре обеспечивается высокая селективность к целевому компоненту, термическая и радиационная устойчивость. В этой связи одним из ведущих направлений применения цеолитов в экологии является связывание переносимых водой радионуклидов. В условиях контакта с загрязненными растворами цеолиты концентрируют и удерживают цезий и стронций [8]. Это направление особенно актуально на территориях, зараженных в результате аварии на АЭС [9].

Обезвреживание радиоактивных отходов является весьма актуальной проблемой для Казахстана, обладающего 21 % мировых запасов урана. Добыча урана осуществляется методом подземного выщелачивания, когда из недр путем закачки сернокислотных растворов извлекаются уран и в значительных количествах - продукты распада ^{238}U - и ^{235}U - [10]. Эти естественные радионуклиды и служат потенциальным источником радионуклидного воздействия на атмосферу, почву, растительность, природные воды и в конце биологической цепочки – на население. В связи с этим выбор сорбентов для нейтрализации технологи-

ческих растворов уранодобывающих предприятий и для очистки загрязненных радионуклидами объектов – важнейший этап. Необходимо учитывать такие требования к ним, как: безопасность, стабильность, удовлетворительная проницаемость и низкая стоимость, высокая селективность к удаляемым токсичным компонентам.

Оценка радиационного загрязнения и возможности очистки подземных вод проведена для района Шу-Сарысуской депрессии, вмещающей промышленные урановые месторождения и основные водные ресурсы Сузакского района [11]. На основе геологических и экологических исследований сделаны следующие выводы: радиоактивное заражение подземных вод в районе обусловлено формированием урановых руд на фронте зон пластового окисления и заметно усиливается в результате процессов добычи урана методом подземного выщелачивания. При этом площади радиоактивного заражения техногенными процессами значительно меньше, чем площади природного радиоактивного заражения. Для очистки подземных вод, зараженных радиоизотопами, рекомендованы природные материалы, а именно серые неокисленные безрудные пески и цеолиты. Установлено, что цеолит эффективнее серого безрудного песка более чем в 10 раз.

По результатам изучения сорбции тяжелых металлов природными цеолитами разработаны научные и технологические основы для создания искусственных геохимических барьеров с использованием модифицированных форм кремнийсодержащих природных материалов с целью защиты объектов окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов [12]. В атомной энергетике природные цеолиты широко применяются для очистки вод бассейнов-охладителей отработанного ядерного топлива, так как обладают высокой радиационной и термической стойкостью.

Согласно современному подходу очистка сточных вод - это процесс утилизации составляющих ее химических веществ и элементов, имеющих энергетическую, удобрительную и иную ценность, а также использование тепловой энергии самих сточных вод. Такая позиция основывается как на понимании истоциении

природных ресурсов, так и на устойчивом росте их стоимости. Новый подход близок к понятиям энерго- и ресурсосбережения, используемым в совокупности, но отличается от них нацеленностью не только на экономию, но и на генерацию энерго- и ресурсопотоков. В этом случае сточные воды и их загрязнение рассматриваются не как зло, от которого надо избавляться, а как ценный комплексный вторичный ресурс [13].

Сельское хозяйство. С середины 60-х гг. XX в. накоплен большой опыт применения цеолитов в сельском хозяйстве: в земледелии, производстве комбикормов, а также животноводстве в качестве полиминеральной кормовой добавки для повышения продуктивности животных и птиц. Наиболее важными характеристиками цеолитов для оценки их агро-мелиоративных свойств являются каркасная структура, высокая ёмкость катионного обмена, содержание элементов зольного питания растений, значительная способность к поглощению воды. Именно эти особенности минералов привлекли внимание исследователей и позволили выявить разностороннюю эффективность их применения. Было установлено положительное влияние цеолитов на свойства земель и урожайность сельскохозяйственных культур как фактора улучшения физических параметров почв, регулятора их сорбционных свойств, источника некоторых элементов питания растений [14]. Как следствие, применение цеолитов было широко внедрено в практику возделывания полевых, овощных и плодовых культур.

Цеолит сохраняет влагу в почве, удерживая её длительное время и снабжая ею растения медленно и постоянно. В результате прекращается вымывание удобрений из почвы, восстанавливается и увеличивается способность земли к доставке питательных веществ растениям. Использование цеолита в овощеводстве и растениеводстве обеспечивает высокую всхожесть семян, ускорение роста, развитие сильной корневой системы [15]. На протяжении многих лет с помощью цеолита повышают урожайность овощных культур (огурцов – до 70 %, помидоров – до 37 %), сокращая сроки созревания [16]. Минерал имеет богатый состав микроэлементов, работает в почве в течение 10 лет.

Цеолит является резервуаром воды и поддерживает необходимую влажность почвы. При поливе он впитывает влагу, а затем постепенно в необходимых количествах отдает растениям: 1 кг цеолита способен впитать около 700 г воды. Цеолит препятствует накоплению в растениях токсичных веществ (нитратов, радионуклидов, тяжелых металлов), что очень важно для получения экологически чистых продуктов [17-19]. Под действием минерала в 4-5 раз уменьшается вымывание азота из почвы, повышается водная вместимость дерново-подзолистых, супесчаных почв. Благодаря внутреннему пористому строению цеолитов увеличиваются аэрационные свойства чернозема и тяжелых глинистых почв, земля становится более рыхлой и воздухопроницаемой. Цеолит можно использовать вместе с минеральными и органическими удобрениями, так как он на 35-60 % увеличивает прочность гранул минеральных удобрений; на 30 % уменьшает их слеживаемость, а также способствует дополнительному появлению в них микроэлементов – Mn, Mg, Fe, B, Co.

Казахстанские ученые разработали технологию получения биоминеральных удобрений путем модифицирования цеолита азотными и фосфорными удобрениями, биоорганическими элементами, новыми препаратами и микробиологическими штаммами [20]. Установлено, что цеолит является эффективной матрицей для макро- и микроэлементов, биостимуляторов роста, культур штаммов микроорганизмов, способных повысить скорости метаболизма и обменных процессов в сельскохозяйственных растениях и в почве. Модифицированный цеолит в качестве биоматрицы оказался более производительным (в 7,5 раза) и функциональным для жизнедеятельности азотфиксирующих микроорганизмов с одновременным созданием оптимальной среды по обеспечению влагой и элементами питания растений.

Наиболее изучена эффективность использования природных цеолитов в *животноводстве, птицеводстве, рыбоводстве, звероводстве, ветеринарии*. Причиной повышенного интереса к цеолитам в сельском хозяйстве, в частности в животноводстве, послужили следующие их свойства:

- вывод из организма тяжелых металлов;

- снижение в кишечнике активности актиномиценов и некоторых антибиотиков;
- адгезия различных микроорганизмов;
- иммобилизация ферментов желудочно-кишечного тракта, что повышает их активность и стабильность;
- регулирование водно-солевого режима в кишечнике, что способствует формированию более плотных каловых масс, является дополнительным источником макро-, микро- и ультрамикроэлементов;
- замедление продвижения пищевого комка в желудочно-кишечном тракте, преимущественно в тонком кишечнике.

Добавление цеолита значительно повышает эффективность кормов в связи с адсорбцией цеолитами антиметаболитов, ионов металлов, гетероциклических веществ, токсинов бактерий, плесени, остатков пестицидов. Благоприятные изменения белкового, жирового и углеводного обмена при скармливании цеолита дают основание считать этот минерал потенциально эффективным регулятором состояния внутренней среды организма и использовать его для повышения продуктивности животных.

Существенным фактором, влияющим на продуктивные качества и защитные механизмы животных, является содержание в кормах макро- и микроэлементов, недостаток которых можно восполнить природными минералами [21]. Введение природных цеолитов в корм животных и птиц замедляет скорость прохождения пищевой массы через пищеварительный тракт, что способствует усилению воздействия на нее пищеварительных соков и более полному использованию животными питательных веществ рациона. Также к положительному действию цеолитов относится повышение жизнеспособности животных и птицы.

Изложены экологические аспекты применения природных цеолитов в животноводстве в качестве антисептического и антидиспепсического средства [22]. Изучено влияние цеолита Чанканайского месторождения на форель при кормлении ее недоброкачественными кормами. Так, введение 3 % цеолита в недоброкачественный комбикорм снижает уровень отхода рыбы. Установлена также способность цеолита сохранять качество ком-

бикормов при хранении. Проведена апробация искусственных отечественных кормов с различными добавками для осетровых рыб, выращиваемых в бассейновых условиях [23]. По результатам эксперимента выявлен наиболее сбалансированный и питательный корм с добавкой из глютеина и цеолита. При употреблении экспериментального корма прирост массы тела рыбы на 40 % превышает аналогичные показатели контрольного корма.

Представлены результаты изучения скармливания природного цеолита молодняку крупного рогатого скота симментальской породы в племенном крестьянском хозяйстве "Багратион-2" Уланского района Восточно-Казахстанской области [24]. К 6-месячному возрасту живая масса телят 1-й опытной группы составила 187,7 кг, что на 7,1 %, а во 2-й опытной – на 189,8 кг, или на 8,2 % больше, чем в контроле. Среднесуточный прирост живой массы телят контрольной группы составил 752 г, опытной – 830 г, что на 10,4 % больше, чем в контроле. Введение в схему кормления цеолита обеспечило высокую энергию роста молодняка до 6-месячного возраста. Сделано заключение, что природный цеолит является высокоэффективным компонентом комбикормов, обладает лечебными свойствами, снижает количество вредных микроорганизмов в желудочно-кишечном тракте животных, очищает кишечник от вредных газов и бактериальных токсинов.

Исследовано влияние цеолитов Чанканайского месторождения на здоровье, продуктивность и воспроизводительные функции телок алатауской породы [25]. В племязаводе "Каменский" были сформированы 3 группы нетелей по принципу аналогов с учетом происхождения, возраста, живой массы и даты плодотворной случки. Опытным животным II и III группы в основной рацион в качестве добавки вносили соответственно 3 и 6 % цеолита от массы сухого вещества. Установлено, что скармливание цеолита в дозе 0,3 и 0,4 г/кг живой массы дает возможность сократить сервис-период на 13-20 дней у животных опытных групп по сравнению с контролем. Живая масса телят при рождении в опытных группах была на 1-1,8 кг больше, чем в контроле, они также превосходили на 3-16 % контрольных аналогов по энергии роста в первые три месяца после рождения.

Природный цеолит Чанканайского месторождения успешно применяется и при консервации кормов для сельскохозяйственных животных [26]. Для определения оптимальных доз при консервировании кукурузы цеолит вносился в количестве 0,1-0,5 % от массы. Продолжительность хранения силоса составила 188 суток. Лучшее соотношение органических кислот и минимальные потери сухого вещества установлены в силосе с содержанием 0,3 % цеолита, что позволяет считать эту дозу оптимальной. В опытных пробах силоса выход кормовых единиц и протеина с 1 т сухого вещества корма увеличился на 3,0-88,7 и 6,8-22,7 кг соответственно по сравнению с контролем. Наиболее высокий выход кормовых единиц (703,1 кг) установлен при дозе цеолита 0,3 %, а протеина (93,4 кг) при дозе цеолита 0,4 % от силосуемой массы. В лучших опытных вариантах выход кормовых единиц и протеина по сравнению с контролем увеличился на 14,4 и 31,1 % соответственно.

Для определения зоотехнической эффективности силоса, приготовленного с использованием цеолита, были сформированы 2 группы подопытных телочек [27]. Контрольная группа получала силос без добавок, а опытная – силос с цеолитом. За счет введения цеолита в силос возросла его минеральная ценность, что способствовало увеличению потребления кальция на 10,35 г и фосфора – на 1,78 г в опытной группе по сравнению с контрольными животными. Различные уровни потребления и усвоения животными питательных веществ отразились на показателях продуктивности. Среднесуточный прирост живой массы в опытной группе составил 681,72 г против 629,03 г в контрольной группе.

Обобщение результатов испытаний свидетельствует, что добавка цеолитов в корм кур, свиней, овец и крупного рогатого скота способствует повышению сохранности поголовья, приросту живой массы, устойчивости к стресс-факторам, снижению количества желудочно-кишечных заболеваний и более активному выведению из организма животных продуктов метаболизма и ядовитых веществ, попавших с кормом. При колебаниях качества комбикормов цеолиты увеличивают их эффективность и пере-

вариваемость, компенсируя недостаток питательной ценности. Применение цеолитов в сельском хозяйстве соответствует концепции органического сельского хозяйства, которая включает в себя следующие основополагающие задачи:

- повышение качества жизни и здоровья населения, возрождение нарушенных многолетней химизацией сельскохозяйственных земель и их плодородие,
- увеличение на них биологического разнообразия,
- создание условий для развития полезной микрофауны и микрофлоры,
- кардинальное улучшение состояния окружающей среды.

Строительство. Наиболее популярным в мире является применение цеолитов в строительной индустрии. С древних времен природные цеолиты использовались в строительстве, главным образом в виде штучного камня. Еще в 70-х гг. прошлого века большая часть добываемых в Западной Европе цеолитов употреблялась в качестве строительного камня, изоляционных материалов низкой плотности и при производстве пуццоланового цемента. Цеолиты особенно эффективны в производстве гидравлических *цементов*, устойчивых к химическому воздействию среды, например, морской воды [28]. Цеолит – сокирнит имеет высокую пуццолановую активность – 300 мг СаО на 1 г добавки. Фракции 0-0,14 мм и 0-1 мм минерала могут применяться в качестве активной минеральной добавки при производстве тяжелых бетонов, гипсобетонов, водостойких гипсовых материалов, силикатного кирпича, а также в различных строительных смесях с целью экономии цемента. Частичная замена клинкера цеолитовыми туфами в размере 15-20 % позволяет получать цемент марки 400, 500, пуццолановый портландцемент марки 300 с сокращенным временем начала и конца схватывания. Цеолиты применяются также в качестве активной минеральной добавки и компонента вяжущего силикатных бетонов и гипсоцементопуццоланового вяжущего и бетонов на их основе [29].

С целью разработки эффективных составов композиционных цементов на основе портландцементного клинкера и алюмосиликатов техногенного и природного происхождения изуче-

ны особенности их взаимодействия с продуктами гидратации клинкера [30]. Используются цеолитсодержащая порода Чанканайского месторождения (10 %), зола ТЭЦ-2 (20 %), клинкер АО "Шымкентцемент". Показано, что при совместном применении минеральных добавок марочная прочность композиционных цементов на 5-7 МПа превышает прочность цементов с отдельной минеральной добавкой. В отличие от золы цеолитсодержащая порода является высокоактивной минеральной добавкой: количество поглощенного гидроксида кальция из известкового раствора более чем в 3 раза превышает нормативные требования. Отмечены целесообразность и эффективность комплексного использования вышеуказанных добавок в производстве композиционных вяжущих.

Цеолиты вводят в *лакокрасочные материалы* в качестве активного компонента, матирующей пигментной добавки, заменяющей диоксид титана без ухудшения качества изделия, наполнителя и носителя бактерицидных ионов. Цеолит придает лакокрасочным материалам седиментационную устойчивость, улучшает внешний вид, кроющую способность, реологические и электроизоляционные свойства, увеличивает стойкость к воздействию плесени, переменных температур, моющих и агрессивных сред. Покрытия приобретают водоотталкивающие свойства, повышенную термостойкость, выдерживают действие моющих и агрессивных сред. Очень эффективны лаки и краски, содержащие цеолитовый компонент, в грунтовочных и окрасочных составах для строительных конструкций, радио- и электрооборудования, в печатных красящих пастах для бумаги, текстильных материалов и полимерной пленки.

Проводимые в последние 15-20 лет исследовательские работы в США, Канаде, Болгарии, Франции, ФРГ, Великобритании, Японии показали, что природные цеолиты могут быть использованы и в ядерной энергетике, так как они устойчивы к ядерной деградации и дешевле органических ионообменных смол. Цеолиты быстро реагируют с цементом и стеклом, что позволяет создавать надежные бетонные хранилища для радиоактивных материалов [31].

Медицина. Целебные свойства минеральных веществ известны с древнейших времен. Они широко применялись в лечебных целях в форме препаратов, принимаемых внутрь, а также в виде наружных присыпок, мазей, растворов и др. О благотворном действии минералов написано в египетских папирусах, индийской книге жизни "Аюрведа", трактатах по древнекитайской медицине. Различные породы и минеральные вещества в медицинских целях широко употребляли древние римляне, эллины, арабы.

Принципиальная возможность применения цеолитов как энтеро-, лимфо- и гемосорбентов начала обсуждаться сравнительно давно, с тех пор как в медицине стали использовать сорбционные технологии. Однако реализация этих возможностей обозначилась лишь в начале 90-х гг. прошедшего столетия. Механизм биологического действия природных цеолитов системно начал изучаться в 70-х гг. XX в. в связи с распространением практики подкормки этими минералами сельскохозяйственных животных. Большой объем токсикологических исследований цеолитового сырья обеспечил утверждение первых в РФ постоянных технических условий для применения цеолитов в животноводстве. Экспериментально было установлено, что при использовании минералов внутрь они не обладают острой токсичностью, не вызывают патологических изменений в кишечнике и внутренних органах. Медико-биологические исследования подтвердили, что внутреннее потребление клиноптилолит-смектитовых пород в определенных дозах не только безвредно для животных, но и обладает выраженным биологически активным действием. Цеолиты положительно влияют на метаболические процессы, связанные с поддержанием минерального баланса, выведением из организма ядовитых веществ и продуктов метаболизма, воздействием на симбиотическую микрофлору.

В начале 90-х гг. после определения противопоказаний к употреблению цеолитов произошел очередной качественный скачок исследований. На этот раз объектом изучения их действия становится непосредственно человек. В работе [32] приведены наиболее важные научные сведения, появившиеся в период 1990-

2010 г. и касающиеся вопросов взаимодействия цеолитов с живыми системами. Различные направления доклинических и клинических испытаний разнообразных лекарственных форм в фармации выявили особые механические и физико-химические свойства цеолитов и их уникальную предпочтительную сорбционную способность в отношении воды, белков, микроорганизмов.

Цеолит в качестве средства для пищевого и медицинского использования появился только в 1996 г. в России. Исследование известных месторождений цеолитов Комиссией по канцерогенным факторам при Минздраве РФ показало, что безопасны для здоровья человека только цеолиты-клиноптилолиты Холлинского месторождения (Л. Н. Пылев. Заключение комиссии по канцерогенным факторам при Минздраве РФ, г. Москва, 1998). Этот вид цеолитов отличается от других еще и тем, что имеет овальную форму кристалла, что безопасно для слизистой желудка и кишечника.

Основная трудность применения цеолитов в медицине заключалась в технологической обработке природных цеолитов, так как до 1996 г. никто в мире не мог обеспечить их очистку и обогащение для использования в пищевой и медицинской практике. Благодаря исследованиям участников программы "Цеолиты России" была разработана первая в мире технология очистки, обогащения и стандартизации природных цеолитов. На основе этой технологии в 1996 г. создано уникальное средство, не имеющее аналогов в мире – биологически активная добавка (БАД) типа "Литовит", которая является основой утвержденных методов оздоровительного питания для различных категорий населения (протокол проблемной комиссии "Микронутриенты и биологически активные вещества к пище" № 4505 от 06.12.2002 г.).

"Литовит" извлекает из органов и костей человеческого тела тяжелые и радиоактивные металлы независимо от срока попадания в организм, а также вредные вещества (метан, сероводород, аммиак и др.), а на освободившиеся места отдает из своей кристаллической решетки 84 различных микроэлемента, жизненно необходимых организму. Очищая организм от шлаков, "Литовит" не вступает в прямое взаимодействие с витаминами, ами-

ноокислотами, белками и другими сложными органическими соединениями. Восстанавливая баланс всех без исключения макро- и микроэлементов, "Литовит" повышает иммунитет, улучшает работу ферментной и эндокринной системы, нормализует липидный, белковый и углеводный обменные процессы.

В 1997 г. в рамках международной программы "Сотрудничество во имя прогресса" "Литовит" был признан лучшим продуктом года и удостоен высшей награды "Большое золотое клише" за уникальность научной разработки, которая дает право на его распространение без каких-либо дополнительных исследований в 10 странах мира: США, Франции, Испании, Швейцарии, Германии, Голландии, Израиле, Венгрии, Болгарии, России. Это событие стало началом триумфального шествия "Литовита" по всему миру. Цеолит является ведущим минералом биомедицинской направленности. В этом отношении он уступает только воде - главной субстанции жизни на Земле. Минерал по достоинству оценили в экономически развитых странах (Китай, Япония, США), где его активно разрабатывают и применяют.

Выводы

В настоящее время в развитии производительных сил общества все более четко проявляется тенденция к вовлечению в хозяйственную деятельность новых нетрадиционных источников минерального сырья. Это связано как с неумолимым истощением ресурсов традиционно используемых минералов, так и с ужесточением требований к технологичности сырья, расширением ассортимента получаемых из него продуктов и изделий, отвечающих современным требованиям. Число новых и нетрадиционных видов минерального сырья, привлекающих пристальное внимание производителей, неуклонно возрастает и достигло 45-50. Наиболее показательна в этом отношении группа полезных ископаемых, обладающих высокой адсорбционной активностью, в частности, цеолиты. Эти минералы традиционно используются для производства различных строительных и теплоизоляционных материалов и изделий, как активные минеральные добавки к цементу, связующие и формовочные материалы. Однако в современном мире они вызывают интерес в качестве

нового нетрадиционного сырья, способного улучшить культуру землепользования и животноводства, повысить продуктивность сельхозпроизводства, качество продуктов питания и питьевых вод, охрану природной среды. Образно говоря, цеолит - это тот природный дар, от которого во многом будет зависеть здоровье нации и человека.

Список литературы

1 Инфомайн. Обзор рынка природных цеолитов в СНГ: Изд. 2.– М., 2010. – С. 9-13.

2 Белоусов В. А. Цеолит – минерал XXI века // Минеральные ресурсы Казахстана. – 1997. – № 1. – С. 56-59.

3 Муратов О. Э., Тихонов М. Н. Проблемы обращения с радиоактивными отходами и облученным ядерным топливом в условиях инновационного развития ядерной энергетики // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2012. – № 1. – С. 81-97.

4 Васильянова Л. С. Природные минералы на службе экологии. – Алматы: НЦ НТИ. 2015. – 90 с.

5 Богданович Н. Г., Коновалов Э. Е., Старков О. В., Кочеткова Е. А., Грушичева Е. А., Шумская В. Д., Емельянов В. П., Машковский М. П., Любченко Н. Ф. Способ переработки жидких радиоактивных отходов: Патент РФ № 98111584, кл. G 21 F9/12, 1998.

6 Адрышев А. К., Струнникова Н. А., Карибаева М. К. Извлечение ионов металлов из загрязненных подземных вод цеолитами // Экология. – 2008. – № 2. – С. 102-108.

7 Тихонов М. Н., Рылов М. И. Комплексная оценка ядерно-радиационного наследия России // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2007. – № 3. – С. 62-71.

8 Ayar N., Keceli G., Kurtoglu A. E., Atun G. Cationic dye adsorption onto natural and synthetic zeolites in the presence of Cs⁺ and Sr²⁺ ions // Toxicological and environmental Chemistry. – 2015. – Т. 97, вып. 1. – С. 11-21.

9 *Saegusa J., Kurikami H., Yasuda R., Kurihara K.* u. a. Decontamination of outdoor School swimming pools in Fukushima after the nuclear accident in march 2011 // *Health Physics* . – 2013. – Т. 104, вып. 3. – С. 243-250 .

10 *Панова Е. Н., Беремжанов Р. Б.* Перспективы использования природных и техногенных сорбентов для нейтрализации воздействия технологических растворов подземного выщелачивания урана на окружающую среду // *Химический журнал Казахстана*. – 2015. – № 3. – С. 344-350.

11 *Берикболов Б. Р., Каюков П. Г., Морозко В. Б., Панков Ю. А., Юдин С. С.* Определение уровней радиационного и химического загрязнения подземных вод для выработки мер по их очистке в урановорудных регионах // *Геология Казахстана*. – 1998. – № 2. – С. 92-102.

12 *Кожухметов С. К., Мамытбеков Г. К., Кальменова Г. А., Беремжанов Р. Б.* Научные и технологические основы создания искусственных геохимических барьеров на основе кремнийсодержащих природных материалов для защиты окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов // *Вестник КазНУ. Сер. хим.* – 2011. – № 4. – С. 145-150.

13 *Данилович Д. А.* Направление развития технологий очистки сточных вод и обработки осадков в XXI веке // *Экология производства*. – 2014. – №12. – С. 44-51.

14 *Belviso C., Cavalcante F., Ragone P., Fiore S.* Immobilization of Zn and Pb in Polluted Soil by In Situ Crystallization Zeolites from Fly Ash // *Water air and soil Pollution*. – 2012. – Т. 223, вып. 8. – С. 5357-5364.

15 *Лобода Б. П.* Применение цеолитсодержащего минерального сырья в растениеводстве // *Агрехимия*. – 2000. – № 6. – С. 78-91.

16 *Рязанова О. А.* Интенсивность биосинтеза пигментов при созревании томатов, выращенных на основе цеолита // *Достижения науки и техники АПК*. – 2002. – № 8. - С. 9-10.

17 *Рязанова О. А.* Ресурсосберегающие технологии производства овощей с гарантированным качеством // *Достижение науки и техники АПК*. – 2002. – № 3. – С. 10-12.

18 *Shi W.Y., Li H., Du S., Chen Y. P., Wang K. B.* Effect of Natural Zeolite Application on Nitrite Concentrations in Rape (*Brassica campestris* L.) in Pb-Contaminated Soils in Peri-Urban Areas// Clean-soil air Water. – 2015. – Т. 43, вып. 3. – С. 408-413.

19 *Shaheen S. M., Rinklebe J.* Impact of emerging and low cost alternative amendments on the (im)mobilization and phytoavailability of Cd and Pb in a contaminated floodplain soil // Ecological Engineering. – 2015. – Т. 74. – С. 319-326 .

20 *Кан В. М., Шахаров Р. Ж., Кусаинова А. А., Ултанбекова Г. Д.* Биотехнологии получения биоминеральных удобрений // Почвоведение и агрохимия. – 2015. – № 1. – С. 15-25.

21 *Гамидов М. Г.* Природные минеральные ресурсы и биологические основы их применения в сельском хозяйстве // Вестник ДальГАУ. – 2007. – № 2. – С. 55-60.

22 *Языкбаев Е. С., Жиенбаева С. Т.* Экологические аспекты применения природных цеолитов в животноводстве // Вестник с.-х. науки Казахстана. – 2003. – № 8. – С. 60-61.

23 *Мухрамова А. А.* Оценка состояния молоди русского осетра по рыбоводно-биологическим параметрам и биохимическим показателям крови после кормления экспериментальными кормами // Вестник КазНУ. Сер. эколог. – 2012. – № 1. – С. 103-106.

24 *Кожебаев Б. Ж.* Результаты скармливания природного цеолита молодняку крупного рогатого скота// Вестник с.х. науки Казахстана. – 2009. – № 5. – С. 41-43.

25 *Вернигор В. А., Игошин А. Ф., Тамаровская В. В., Кайсарова К. К.* Цеолит в кормлении нетелей // Вестник с.-х. науки Казахстана. – 2000. – № 12. – С. 49-51.

26 *Мелдебекова Н. А., Аугамбаев К. У.* Оптимизация рациональных доз цеолита при консервировании кукурузы // Исследования, результаты. – 2005. – № 2. – С. 101-102.

27 *Ашанин А. И., Мелдебекова Н. А., Аугамбаев К. У.* Зоотехническая и экономическая эффективность силоса, приготовленного с использованием цеолита // Вестник с.-х. науки Казахстана. – 2006. – № 11. – С. 22-23.

28 *Sicakova A., Terpakova E., Junak J.* Verification of Proposed concrete Alternatives for XA2 Specification - Acid Exposure //

Geoconference on Ecology, Economics, Education and Legislation, Sgem 2013, V. I. Серия книг: International Multidisciplinary Scientific GeoConference-Sgem 2013. – С. 1155-1166.

29 *Estokova A., Kovalcikova M., Palasckakova L., Sicakova A.* Study of different liquid media Influence to the selected dangerous Metals releasing from the concrete Materials// Geoconference on Ecology, Economics, Education and Legislation, Sgem 2013, V. I. Серия книг: International Multidisciplinary Scientific GeoConference-Sgem 2013. – С. 897-904.

30 *Таймасов Б.Т., Бажирова К.Н.* Комплексное использование природного и техногенного пуццоланового сырья в производстве вяжущих материалов // Наука и образование Южного Казахстана. – 2007. – № 5-6. – С. 128-132.

31 *Kim C. K., Kong J. Y., Chun B. S., Park J. W.* Radioactive removal by adsorption on Yesan clay and zeolite// Environmental earth Sciences. – 2013. – Т. 68, вып. 8. – С. 2393-2398.

32 *Голохваст К. С.* Взаимодействие организмов с минералами. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2010. – 115 с.

Васильянова Людмила Степановна, ведущий научный сотрудник,
кандидат химических наук; e-mail: vasilyanova2011@mail.ru

Лазарева Елена Анатольевна, научный сотрудник; e-mail: ealaz@mail.ru