

ИНДЕКС 83037

www.thesa.ru
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и
Базы ВИНТИ РАН
Сведения о журнале ежегодно публикуются
в международной справочной системе по
периодическим изданиям
Ulrich Periodical Directory
Одновременное издание на русском и
английском языках делает его доступным
для широкого круга читателей во многих странах мира
Электронные версии журнала доступны
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**
русскаяязычная версия) и **Springer**
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке
издается в качестве отдельного выпуска к журналу
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”
+7(921)4021128



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Исследование компонентного
состава метаболитов бактерий

Очистка сточных вод гальванических
производств бентонитом

Биосорбция ионов
металлов микроводорослью
Spirulina plantensis

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

Редакционная коллегия

А.В. Гарабаджу – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Р.В. Богданов – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет
И.В. Шугалей – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Я.В. Зачиняев – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения
М.А. Илюшин – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Г.Т. Фрумин – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет
Ю.В. Миртенбаум – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

СОДЕРЖАНИЕ

Исследование компонентного состава метаболитов бактерий <i>Nocardioopsis umidischolae</i> , с целью поиска экологически безопасных средств защиты растений <i>Л. Н. Григорян, Ю. В. Батаева, Е. Д. Андреева, Д. Х. Закарьяева, З. О. Тураева, С. В. Антонова</i>	1
Энантиселективное биокаталитическое восстановление гексан-2-она, катализируемое клетками <i>Petroselinum crispum</i> <i>А. Р. Чанышева, Н. В. Привалов, В. В. Зорин</i>	16
Очистка сточных вод гальванических производств бентонитом, модифицированным гидроксидом цинка <i>А. Т. Исаханова, А. М. Хасбулатов</i>	21
Биосорбция ионов металлов микроводорослью <i>Spirulina plantensis</i> <i>Г. Дука, И. Зиньковская, Д. Гроздов</i>	28
Горнопромышленная техногенная система Комсомольского оловорудного района и параметры формирования в ней гипергенных и техногенных минералов (Дальний Восток) <i>В. П. Зверева, К. Р. Фролов</i>	36
Физико-химические исследования отходов цветной металлургии восточного Казахстана – глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовой руды <i>В. З. Абдрахимов</i>	49

Просим обратить внимание!

С 2020 года журнал «Экологическая Химия» будет выходить только в электронной версии в формате pdf.



Экологическая химия 2020, 29(1); 1–15.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОНЕНТНОГО
СОСТАВА МЕТАБОЛИТОВ БАКТЕРИЙ
Nocardiosis umidischolae, С ЦЕЛЬЮ ПОИСКА
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ СРЕДСТВ
ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ**

**Л. Н. Григорян^{а*}, Ю. В. Батаева^а, Е. Д. Андреева^а, Д. Х. Закарьяева^а,
З. О. Тураева^а, С. В. Антонова^б**

^а ФГБОУ ВО “Астраханский государственный университет”,
ул. Татищева 20а, г. Астрахань, Россия
*e-mail: lilyagrigoryan90@gmail.com

^б НИЦ “Курчатовский институт” ГосНИИ Генетика, Москва, Россия

Поступило в редакцию 19 июля 2019 г.

В работе изучен компонентный состав суспензии и экстрактов (водно-спиртового, метанольного и гексанового) изолятов *Nocardiosis umidischolae* № 2 и *Nocardiosis umidischolae* № 18, обладающих высокими показателями афицидной и акарицидной активностей, а также характеризующихся отсутствием фитотоксичности, методами качественных реакций и тонкослойной хроматографии (ТСХ). Состав водно-спиртовых экстрактов и исследуемых штаммов актиномицетов изучен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Исследование компонентного состава метаболитов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии бактерий *N. umidischolae* № 2 показало наличие изолимонной, уксусной, фумаровой, яблочной, молочной, лимонной кислот. В составе метаболитов культуры *N. umidischolae* № 18 присутствовали изолимонная, уксусная, фумаровая, молочная кислоты.

Ключевые слова: актиномицеты, метаболиты, изоляты, суспензия, экстракт, элюент, тонкослойная хроматография, высокоэффективная жидкостная хроматография, метаболиты

ВВЕДЕНИЕ

Большое разнообразие обнаруженных в природе продуктов вторичного обмена актиномицетов включает огромное число химических структур. Они представлены алифатическими, карбоциклическими и гетероциклическими, азотистыми, кислород- и серусодержащими соединениями, в молекулах которых находятся самые различные функцио-

нальные группы: эфирные, карбоксильные, окси-, эпокси-, амино-, нитрогруппы [1–3]. Большинство выделенных вторичных метаболитов, синтезируемых актиномицетами, обладают антибиотическими свойствами (антимикробными, противовирусными) [4–7, 8–11]. Кроме того, описан ряд веществ с другим характером биологического действия: ингибиторы ферментов, гербициды, инсектициды, находящие применение в растениеводстве [12–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились трехсуточная суспензия с титром клеток 10^9 КОЕ/мл и 5 вариантов экстрактов (водно-спиртовый в трех модификациях: 80%:20%; 50%:50%; 20%:80%, метанольный и гексановый) изолятов *N. umidischolae* № 2 и *N. umidischolae* № 18, обладающих высокими показателями инсектоакарицидных свойств, а также характеризующихся фитостимулирующей активностью.

Идентификация изолятов проведена с помощью метода секвенирования 16S ДНК в Ведомственной коллекции полезных микроорганизмов сельскохозяйственного назначения (ФГБНУ ВНИИСХМ, г. Санкт-Петербург, Пушкин).

Для приготовления экстрактов сырую биомассу высушивали при температуре 40°C в течение 7-ми суток. Высушенный до постоянной массы образец измельчали в ступке до размера частиц 1–2 мм. Для приготовления водно-спиртовых экстрактов 1 мг сухой биомассы суспензии штамма заливали 1 мл раствора этанола с дистиллированной водой в следующих соотношениях:

(а) 80%:20%;

(б) 50%:50%;

(в) 20%:80%.

Для приготовления метанольного экстракта 1 мг сухой биомассы заливали 1 мл метанола. Спустя час экстракты центрифугировали. Для исследований использовали надосадочную часть экстракта.

Для получения гексановых экстрактов 250 мл суспензии экстрагировали 5 мл гексана. При экстракции неполярными растворителями (гексаном, петролейным эфиром, бензином и т.д.) из микроорганизмов извлекается большая группа веществ, обладающих биологической активностью. Гексановые экстракты хранили в морозильной камере.

Изучение компонентного состава метаболитов исследуемых культур бактерий проводили методами качественных реакций и методом тонкослойной хроматографии на пластинах ПТСХ-

АФ-А-УФ (10×15 см) марки “Сорбфил”. Водно-спиртовые экстракты данных актиномицетов были исследованы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

С целью исследования химического состава суспензии и экстрактов бактерий были проведены качественные реакции для определения флавоноидов, алколоидов, гликозидов и сапонинов [24].

Флавоноиды изучали реакцией с раствором аммиака: к 1 мл фильтрата добавляли 3–5 капель раствора аммиака. Так, флавоны, флаванолы, флаваноны приобретают желтое окрашивание, при нагревании переходящее в оранжевое или красное; халконы и ауроны – оранжевое или красное; антоцианы – синее или фиолетовое.

Реакцией осаждения Вагнера-Бушарда определяли наличие алкалоидов: в пробирку с 2 мл экстракта добавляли 3–5 капель реактива Вагнера-Бушарда. Кроме того, данную группу веществ исследовали реакцией Марки: к 2 мл экстракта добавляли 3–5 капель реактива Марки (серная кислота + формалин 40%-ный в соотношении 25:1). В результате данных опытов алкалоиды выпадают в бурый осадок.

Гликозиды исследовали реакцией Келлер-Килиани на углеводную часть молекулы следующим образом: готовили 2 раствора – в первую пробирку наливали 1–2 мл ледяной уксусной кислоты, во вторую – 1–2 мл концентрированной серной кислоты. В первую пробирку добавляли 1 мл исследуемого экстракта. Затем из первой пробирки осторожно по стенке приливали раствор во вторую пробирку. При наличии гликозидов на границе двух слоев появляется бурое, темно-бурое окрашивание, сверху окрашенной полосы постепенно возникает сине-зеленый или зеленый слой.

Реакцией пенообразования (модификация физического метода) анализировали присутствие сапонинов. Экстракт (водный) встряхивали в пробирке в течение 15 секунд. Не исчезающая в течение 15 минут пена говорит о возможном присутствии сапонинов.

Аналитическую ТСХ проводили с использованием пластинок покрытых силикагелем Macherey-Nage. Хроматографирование проводили

Таблица 1. Результаты проведения качественных реакций изолятов *N. umidischolae* № 2 и *N. umidischolae* № 18

Реакция	Группа веществ	Ожидаемый результат	№ изолята	Полученный результат ^а					
				Водно-спиртовой экстракт (20%:80%)	Водно-спиртовой экстракт (50%:50%)	Водно-спиртовой экстракт (80%:20%)	Гексановый экстракт	Метанольный экстракт	Суспензия
С раствором аммиака	Флавоноиды	Приобретают желтое окрашивание, при нагревании образуют синее или фиолетовое окрашивание	2	+	+	+	-	+	+
			18	+	+	+	-	+	+
Пенообразования	Сапонины	Не исчезающая в течение 15 мин пена	2	-	-	-	-	-	-
			18	-	-	-	-	-	-
Осаждения Вагнера-Бушарда	Флколоиды	Осадок	2	-	+	+	+	+	-
			18	+	-	-	+	-	-
Келлера-Килиани	Гликозиды	На границе двух слоев появляется бурое, темно-бурое окрашивание, сверху окрашенной полосы постепенно возникает сине-зеленый слой	2	+	+	+	-	+	+
			18	+	+	+	-	-	+

^а “-” – отсутствие ожидаемого результата; “+” – наличие ожидаемого результата

восходящим методом. Для детектирования после хроматографирования применялась камера с кристаллическим йодом и облучение ультрафиолетовым светом.

По величине R_f проводили идентификацию компонентов, которая равна отношению расстояния от стартовой линии до центра зоны вещества к расстоянию от стартовой линии до линии фронта.

Для хроматографирования использовали 38 систем растворителей (элюирующих систем) с разной степенью полярности: ацетон, бензол, бензол:метанол (1:1), бензол:метанол:уксусная

кислота (1:1:1), бутанол, бутанол:уксусная кислота (1:1), бутанол:уксусная кислота:вода (1:1:1), гексан, гексан:этилацетат (1:1), метанол, уксусная кислота, хлороформ, хлороформ:уксусная кислота (9:1), этилацетат, этанол:гексан:этилацетат (1:1:1), этанол:уксусная кислота (1:1), этилацетат:метанол:вода (1:1:1), этилацетат:тетрахлорэтан:вода (1:1:3), этилацетат:метанол (2:1), вода:лимонный натрий:лимонная кислота (2:1:5), бутанол:вода:этанол (4:2:1), бутанол:метанол (1:1), этанол:вода (4:1), этанол:вода (2:8), этанол:вода (5:5), этанол:вода (8:2), метанол:бензол:хлороформ (4:2:1), хлороформ:этилацетат (1:2), бензол:метанол (3:1), пропанол:этилацетат:вода (5:1:3), хлоро-

Таблица 2. Идентификация хроматографических зон на хроматограммах изолята *N. umidischolae* №2

№ п/п	Элюент	Суспензия $R_f \pm 0.02$	Водно-спиртовый экстракт $R_f \pm 0.02$			Гексановый экстракт $R_f \pm 0.02$	Метанольный экстракт $R_f \pm 0.02$
			20%:80%	50%:50%	80%:20%		
1	Ацетон	0.0705	0.0349	0.0562	0.0751	–	–
2	Бензол	–	–	–	–	–	–
3	Бензол:метанол (1:1)	0.1149	–	–	0.0602	–	0.0779
4	Бензол :метанол: уксусная кислота (1:1:1)	0.3049 0.1929 0.0976	–	–	–	–	–
5	Бутанол	–	0.7176	–	0.6706	–	–
6	Бутанол:уксусная кислота (1:1)	0.7407	–	–	–	–	0.9438
7	Бутанол:уксусная кислота: вода (1:1:1)	0.7222	–	–	–	–	–
8	Гексан	–	–	–	–	–	–
9	Гексан:этилацетат (1:1)	–	–	–	–	–	–
10	Метанол	0.1666	–	–	–	–	–
11	Уксусная кислота	0.1369 0.2328 0.3698	–	–	–	–	–
12	Хлороформ	–	–	–	–	–	–
13	Хлороформ: уксусная кислота (1:1)	0.0344	–	–	–	–	–
14	Этилацетат	–	–	–	–	–	–
15	Этанол:гексан: этилацетат (1:1:1)	–	–	–	–	–	–
16	Этанол:уксусная кислота (1:1)	0.3975	–	–	–	–	–
17	Этилацетат: метанол: вода (1:1:1)	–	0.1460	–	0.1460	–	–
18	Этилацетат: тетрахлорэтан: вода (1:1:3)	–	–	–	–	–	–
19	Этилацетат: метанол (2:1)	–	–	–	–	–	–
20	Вода:лимонный натрий:лимонная кислота (2:1:5)	0.8556	–	–	–	–	–
21	Бутанол:вода: этанол (4:2:1)	0.2816	0.2561	0.3256	0.2439	–	0.2250

Таблица 2. (Продолжение)

№ п/п	Элюент	Суспензия $R_f \pm 0.02$	Водно-спиртовой экстракт $R_f \pm 0.02$			Гексановый экстракт $R_f \pm 0.02$	Метанольный экстракт $R_f \pm 0.02$
			20%:80%	50%:50%	80%:20%		
22	Бутанол:метанол (1:1)	0.6538	0.7375	0.6364	0.6875	–	–
23	Этанол:вода (4:1)	0.7682	–	–	–	–	–
24	Этанол:вода (2:8)	0.8505	0.8667	–	0.8667	–	–
25	Этанол:вода (5:5)	0.9333	–	–	–	–	0.8720
26	Этанол: вода (8:2)	0.7037	–	–	–	–	–
27	Метанол:бензол: хлороформ (4:2:1)	–	–	–	–	–	–
28	Хлороформ: Этилацетат (1:2)	–	–	–	–	–	–
29	Бензол: метанол (3:1)	–	–	–	–	–	–
30	Пропанол: этилацетат: вода (5:1:3)	0.2195 0.3171 0.4390	–	–	–	–	–
31	Хлороформ: метанол (1:1)	0.1222	0.0795	–	0.0739	–	–
32	Пропанол: уксусная кислота: вода (3:3:2)	0.8555 0.9222	–	–	–	–	–
33	Ацетонитрил	0.0112	–	0.0667	–	–	–
34	Ацетонитрил: вода (2:2)	0.1149	0.0889	0.1111	0.1000	–	0.8888
35	Изопропиловый спирт	0.2280	–	–	–	0.7865	0.7752
36	Этанол:вода (7:3)	–	–	0.4444	–	–	–
37	Хлороформ:метанол (9:1)	–	–	–	–	–	–
38	Хлороформ:метанол (95:5)	0.1222	0.0795	–	–	–	–

форм:метанол (1:1), пропанол: уксусная кислота: вода (3:3:2), ацетонитрил, ацетонитрил: вода (2:2), изопропиловый спирт, этанол:вода (7:3), хлороформ:метанол (9:1), хлороформ:метанол (95:5).

Определение органических кислот в водно-спиртовых экстрактах сухой биомассы бактерий проводили методом ВЭЖХ в НИЦ “Курчатовский институт” – ГосНИИгенетика с использованием анионообменных колонок и супрессионной системы с кондуктометрическим детектированием. Для определения органических кислот использовали жидкостной хроматограф Waters –

Alliance 2695 с диодно-матричным детектором Waters 2996 при длине волны 220 нм.

Для математического анализа полученных материалов использовали пакеты программ Excel и BioStat 2008. Статистический анализ проводили на основе расчета средних арифметических (M) и их ошибок (m).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения основных групп веществ в исследуемых экстрактах и суспензии были проведены качественные реакции на обнаружение

гликозидов, сапонинов, алколоидов, флавоноидов в составе метаболитов исследуемых бактерий. У двух изолятов обнаружены схожие вещества (табл. 1). Установлено, что в суспензии и экстрактах обоих изолятов *N. umidischolae* сапонины не обнаружены, что свидетельствует об их отсутствии или незначительном количестве.

Наличие флавоноидов установлено во всех исследуемых образцах изолятов, за исключением гексанового экстракта. Идентичный результат получен в реакции на определение гликозидов. Реакция на определение алкалоидов показала их присутствие во всех анализируемых пробах, кроме суспензии изолятов, в которых данная группа веществ представлена в очень малом количестве или полностью отсутствует. У изолята *N. umidischolae* № 18 алкалоиды обнаружены лишь в водно-спиртовом (20%:80%) и гексановом экстрактах. В гексановых экстрактах обнаружены только алкалоиды.

При проведении качественных реакций на обнаружение гликозидов изумрудное кольцо образовалось во всех водно-спиртовых экстрактах и суспензии, а также в метанольном экстракте штамма *N. umidischolae* №2, что говорит об их наличии.

Для изучения компонентного состава метаболитов изолятов *N. umidischolae* № 2 и *N. umidischolae* № 18 методом тонкослойной хроматографии было использовано 456 пластин марки “Сорбфил”. При проведении хроматографии время элюирования составило от 15 до 110 минут.

Пластины помещали в хроматографические камеры, подсушивали и облучали под ртутно-кварцевой лампой в Испытательной лаборатории филиала ФГБУ “Россельхозцентр” по Астраханской области.

Для каждой хроматографической зоны был подсчитан показатель R_f (табл. 2, 3).

В суспензии и экстрактах изолята *N. umidischolae* № 2 разделение показали 26 из 38 элюентов разной степени полярности. В суспензии изолята наилучшее разделение и качество хроматографических зон достигнуто с помощью элюирующих систем: бензол: метанол: уксусная кислота (1:1:1), уксусная кислота, пропанол:

этилацетат: вода (5:1:3), пропанол: уксусная кислота: вода (3:3:2).

В водно-спиртовых экстрактах разделение показали элюирующие системы – ацетон, бензол: метанол (1:1), бутанол, этилацетат: метанол: вода (1:1:1), бутанол: вода: этанол (4:2:1), бутанол: метанол (1:1), этанол: вода (2:8), хлороформ: метанол (1:1), ацетонитрил, ацетонитрил: вода (2:2), этанол:вода (7:3), хлороформ:метанол (95:5).

В гексановом экстракте разделение показал изопропиловый спирт с показателем $R_f = 0.7865$.

В метанольном экстракте разделение показали элюирующие системы: бензол: метанол (1:1), бутанол: уксусная кислота (1:1), бутанол: вода: этанол (4:2:1), этанол: вода (5:5), ацетонитрил: вода (2:2), изопропиловый спирт.

Наилучшими системами для разделения являются ацетон, бутанол: вода: этанол (4:2:1), бутанол: метанол (1:1), ацетонитрил: вода (2:2), которые показали разделение в четырех-пяти образцах из шести. Элюирующая система бутанол: вода: этанол (4:2:1) показала разделение в суспензии с показателем $R_f = 0.2816$, в водно-спиртовом экстракте 20%:80% с $R_f = 0.2561$, в водно-спиртовом экстракте 50%:50% с $R_f = 0.3256$, в водно-спиртовом экстракте 80%:20% с $R_f = 0.2439$, в метанольном экстракте с $R_f = 0.2250$.

Схожие данные обнаружены при идентификации зон на хроматограммах при исследовании изолята *N. umidischolae* № 18 (табл. 3).

В суспензии и экстрактах изолята *N. umidischolae* № 18 разделение показали 28 из 38 элюентов разной степени полярности.

Наилучшее разделение обнаружено в суспензии изолята *N. umidischolae* № 18 элюирующими системами: бензол: метанол: уксусная кислота (1:1:1); уксусная кислота; этанол: уксусная кислота (1:1); этанол: вода (4:1); этанол: вода (8:2).

Наилучшим элюентом для водно-спиртовых экстрактов изолятов оказался ацетон с показателями $R_f = 0.1000$, $R_f = 0.2125$, $R_f = 0.0889$, $R_f = 0.0344$; бутанол:метанол (1:1) с показателями $R_f = 0.7683$, $R_f = 0.5115$, $R_f = 0.5063$; ацетонитрил:вода (2:2) с показателями $R_f = 0.0714$, $R_f = 0.1236$, $R_f = 0.1279$.

Таблица 3. Идентификация хроматографических зон на хроматограммах *N. umidischolae* № 18

№ п/п	Элюент	Суспензия $R_f \pm 0.02$	Водно-спиртовой экстракт $R_f \pm 0.02$			Гексановый экстракт $R_f \pm 0.02$	Метанольный экстракт $R_f \pm 0.02$
			20%:80%	50%:50%	80%:20%		
1	Ацетон	0.1904	0.1000 0.2125	0.0889	0.0344	–	–
2	Бензол	–	–	–	–	–	–
3	Бензол: метанол (1:1)	0.0930	–	–	–	–	0.0697
4	Бензол: метанол: уксусная кислота (1:1:1)	0.0778 0.2222 0.3444	–	0.8667	–	–	–
5	Бутанол	0.6250	–	–	0.6746	–	–
6	Бутанол: уксусная кислота (1:1)	0.6556	–	0.7889 0.9222	–	0.9438	–
7	Бутанол: уксусная кислота: вода (1:1:1)	0.7222	–	0.8202	–	–	–
8	Гексан	–	–	–	–	–	–
9	Гексан: этилацетат (1:1)	–	–	–	–	–	–
10	Метанол	0.1097	–	0.0769	0.0555	–	–
11	Уксусная кислота	0.1195 0.1829 0.3049 0.8902	0.7528	–	–	–	–
12	Хлороформ	–	–	–	–	–	–
13	Хлороформ: уксусная кислота (9:1)	0.0795	–	0.0787	–	–	–
14	Этилацетат	–	–	–	–	–	–
15	Этанол: гексан: этилацетат (1:1:1)	–	0.1176	–	–	–	–
16	Этанол: уксусная кислота (1:1)	0.4137 0,1724	0.8807	0.9000	–	–	–
17	Этилацетат: метанол: вода (1:1:1)	0.1176	0.0833	–	0.1279	–	–
18	Этилацетат: тетрахлорэтан: вода (1:1:3)	0.7558	0.7558	–	–	–	–
19	Этилацетат: метанол (2:1)	–	–	–	–	–	–
20	Вода: лимонный натрий: лимонная кислота (2:1:5)	0.8556	–	–	–	–	–
21	Бутанол: вода: этанол (4:2:1)	0.2954	–	0.2584	0.3048	–	0.6790
22	Бутанол: метанол (1:1)	–	0.7683	0.5115	0.5063	–	–
23	Этанол: вода (4:1)	0.3158 0.6974	–	0.7622	–	–	–

Таблица 3. (Продолжение)

№ п/п	Элюент	Суспензия $R_f \pm 0.02$	Водно-спиртовой экстракт $R_f \pm 0.02$			Гексановый экстракт $R_f \pm 0.02$	Метанольный экстракт $R_f \pm 0.02$
			20%:80%	50%:50%	80%:20%		
23	Этанол: вода (4:1)	0.3158 0.6974	–	0.7622	–	–	–
24	Этанол: вода (2:8)	0.9111	–	–	0.9213	–	–
25	Этанол: вода (5:5)	0.9111	–	0.4444	–	–	0.8977
26	Этанол: вода (8:2)	0.2857 0.6571	–	0.8778	0.7073	–	0.7857
27	Метанол: бензол: хлороформ (4:2:1)	–	–	–	–	–	–
28	Хлороформ: Этилацетат (1:2)	–	–	–	–	–	–
29	Бензол: метанол (3:1)	–	–	–	–	–	–
30	Пропанол: этилацетат: вода (5:1:3)	0.3255	–	0.8764	–	–	–
31	Хлороформ: метанол (1:1)	0.1222	–	0.0667	–	–	–
32	Пропанол: уксусная кислота: вода (3:3:2)	0.7222	–	0.7865	–	–	–
33	Ацетонитрил	0.0795	0.0843	–	0.0224 0.1378	–	–
34	Ацетонитрил: вода (2:2)	0.0805	0.0714	0.1236	0.1279	–	0.8414
35	Изопропиловый спирт	0.3376	–	0.1282 0.9103	–	–	0.1093
36	Этанол: вода (7:3)	–	–	0.4444	–	–	–
37	Хлороформ: метанол (9:1)	–	–	–	–	–	–
38	Хлороформ: метанол (95:5)	0.1222	–	1.0667	–	–	–

В гексановом экстракте разделение показала система бутанол: уксусная кислота (1:1) с показателем $R_f = 0.9438$.

В метанольном экстракте разделение показали элюирующие системы:

(а) бензол: метанол (1:1); бутанол: вода: этанол (4:2:1);

(б) этанол: вода (5:5);

(в) этанол: вода (8:2);

(г) ацетонитрил: вода (2:2);

(д) изопропиловый спирт.

ТСХ пригодна для исследования летучих и нелетучих соединений и применяется для анализа витаминов, стероидов, лекарственных веществ, синтетических органических материалов, красок, эфирных масел, смол и пестицидов. Во многих случаях данный метод дает ключ к практическому решению запутанных проблем [25, 26]. Зная значения R_f и элюент, можно определить предполагаемое вещество, которое выявлено в результате ТСХ (табл. 4).

В водно-спиртовом экстракте (50%:50%) изолята выделены производные пиридина: γ -пиридинкарбоновая кислота, α -пиридинкарбоновая кислота с показателем $R_f = 0.0562$

Таблица 4. Определение группы веществ по значениям R_f и элюентам (по Крихнеру, 1981)

№ п/п	Элюент	Группы веществ	Наименование образца	
			<i>p. Nocardioopsis</i> № 2	<i>p. Nocardioopsis</i> № 18
1	Ацетон	Производные пиридина: γ-пиридинкарбоновая кислота, α-пиридинкарбоновая кислота	Водно-спиртовой экстракт (50%:50%) R_f 0.0562	–
2	Этанол: вода (7:3)	Пептиды: оксипролин	Водно-спиртовой экстракт (50%:50%) R_f 0.4444	Водно-спиртовой экстракт (50%:50%) R_f 0.4444
3	Хлороформ: метанол (95:5)	Антибиотики: нарбомицин	Суспензия R_f 0.1222	
		Антибиотики: форомацидин С	–	Водно-спиртовой экстракт (50%:50%) R_f 1.0667
		Антибиотики: тилозин	Водно-спиртовой экстракт (20%:80%) R_f 0.0795	–
4	Метанол	Антибиотики: эритромицин	Суспензия R_f 0.1666	–
5	Бензол: метанол (1:1)	Фенолы: протокатеховый альдегид	Водно-спиртовой экстракт (80%:20%) R_f 0.0602	Метанольный экстракт R_f 0.0697

Таблица 5. Органические кислоты водно-спиртовых экстрактов *N. umidischolae* № 2

Тривиальное название	Название по ИЮПАК	Содержание, г/л		
		20%:80%	80%:20%	50%:50%
Изолимонная кислота	1-Гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота	0.460	–	–
Уксусная кислота	Этановая кислота	51.448	14.392	0.337
Фумаровая кислота	<i>транс</i> -Бутендиовая кислота	0.001	0.002	0.001
Яблочная кислота	2-Гидроксипропановая кислота	–	0.029	–
Молочная кислота	2-Гидроксипропановая кислота	–	0.168	–
Лимонная кислота	2-Гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота	–	0.003	–

[25, 26]. С помощью элюирующей системы этанол:вода (7:3) в водно-спиртовом экстракте (50%:50%) выделен пептид – оксипролин с показателем $R_f = 0.4444$. С помощью системы хлороформ:метанол (95:5) в суспензии изолятов выделен антибиотик нарбомицин ($R_f = 0.1222$), в водно-спиртовом экстракте (20%:80%) изолята *p. Nocardioopsis* № 2 ($R_f = 0.0795$) идентифицирован антибиотик тилозин, в водно-спиртовом экстракте (50%:50%) изолята *p. Nocardioopsis* № 18 выделен антибиотик форомацидин С ($R_f = 1.066$). Антибиотик эритромицин определен

в суспензии изолята *p. Nocardioopsis* № 2 с помощью метанола, показатель $R_f = 0.1666$. С помощью элюирующей системы бензол:метанол (1:1) в водно-спиртовом и метанольном экстрактах определен фенол – протокатеховый альдегид.

Данные группы веществ обладают большой значимостью для растениеводства в области защиты растений от насекомых-вредителей и фитопатогенов различной этиологии.

Исследование компонентного состава метаболитов методом высокоэффективной жидкост-

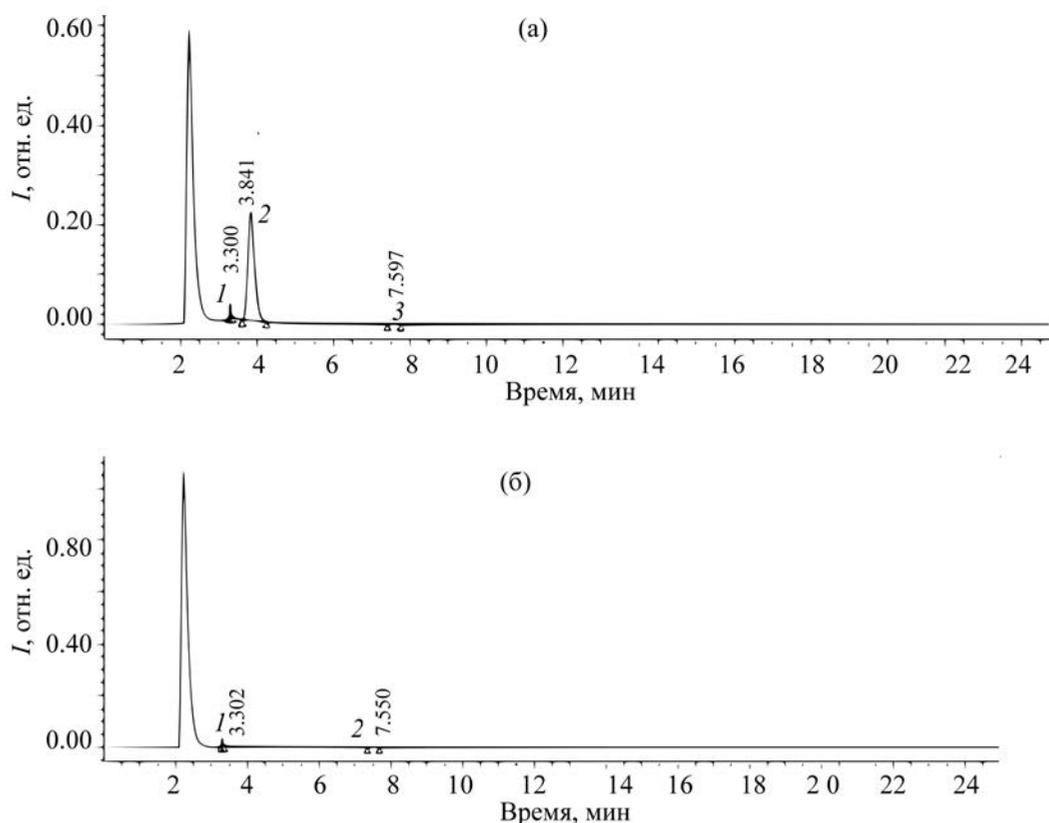


Рис. 1. ВЭЖХ водно-спиртовых экстрактов (20%:80%): (а) *N. umidischolae* № 2, (1) – изоцитрат, (2) – уксусная кислота, (3) – фумаровая кислота; (б) *N. umidischolae* № 18, (1) – изоцитрат, (2) – фумаровая кислота.

ной хроматографии штамма *N. umidischolae* № 2 показало наличие органических кислот: изолимонная, уксусная, фумаровая, яблочная, молочная, лимонная (табл. 5, рис. 1а, 2а, 3а). Органические кислоты, выявленные при хроматографии штамма *N. umidischolae* № 18 следующие: изолимонная, уксусная, фумаровая, молочная (табл. 5, рис. 1б, 2б, 3б).

При проведении высокоэффективной жидкостной хроматографии водно-спиртовых экстрактов штамма *N. umidischolae* № 2, из шести

органических кислот, выявленных в результате анализа, в наибольшем количестве обнаружена уксусная кислота: от 0.337 г/л до 51.448 г/л, которая была обнаружена в трех вариантах водно-спиртовых экстрактов. Уксусная кислота – органическое соединение, слабая, предельная одноосновная карбоновая кислота, которую применяют как реакционную среду для проведения окисления различных органических веществ.

Фумаровая кислота так же выявлена в трех концентрациях водно-спиртовых экстрактов с

Таблица 6. Органические кислоты водно-спиртовых экстрактов *N. umidischolae* № 18

Тривиальное название	Название по ИЮПАК	Содержание, г/л		
		20%:80%	80%:20%	50%:50%
Изолимонная кислота	1-Гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая кислота	0.449	–	–
Уксусная кислота	Этановая кислота	–	–	0.337
Фумаровая кислота	<i>транс</i> -Бутендиовая кислота	0.001	0.001	0.001
Молочная кислота	2-Гидроксипропановая кислота	–	0.184	–

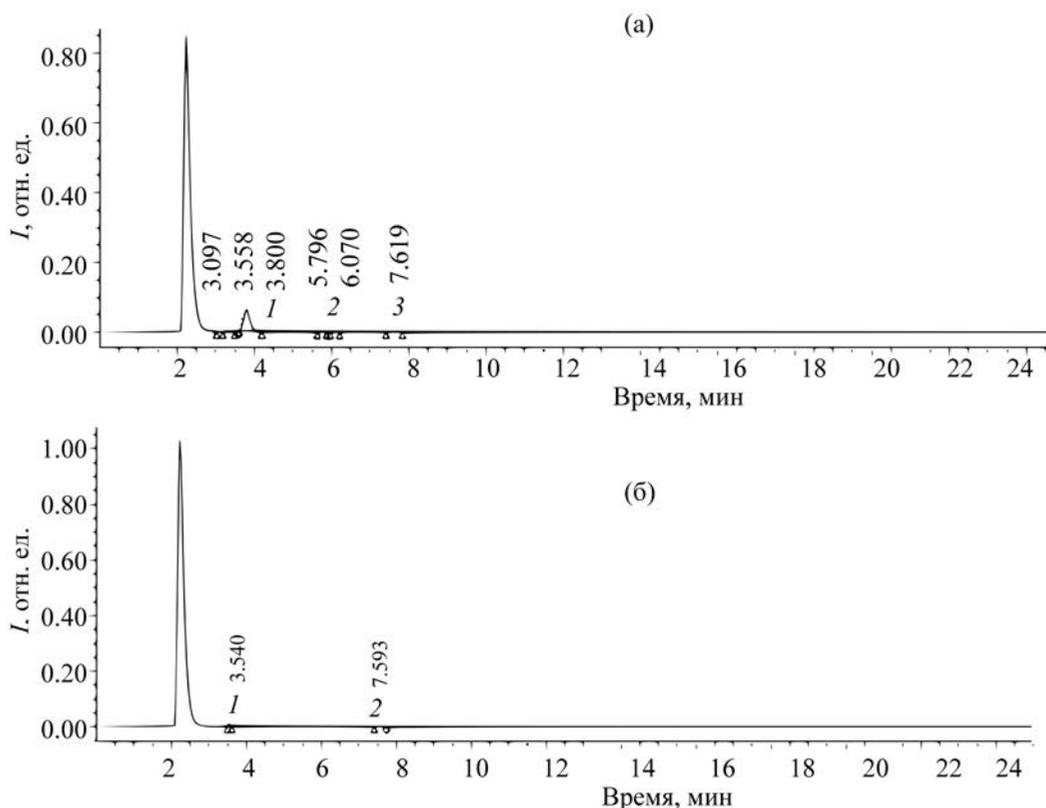


Рис. 2. ВЭЖХ водно-спиртовых экстрактов (80%:20%): (а) *Nocardioopsis umidischoiae* № 2, (1) – уксусная кислота, (2) – лимонная кислота, (3) – фумаровая кислота; (б) *Nocardioopsis umidischoiae* № 18, (1) – молочная кислота, (2) – фумаровая кислота.

содержанием от 0.001 г/л до 0.002 г/л. Изолимонная кислота была установлена в водно-спиртовом экстракте (20%:80%) и составила 0.460 г/л. Кроме того, жидкостная хроматография водно-спиртового экстракта (80%:20%) показала присутствие яблочной (0.029 г/л), молочной (0.168 г/л) и лимонной (0.003 г/л) кислот. Фумаровая кислота является транс-изомером и характеризуется бактерицидными и антисептическими свойствами.

В результате высокоэффективной жидкостной хроматографии изолята *N. umidischoiae* № 18 установлено наличие четырех органических кислот (табл. 6).

Наибольшее содержание изолимонной кислоты обнаружено в водно-спиртовом экстракте (20%:80%) – 0.449 г/л. Наименьшее содержание фумаровой кислоты (0.001 г/л) было зафиксировано во всех трех концентрациях водно-спиртового экстракта.

Уксусная кислота с содержанием 0.337 г/л обнаружена в водно-спиртовом экстракте (50%:50%), а молочная кислота в водно-спиртовом экстракте (80%:20%) и составила 0.184 г/л.

Высокоэффективная жидкостная хроматография водно-спиртовых экстрактов (20%:80%) показала наличие идентичных органических кислот в двух изолятах: изолимонная и фумаровая (рис. 1). Однако, помимо данных кислот исследование водно-спиртового экстракта штамма *N. umidischoiae* № 2 показало присутствие уксусной кислоты с достаточно большим содержанием (51.448 г/л). Изолимонная кислота – трикарбоновая кислота, является изомером лимонной кислоты и обладает высокой антиоксидантной активностью.

Исследование водно-спиртовых экстрактов (80%:20%) показало наличие одинаковых органических кислот в двух штаммах: фумаровая и молочная (рис. 2). Молочная кислота (лактат) – это вещество из карбоновой группы,

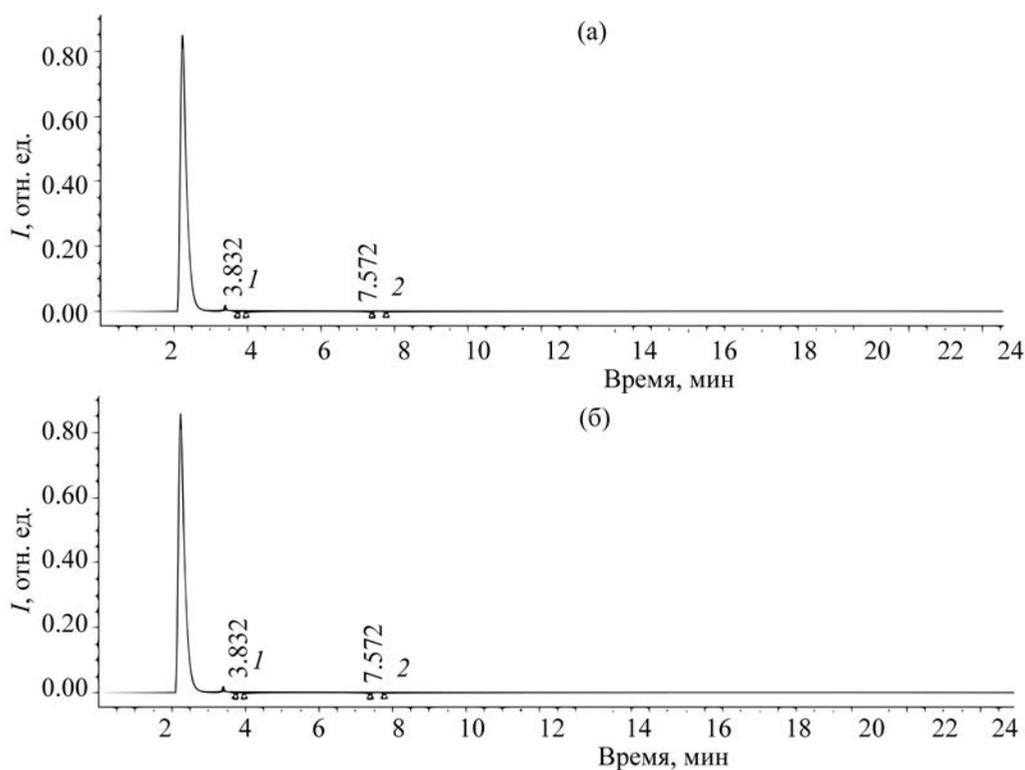


Рис. 3. ВЭЖХ водно-спиртовых экстрактов (50%:50%): (а) *N. umidischolae* № 2, (1) – уксусная кислота, (2) – фумаровая кислота; (б) *N. umidischolae* № 18, (1) – уксусная кислота, (2) – фумаровая кислота.

принадлежит к альфа-гидрокси кислотам и обладает антибактериальными свойствами. Следует отметить, что высокоэффективная жидкостная хроматография водно-спиртового экстракта штамма *N. umidischolae* № 2, помимо вышеуказанных кислот, выявила присутствие еще трех: уксусная (14.392 г/л), яблочная (0.029 г/л), лимонная (0.003 г/л). Лимонная кислота – трёхосновная карбоновая кислота, являющаяся синтетическим и натуральным антиоксидантом, а также антиокислителем. Яблочная кислота – двухосновное оксикарбоновое соединение, принадлежащее к классу фруктовых кислот, проявляет мощные антиоксидантные и бактерицидные свойства.

На рис. 3 представлены результаты жидкостной хроматографии водно-спиртового экстракта (50%:50%), которые свидетельствуют о получении идентичных результатов при исследовании двух штаммов. Установлено наличие уксусной (0.337 г/л) и фумаровой (0.001 г/л) кислот.

ВЫВОДЫ

Как показали исследования, изучение компонентного состава метаболитов исследуемых штаммов методом тонкослойной хроматографии в 38 элюирующих системах и проведение качественных реакций подтвердило наличие широкого спектра веществ с различными показателями R_f в суспензии, а также в экстрактах: этанольном в трех концентрациях (20%:80%, 50%:50%, 80%:20%), метанольном и гексановом.

В составе метаболитов изолятов *N. umidischolae* № 2 и *N. umidischolae* № 18 обнаружены гликозиды, алколоиды и флавоноиды.

Анализ результатов ТСХ показал, что в суспензии и экстрактах культуральной жидкости исследуемых изолятов установлены следующие группы веществ: производные пиридина – γ -пиридинкарбоновая кислота, α -пиридинкарбоновая кислота; фенолы – протокатеховый альдегид, обладающий антиоксидантными

свойствами; антибиотики – тилозин, обладающий антибактериальными свойствами, эритромицин, форомацидин С, нарбомицин, обладающий бактерицидными и бактериостатическими свойствами; пептиды – оксипролин. Данные группы веществ обладают большой значимостью для растениеводства в области защиты растений от насекомых-вредителей и фитопатогенов различной этиологии.

Исследование компонентного состава метаболитов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии бактерий *N. umidischolae* № 2 показало наличие изолимонной, уксусной, фумаровой, яблочной, молочной, лимонной кислот. В составе метаболитов культуры *N. umidischolae* № 18 присутствовали изолимонная, уксусная, фумаровая, молочная кислоты. Компонентный состав метаболитов изучаемых штаммов, зафиксированный в результате проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии, представлен органическими кислотами, имеющими широкое применение в биотехнологическом производстве.

Таким образом, изоляты № 2 и № 18, представленные видом *N. umidischolae*, исследованные методами качественных реакций, тонкослойной и высокоэффективной жидкостной хроматографии, обладают богатейшим источником разнообразных по химическому строению и спектру действия биологически активных веществ и могут являться перспективными элементами агробιοтехнологии в качестве основы биопрепаратов, направленных на контроль широкого спектра насекомых – вредителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анисимова, О.С., *Материалы конф. – школы молодых ученых и аспирантов Северо-Западного научно-методического центра РАСХН “Формирование конкурентоспособности молодых ученых”*, 2005, с. 35.
2. Бойкова, И.В., *Материалы международной конференции “Эколого-генетические основы современных агротехнологий”*, 3 (89), 2016, с. 30.
3. Григорян, Л.Н., Батаева, Ю.В., *Всероссийский симпозиум с международным участием “Современные проблемы физиологии, экологии и биотехнологии ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ Т. 29 № 1 2020*
4. Григорян, Л.Н., *Афицидная активность штаммов стрептомицетов *Streptomyces loidensis* П-56, *S. herbaricolor* S-100, *S. candidus* 952 в отношении *Mycos persicae* SULZ. и *Megoura viciae* BUCKTON. – переносчиков вирусной инфекции*, Новосибирск: По страницам диссертаций 2013 года, ЦРНС, 2013, с. 6.
5. Илич, С.Б., Константинович, С.С., Тодорович, З.Б., Лазич, М.Л., Велькович, В.Б., Иокович, Н., Радованович, Б.Ц., *Микробиология*, Москва, 2007, Т. 76, № 4, с. 480.
6. Орлова, Т.И., Булгакова, В.Г., Полин, А.Н., *Антибиот. химиотер.*, Москва: МГУ, 2015, Т. 7(60), с. 47.
7. Alvarez-Alvarez, R., Botas, A., Albillos, S.M., Rumbero, A., Martin, J.F., Liras, P., *Microb. Cell Fact*, 2015, p. 145.
8. Baltz, R.H., *Pharmacol*, 2008, vol. 8, p. 557.
9. Bentley, S.D., Chater, K.F., Cerdeno-Tarraga, A.M., Challis, G.L., Thomson, N.R., James, K.D., *Nature*, 2002, № 417, p. 141.
10. Geertjevan, K.P., *Adv. Appl. Microbiol.*, 2014, vol. 89, p. 217.
11. Houssam, M.A., *J. Saudi Chem. Soc.*, 2015, vol. 19, no. 1, 2015, p. 12.
12. Ma, J., Lei, H., Chen, X., Bi, X., Jiang, Y., Han, L., Huang, X., *J Antibiot*, Tokyo, 70(10), 2017, p. 991.
13. Ohnishi, Y., Ishikawa, J., Hara, H., Suzuki, H., Ikenoya, M., Ikeda, H., et al., *J. Bacteriol*, 2008, № 190, p. 4050.
14. Pathalam, G.R., Host, A.D., Appadura, D.R., Munusamy, R.G., Michael G.P., Savarimuthu I., Naif, A.A., *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.*, 2017, vol. 6, no. 2, p. 209.
15. Panchanathan, M., Jayachandran V., Kannan, S., Se-Kwon K., *Microbiol. Res.*, 2014, vol. 169, no. 4, p. 262.
16. Pathalam, G., Appadurai, D.R., Rajendran, H.A., Munusamy, R.G., Michael, G.P., Naif, A.A., Savarimuthu, I., *Alexandria J. Med.*, 2017, vol. 53, no. 2, p. 101.
17. Usama, R.A., Tanja G., Srikanth B., Mohamed S.K., Ronald J.Q., Ute H., *Biotechnol. Adv.*, 2015, vol. 33, no. 6, part 1, p. 798.
18. Rajan, B.M., Kannabiran, K., *Int. J. Mol. Cell. Med*, 2014, № 3, p. 130.
19. Romero-Rodriguez, A., Ruiz-Villafan, B., Tierrafría, V.H., Rodriguez-Sanoja, R., Sanchez, S., *Appl. Biochem. Biotechnol*, 2016, № 180, p. 1152.

20. Duraipandiyan, V., Ignacimuthu, S., *The Kaohsiung J. Med. Sci.*, 2014, vol. 30, no. 9, p. 435.
21. Taechowisan, T., Lu C., Shen, Y., Lumyon S., *Secondary Metabolites in Soil Ecology*, 2005, vol. 6, p. 29.
22. Taechowisan, T., Lu, C., Shen, Y., Lumyong, S., *Science*, 2011, p. 179.
23. Tanaka, Y., Kasahara, K., Hirose, Y., Murakami, K., Kugimiya, R., Ochi K., *J. Bacteriol*, 2013, № 195, p. 2959.
24. Астафьева, О.В., Баймухамбетова, А.С., *Практические занятия блока “Технология получения биологических активных веществ” дисциплины “Технология белка и БАВ”*, Астрахань: Астраханский государственный университет, 2015, 51 С.
25. Крихнер, Ю., в кн.: *Тонкослойная хроматография* (перевод с англ. Соколов Д.Н., Яновский М.И., Под ред. Березкина В.Г.). Москва: Мир, Т. 1, 1981, 308 с.
26. Крихнер, Ю., в кн.: *Тонкослойная хроматография* (перевод с англ. Кошевник А.Ю., Под ред. Березкина В.Г.). Москва: Мир, Т. 2, 1981, 261 с.



Экологическая химия 2020, 29(1); 16–20.

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГЕКСАН-2-ОНА, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КЛЕТКАМИ *Petroselinum crispum*

А. Р. Чанышева*, Н. В. Привалов, В. В. Зорин

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»
ул. Космонавтов 1, Уфа, 450062 Россия
*e-mail: aliyach@mail.ru

Поступило в редакцию 28 ноября 2019 г.

Предложен метод синтеза (2*S*)-(+)-гексан-2-ола – предшественника ряда лекарственных препаратов путем энантиоселективного биокаталитического восстановления прохирального гексан-2-она, катализируемого клетками *P. crispum*.

Найдены условия, позволяющие получать (2*S*)-(+)-гексан-2-ол при биовосстановлении гексан-2-она в течение 48 ч в присутствии эффективного биокатализатора на основе *P. crispum* и изопропанола (3%) с выходом 98% и оптической чистотой 99% *ee* или в присутствии этанола (2%) – с выходом 85% и оптической чистотой 90 % *ee*.

Установлено, что дальнейшая биотрансформация (144 ч) гексан-2-она в присутствии изопропанола и этанола приводит к существенному снижению выхода и оптической чистоты (2*S*)-(+)-гексан-2-ола, а также к увеличению концентрации исходного кетона. В случае использования 1% изопропанола, 3 и 4% этанола в реакционной смеси присутствует только исходный гексан-2-он.

Ключевые слова: биовосстановление, энантиоселективный биокатализ, гексан-2-он, (2*S*)-(+)-гексан-2-ол

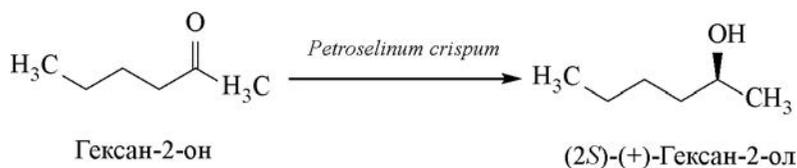
ВВЕДЕНИЕ

(2*S*)-(+)-Гексан-2-ол является предшественником в синтезе ряда лекарственных препаратов, обладающих противоастматическим, противомикробным, противоопухолевым, противовоспалительным и противоаллергенным действием. Производные (2*S*)-(+)-гексан-2-ола применяются для получения некоторых из ключевых промежуточных продуктов в общем синтезе антивирусного гликолипидного цикло-вирацина В₁, а также для синтеза препарата против болезни Паркинсона [1, 2].

Использование методов биотрансформации с участием доступных, экологически безопасных клеточных биокатализаторов, позволяющих осуществлять энантиоселективные превращения, является эффективным подходом к синтезу практически важных энантиомерно чистых вторичных спиртов [3–17].

Ранее с целью создания удобного метода получения (2*S*)-(+)-гексан-2-ола нами [18] был использован биокатализатор на основе культуры *D. carota*, а также найдены условия, позволяющие в течение 144 ч получать (2*S*)-(+)-гексан-2-ол

Схема 1.



с выходом 97% и энантиоселективностью 99.3% *ee* (схема 1).

В данном исследовании нами была изучена возможность использования этого подхода для синтеза оптически чистого (2S)-(+)-гексан-2-ола из соответствующего гексан-2-она с участием биокатализатора *P. crispum*, который также, как и биокатализатор на основе клеток *D. carota*, обладает достаточно высокой редуктазной активностью.

Установлено, что восстановление гексан-2-она с участием биокатализатора *P. crispum* в воде при комнатной температуре уже в течение 48 часов приводит к образованию (2S)-(+)-гексан-2-ола с высоким выходом 97%, однако с низкой оптической чистотой 40% *ee*.

С целью повышения эффективности синтеза (2S)-(+)-гексан-2-ола с помощью биокатализатора *P. crispum* была исследована трансформация гексан-2-она в реакционной среде, содержащей экзогенные восстановители кофермента NAD⁺ (изопропанол, этанол) в различных концентрациях.

Установлено, что при внесении в реакционную среду 1–4% изопропанола в качестве экзогенного восстановителя в течение 48 ч образуется (2S)-(+)-гексан-2-ол с выходом 66–98% (3–99% *ee*). При добавлении в реакционную смесь 3% изопропанола выход и оптическая чистота (2S)-(+)-гексан-2-ола достигают 98 и 99% *ee*, соответственно (табл. 1).

В случае использования этанола (1–4%) в качестве экзогенного восстановителя в течение 48 ч образуется (2S)-(+)-гексан-2-ол с выходом 82–89% (52–99% *ee*). При использовании этанола (4%) в течение 48 ч образуется (2S)-(+)-гексан-2-ол с выходом 84% и оптической чистотой 99% *ee* (табл. 2). Сопоставление результатов с данными, полученными при проведении трансформации в отсутствие экзогенных восстановителей,

показывает, что при добавлении этанола (4%) существенно повышается энантиоселективность реакции, однако снижается выход целевого продукта.

При дальнейшей биотрансформации (144 ч) в присутствии изопропанола и этанола выход и оптическая чистота (2S)-(+)-гексан-2-ола снижаются и составляют 45–54% (1–50% *ee*) и 14–33% (12–70% *ee*), соответственно. При этом возрастает концентрация исходного кетона. А в случае использования 1% изопропанола, а также 3% и 4% этанола в реакционной смеси присутствует только исходный гексан-2-он (табл. 1, 2).

Увеличение содержания изопропанола или этанола в реакционной смеси до 5–30% приводит к существенному снижению выхода (2S)-(+)-гексан-2-ола, что вероятно вызвано ингибированием оксидоредуктазы.

За ходом протекания реакций следили хроматографически, используя заведомо синтезированные образцы рацемического гексан-2-ола с применением энантиоселективной колонки AstecChiralDexb-PM (30м×0.25мм×0.12мкм), на которой время удерживания (2R)-(-)-гексан-2-ола меньше, чем (2S)-(+)-гексан-2-ола.

Строение (2S)-(+)-гексан-2-ола подтверждали с помощью методов ЯМР ¹H и C¹³-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и поляриметрии.

Таким образом, найдены условия, позволяющие получать (2S)-(+)-гексан-2-ол путем биокаталитического восстановления гексан-2-она в течение 48 часов в присутствии эффективного биокатализатора на основе *P. crispum* и изопропанола (3%), с выходом 98% и оптической чистотой 99% *ee* или в присутствии этанола (2%) – с выходом 85% и оптической чистотой 90% *ee*.

Таблица 1. Зависимость выхода и оптической чистоты (2*S*)-(+)-гексан-2-ола от концентрации изопропанола при биовосстановлении гексан-2-она^а

Концентрация изопропанола, %	Время, ч							
	24		48		72		144	
	Выход, %	Оптическая чистота, ‰						
0	24	23	97	40	93	40	92	50
1	20	47	89	3	60	51	0	0
2	23	24	84	99	85	12	54	1
3	42	11	98	99	31	0	50	0
4	0	0	66	39	69	0	45	0

^а $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л, катализатор – *P. crispum*.

Таблица 2. Зависимость выхода и оптической чистоты (2*S*)-(+)-гексан-2-ола от концентрации этанола при биовосстановлении гексан-2-она^а

Концентрация этанола, %	Время, ч							
	24		48		72		144	
	Выход, %	Оптическая чистота, ‰						
0	24	23	97	40	93	46	92	50
1	48	47	82	87	33	52	14	12
2	31	0	85	90	34	86	33	70
3	74	0	89	52	45	50	0	0
4	88	29	84	99	57	34	0	0

^а $T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$, растворитель – вода, концентрация субстрата 1.4 г/л, катализатор – *P. crispum*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре Bruker AM-300 и AMX-300 (рабочая частота для записи ЯМР ^1H – 300 МГц, для ЯМР ^{13}C – 75 МГц), в качестве внутреннего стандарта использовали для ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C – ТМС. Спектры ЯМР ^{13}C записаны в режиме полного подавления по протонам в режиме JMOD.

Масс-спектральный анализ проводили на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33–500 Да) с использованием капиллярной колонки HP-1MS (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), температура испарителя 280°C, температура ионизационной камеры 200°C. Анализ проводили в режиме программирования

температуры от 100 до 280°C со скоростью 20°C/мин, газ-носитель – гелий (объем потока – 1.1 мл/мин).

Поляриметрический анализ осуществляли на автоматическом поляриметре “Optical Activity Limited” модели АА-55 с галогеновой лампой (стандартная длина волны 589 нм) в хлороформе.

Хроматографический анализ проводили на аппаратно-программном комплексе на базе газового хроматографа “Хроматэк-кристалл-5000.2” с пламенно-ионизационным детектором. Использовали энантиоселективную колонку Astec Chiraldexb-PM (30 м × 0.25 мм × 0.12 мкм).

Получение (2S)-гексан-2-ола. (S)-гексан-2-он (0.1 г) добавляли в суспензию биокатализатора *P. crispum* (15 г) в 70 мл воды. Реакционную смесь помещали в орбитальный шейкер (150 оборотов в минуту) и перемешивали при комнатной температуре. По завершении реакции суспензию фильтровали, биомассу промывали три раза водой. Фильтраты экстрагировали диэтиловым эфиром (3×125 мл). Эфирные вытяжки сушили Na₂SO₄ и отгоняли на роторно-пленочном испарителе.

(2S)-(+)-Гексан-2-ол. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 0.87 т (3H, CH₃), 1.1 д (3H, CH₃), 1.26–1.65 м (6H, CH₂), 3.68–3.78 м (1H, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.9 (C, CH₃), 22.9 (C, CH₂), 23.3 (C, CH₃), 28.3 (C, CH₂), 39.2 (C, CH₂), 67.5 (C, CH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 101 (0.4), 87(4), 69(14), 56(4), 55(4), 45 (100), 44(38), 43(18), 42(4), 41(15), 39(5).

Синтез рацемического (R),(S)-гексан-2-ола осуществляли по известной методике [19].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта главы Республики Башкортостан молодым исследователем в 2020 году.

ЛИТЕРАТУРА

- Alifimoff, James K.; Firestone, Leonard L.; Miller, Keith W., *Anesthesiology*, 1987, 66, no. 1, p. 55.
- Manini, P., Andreoli, R., Mutti, A., Bergamaschi, E., Franchini I., *Toxicology Lett.*, 1999, 108. nos. 2–3, p. 225.
- Suga, T., Hirata, T., Lee, Y.S., *Chem. Lett.*, 1982, p. 1595.
- Ishihara, K., Hamada, H., Hirata T., Nakajima N., *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2003, vol. 23, p. 145.
- Pawlowicz, P., Siewinski, A., *Phytochem.*, 1987, vol. 26, p. 1001.
- Patel, R., McNamee, C.G., Banerjee, A., Howell, J.M., Robison, R.S., Szarka, L.J., *Enzym. Microbial. Technol.*, 1992, vol. 14, p. 731.
- Medson, C., Smallridge, A.J., Trehwella, M.A., *Tetrahedron: Asymmetry*, 1997, vol. 8, p. 1049.
- Hamada, H., Miura, T., Kumobayashi, H., Matsuda, T., Harada, T., Nakamura, K., *Biotechnol. Lett.*, 2001, vol. 23, p. 1603.
- Ishihara, K., Yamaguchi, H., Hamada, H., Nakajima, N., Nakamura, K., *J. Mol. Catal. B.*, 2000, vol. 10, p. 429.
- Majewska, E., Mironowicz, A., *Tetrahedron Lett.*, 2013, vol. 54, no. 47, p. 6331.
- Villa, R., Molinari, F., *J. Nat. Prod.*, 2008, vol. 71, p. 693.
- Чанышева, А.Р., Воробьева, Е.Н., Зорин, В.В., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 6, с. 296.
- Matsuda, T., Harada, T., Nakajima, Y., Itoh, T., Nakamura, K., *J. Org. Chem.*, 2000, vol. 65, p. 157.
- Петухова, Н.И., Коньшина, И.И., Спивак, А.Ю., Одинокоев, В.Н., Зорин, В.В., *Прикл. биохим. микробиол.*, 2017, Т. 82. № 2. с. 188. doi 10.1134/S0003683817020144
- Gašo-Sokač, D., Nujić, M., Bušić, V., Habuda-Stanić, M., *Croat. J. Food Sci. Technol.*, 2014, vol. 6, no. 1, p. 51.
- Шейко, Е.А., Медникова, Е.Е., Воробьева, Т.Е., Чанышева, А.Р., *Башкир. хим. ж.*, 2018, Т. 25, № 1, с. 55.
- Chanysheva, A.R., Vorobyova, T.E., Zorin, V.V., *Tetrahedron*, 2019, vol. 75, p. 130494.
- Чанышева, А.Р., Воробьева, Т.Е., Шейко, Е.А., Зорин, В.В., *Башкир. хим. ж.*, 2018, Т. 25, № 2, с. 41.
- Чанышева, А.Р., Юнусова, Г.В., Воробьева, Т.Е., Зорин, В.В., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 1, с. 6.
- Чанышева, А.Р., Шейко, Е.А., Юсупова, Ю.К., Зорин, В.В., *Башкир. хим. ж.*, 2019, Т. 26, № 2, с. 44.
- Чанышева, А.Р., Шейко, Е.А., Зорин, В.В., *Экологическая химия*, 2018, Т. 27, № 4, сс. 229–232. DOI: 10.1134/S1070363218130170.
- Агрономов, А.Е., *Лабораторные работы в органическом практикуме*, Москва: Химия, 1974, 376 С.

Enantioselective Biocatalytic Reduction of Hexan-2-one Catalyzed by *Petroselinum crispum* Cells

A. R. Chanysheva*, N. V. Privalov, and V. V. Zorin

Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov str. 1, Ufa, Russia, 450062

*e-mail: aliyach@mail.ru

Abstract—We have proposed a method for the synthesis of (2*S*)-(+)-hexan-2-ol, the precursor of a number of drugs, based on enantioselective biocatalytic reduction of prochiral hexan-2-one catalyzed by *P. crispum* cells. We have found conditions allowing to obtain (2*S*)-(+)-hexan-2-ol in reaction of bioreduction of hexan-2-one for 48 h in the presence of an efficient biocatalyst *P. crispum* and isopropanol (3%) with a yield of 98% and optical a purity of 99% *ee*, or in the presence of ethanol (2%) – with a yield of 85% and an optical purity of 90% *ee*.

Further biotransformation (144 h) of hexan-2-one in the presence of isopropanol and ethanol leads to a significant decrease in the yield and optical purity of (2*S*)-(+)-hexan-2-ol, as well as to an increase of the concentration of the initial ketone. In the case of using 1% isopropanol, 3 and 4% ethanol, only the starting hexan-2-one is present in the reaction mixture.

Keywords: bioreduction, enantioselective biocatalysis, hexan-2-one, (2*S*)-(+)-hexan-2-ol



Экологическая химия 2020, 29(1); 21–27.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ БЕНТОНИТОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГИДРОКСИДОМ ЦИНКА

А. Т. Исаханова*, А. М. Хасбулатов

*Дагестанский государственный университет,
ул. М. Гаджиева 43а, Махачкала, 367001 Россия
e-mail: a.isahanova@yandex.ru

Поступило в редакцию 18 июля 2019 г.

Получен бентонит, модифицированный гидроксидом цинка. Определены его текстурные характеристики. Изучена степень извлечения ионов меди, цинка и кадмия из одинарных, двойных и тройных систем с помощью модифицированного бентонита. Показана возможность удаления ионов меди, цинка и кадмия из двойных и тройных систем.

Ключевые слова: модифицированный бентонит, медь, цинк и кадмий, сорбция, сточные воды

ВВЕДЕНИЕ

Для удаления тяжелых металлов из водных растворов используют различные технологические способы, которые включают химическое осаждение, ионный обмен, мембранную фильтрацию, электроосаждение и флотацию [1]. Некоторые из этих методов имеют недостатки и находят ограниченное применение. Например, осаждение приводит к образованию большого количества осадка в растворах [2], мембранная фильтрация, ионный обмен, электроосаждение и фильтрация являются дорогостоящими [3]. Среди наиболее эффективных способов удаления тяжелых металлов из сточных вод с низкими затратами можно отметить адсорбцию [4, 5]. В качестве адсорбентов используют различные твердые материалы. Активированный уголь считается наиболее эффективным

адсорбентом из-за его большой пористости и большой площади поверхности [6]. Тем не менее, использование активированного угля в качестве адсорбционного материала для очистки сточных вод отходов в развивающихся странах является сложной технологией. В связи с этим, в литературе предпринимаются попытки замены активированного угля другими адсорбентами, которые обладают высокой сорбционной способностью при низких затратах. Множество работ посвящено использованию природных материалов для удаления тяжелых металлов из сточных вод.

Бентонит, природный глинистый минерал, становится заменой дорогостоящим адсорбционным материалам из-за его доступности, относительно низкой стоимости и высокой адсорбционной способности по отношению к различным ионам тяжелых металлов. Химически

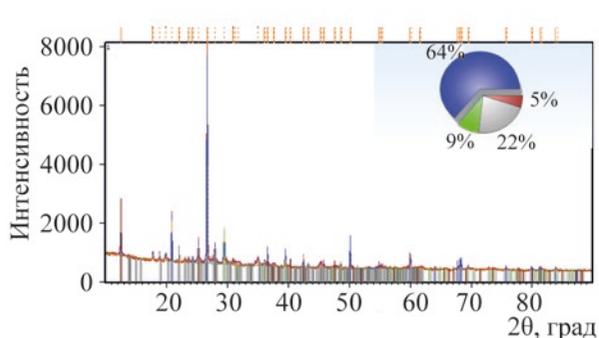


Рис. 1. Дифрактограмма и диаграмма фазового состава бентонитовой глины Левашинского района.

модифицированные поверхности бентонита широко изучены и играют очень важную роль в использовании за счет происходящих на них ионообменных реакций и высокого объема пор [7, 8]. В работе [9] использован природный бентонит для удаления Cr^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cd^{2+} из сточных вод гальванических производств. В другой работе бентонитовая глина была модифицирована бинарной смесью гетита и гуминовой кислоты для удаления $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ из водных растворов. Предварительная модификация бентонитовой глины гетитом и гуминовой кислотой привела к увеличению емкости обмена катионов бинарной смесью гетита и гуминовых кислот [10].

Бентониты диспергируются в коллоидные частицы и обеспечивают большие площади поверхности на единицу веса глины, которые действуют как среда, в которой содержатся ионы тяжелых металлов. Натриевый бентонит обладает отличной водопоглощающей способностью [11, 12].

Республика Дагестан обладает большими запасами бентонита, но вместе с тем имеет серьезные проблемы с загрязнением водных ресурсов, в результате чего возникает необходимость утилизации сточных вод. В данной работе исследован процесс очистки сточных вод гальванических производств бентонитом модифицированным гидроксидом цинка от ионов меди, цинка и кадмия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для характеристики полученного образца модифицированного бентонита был использован

метод рентгенофазового анализа, который осуществлялся на дифрактометре Empyrean series 2 фирмы PANalytical. Для определения структурных характеристик бентонита использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе СОРБОМЕТР-М.

Модификацию бентонита проводили следующим образом: 30г бентонита заливали 250 мл раствора ZnCl_2 ($C_{\text{Zn}^{2+}} = 7.5$ г/л), перемешивали на магнитной мешалке и добавляли 2 мл раствора NaOH до $\text{pH} = 8$. Перемешивание продолжалось в течение 2 ч. После отстаивания осадок промывали дистиллированной водой и после фильтрования высушивали на воздухе, а далее в сушильном шкафу при температуре 105°C и измельчали.

Величину степени сорбции оценивали по уменьшению содержания катионов в объеме раствора до и после сорбции методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки Contra 700 (Analytik Jena, Германия) и фотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD 210 (Analytik Jena, Германия).

Сорбционные свойства полученного бентонита определяли в статических условиях, брали измельченный бентонит массой 1 г и помещали в стакан емкостью на 100 мл, вносили по 20 мл исследуемых растворов: сульфатов меди, цинка и нитрата кадмия с концентрацией 1 мг/мл. После выдержки бентонита, в течение определенного времени, раствор отделяли от осадка фильтрованием, и измеряли остаточную концентрацию катионов. Контроль за содержанием ионов металла в фильтрате проводился атомно- абсорбционным или фотометрическим методами.

Степень очистки рассчитываем по формуле:

$$A = (C_0 - C_k) \times 100 / C_0,$$

где C_0 – начальная концентрация Me ; C_k – конечная концентрация Me в фильтрате; A – степень очистки, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объекта исследования использовали природный бентонит Левашинского происхождения Республики Дагестан. Он представляет собой твердую массу светло-серого цвета. В экспериментах применяли фракцию размером 1–2 мм.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа бентонита

Название или происхождение глины	Кварц SiO ₂ , %	Альбит Na ₃ [AlSi ₃ O ₈], %	Кальцит CaCO ₃ , %	Бернессит (Na _{0,3} Ca _{0,1} K _{0,1})(Mn ⁴⁺ ,Mn ³⁺) ₂ O ₄ ·1.5H ₂ O, %
Бентонитовая глина Левашинского района	64.0	22.0	9.0	5.0

Минералогический состав бентонита определен рентгенофазовым анализом. Для идентификации пиков на рентгенограмме была использована база данных ICDD PDF4. Полученные данные приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что в состав бентонитовой глины входят минералы кварц, альбит, кальцит, а также – и бернессит.

Благодаря природному происхождению, поверхность бентонита насыщена различными примесями, присутствие которых оказывает значительное влияние на его адсорбционную способность и придает ему определенную специфичность. С целью улучшения качества и повышения адсорбционных и текстурных показателей была проведена модификация бентонита гидроксидом цинка.

Методом БЭТ изучены некоторые характеристики нативного и модифицированного бентонита. Данные приведены в табл. 2.

Исходя из полученных данных табл. 2 видно, что у модифицированного бентонита поверхность больше, чем у нативного. И следует ожидать, что сорбционные свойства модифицированного

должна быть выше, чем у немодифицированного бентонита.

Сравнение сорбционных свойств проводилось на модельных медьсодержащих растворах. Фотометрическим методом ($\lambda = 600$ нм) контролировалось уменьшение окраски медьсодержащего раствора до и после обработки сорбентами. Уменьшение интенсивности окраски медьсодержащего раствора можно связать с сорбцией его на сорбенте.

Результаты фотометрического определения меди после обработки растворов модифицированным и не модифицированным бентонитом по изменению окраски раствора сульфата меди приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2 а, б оптическая плотность раствора меди уменьшается, соответственно степень очистки раствора возрастает при модификации. Ионы меди извлекаются лучше и степень очистки выше на 39.38% для модифицированного бентонита. Далее работа проводилась только с модифицированным бентонитом.

Адсорбционная способность также можно оценивать, сравнивая значения исходной

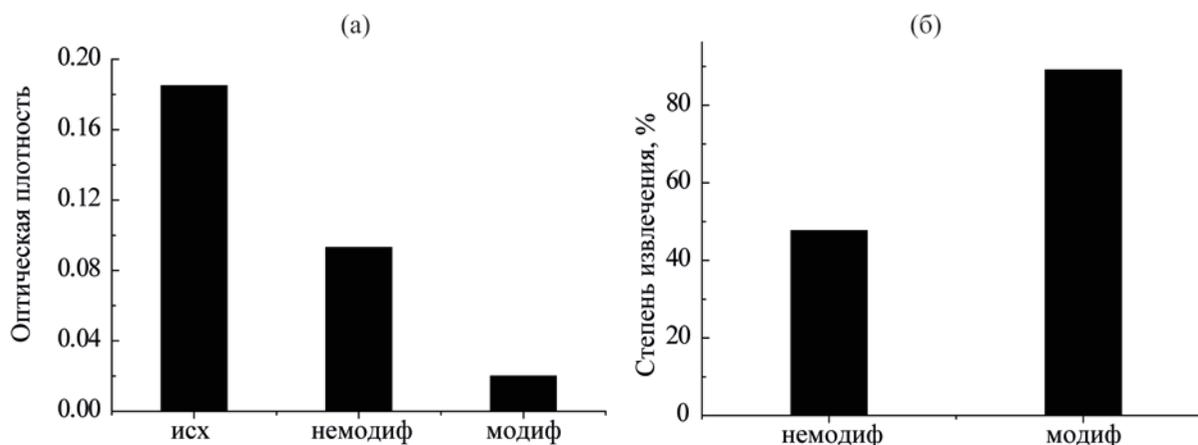


Рис. 2. Влияние модификации на адсорбционные свойства бентонитовой глины ($\lambda = 600$ нм, $l = 1$ см, $m_{\text{глины}} = 1.0$ г, $C_{\text{Cu}} = 1$ г/л, $V = 20$ мл).

Таблица 2. Текстуальные характеристики модифицированного и немодифицированного бентонита

№	Текстуальные характеристики модифицированного бентонита	Значение	Текстуальные характеристики нативного бентонита	Значение
1	Удельная поверхность, м ² /г	15.5	Удельная поверхность, м ² /г	10.4
2	Удельный объем монослоя, НТД/г	3.56	Удельный объем монослоя, НТД/г	2.39
3	Константа БЭТ	33	Константа БЭТ	23.83

концентрации катиона в растворе с остаточной концентрацией иона металла в растворе после контакта с адсорбентом.

Изучено выделение ионов цинка модифицированным бентонитом из водных растворов. Сорбцию ионов цинка проводили при постоянной температуре (20°C) в статических условиях в течение 120 мин. Концентрация цинка контролировалась атомно-адсорбционным методом.

Извлечение цинка зависит от массы модифицированного бентонита. Данные по извлечению цинка от массы бентонита приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что степень очистки от ионов цинка с увеличением навески сорбента повышается, и при навеске 1 г степень извлечения цинка составляет немного выше, чем для ионов меди и равна 89.25%.

Модифицированным бентонитом в течение двух часов был обработан раствор содержащий кадмий. Концентрация кадмия до и после

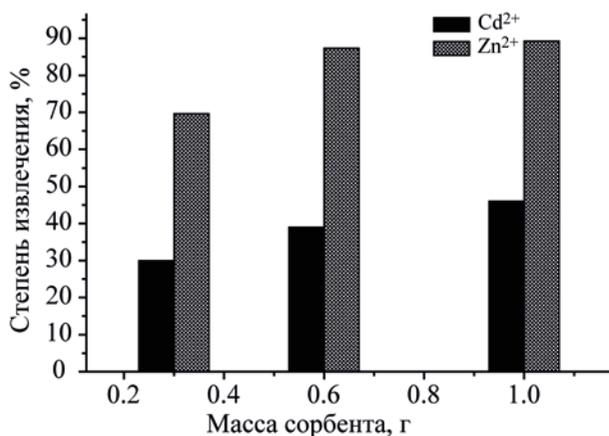


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов цинка и кадмия модифицированной глиной от массы сорбента ($V = 20$ мл; $C = 1$ г/л; $\tau = 2$ ч).

обработки сорбентом контролировалась атомно-адсорбционным методом. Степень извлечения кадмия модифицированным бентонитом в два раза ниже, чем в случае извлечения меди и составляет 46.55%.

На рис. 4 приведена сравнительная оценка степени извлечения ионов меди, цинка и кадмия модифицированным бентонитом из индивидуальных растворов.

В системе сорбент – индивидуальный раствор солей металла наблюдается увеличение сорбции в ряду $Cd^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$. Наибольшая степень извлечения наблюдается для катионов цинка.

Изучена сорбция катионов в случае одновременного присутствия в растворе катионов нескольких металлов.

Результаты применения модифицированного бентонита для обработки бинарных систем содержащих ионы кадмия и меди, степени извлечения каждого из перечисленных ионов приведены в табл. 3.

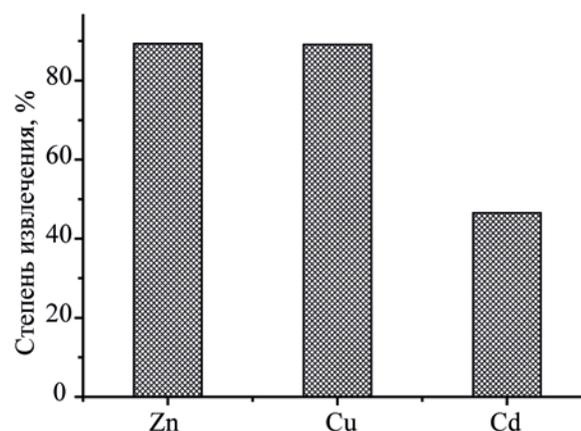


Рис. 4. Сравнительная оценка степени извлечения из одинарных систем ионов цинка, меди и кадмия модифицированным сорбентом ($V = 20$ мл; $C = 1$ г/л; $\tau = 2$ ч; $m = 1$ г).

Таблица 3. Содержание ионов меди и кадмия до и после сорбции на модифицированном бентоните

C_{Cd} , мг/л		C_{Cu} , мг/л	
до сорбции	после сорбции	до сорбции	после сорбции
759.0	634.3	37.45	4.58
$\eta = 16.43, \%$		$\eta = 87.77, \%$	

Таблица 4. Содержание ионов меди, кадмия и цинка до и после сорбции на модифицированном бентоните

C_{Zn} , мг/л		C_{Cd} , мг/л		C_{Cu} , мг/л	
до сорбции	после сорбции	до сорбции	после сорбции	до сорбции	после сорбции
191.1	189.0	546.8	472.2	234.1	39.1
$\eta = 1.09, \%$		$\eta = 13.64, \%$		$\eta = 83.25, \%$	

Из табл. 3 видно, что для бинарных растворов, содержащих ионы кадмия и меди, обработанных модифицированным бентонитом, степень извлечения меди превышает степень извлечения кадмия в 5.5 раз. Степень извлечения кадмия по сравнению с одинарной системой понижается в три раза, а степень извлечения меди меняется незначительно.

Результаты применения модифицированного бентонита для обработки тройных систем содержащих ионы кадмия, цинка и меди, степени извлечения каждого из перечисленных ионов приведены в табл. 4.

Для растворов, содержащих одновременно три иона, происходит понижение степени извлечения всех ионов, особенно сильно для ионов цинка и кадмия, и порядок сорбции изменяется в следующем порядке $Cu > Cd > Zn$.

Применение модифицированного сорбента для очистки и доочистки сточных вод гальванических производств позволит осуществить малоотходную (за счет повторного использования доочищенных сточных вод) технологию очистки от широкого спектра загрязнений, в частности от ионов тяжелых металлов, что обеспечивает технико-экономическую эффективность его применения и повышает экологическую надежность производства.

ВЫВОДЫ

(а) Получен бентонит, модифицированный гидроксидом цинка. Сорбция металлов на

модифицированной глине выше, чем на нативной глине.

(б) Изучена адсорбция ионов меди, цинка и кадмия на модифицированном бентоните. Степень извлечения ионов меди, кадмия и цинка из индивидуальных растворов соответственно равны 89.10%; 46.55%; 89.35%.

(в) Выявлено, что степень извлечения цинка модифицированным бентонитом выше степени извлечения ионов меди и кадмия.

(г) Установлена разница в сорбционном извлечении ионов в системах содержащих модифицированный бентонит и смесь двух ионов металлов одновременно. Степень извлечения меди превышает степень извлечения кадмия в 5.5 раз и равна 87.77%.

(д) Установлена разница в сорбционном извлечении ионов в системах содержащих модифицированный бентонит и смесь трех ионов металлов одновременно. Степень сорбции изменяется в порядке $Cu > Cd > Zn$. Наибольшая степень извлечения наблюдается для катионов меди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроумов, С.А., Поклонов, В.А., Шестакова, Т.В., *Экол. хим.*, 2011, Т. 20, №4, с. 195.
2. Jandova, J., Maixner, J., Grygar, T., *Ceramics*, 2002, vol. 46, p. 52.
3. Bhattacharyya D., Hestekin J., Brushaber P., Cullen L., Bachas L., Sikdar S., *J. Memb. Sci.*, 1998, vol. 141, p. 121.

4. Oren, A., Kaya, A., *J. Hazard. Mater.*, 2006, vol. 131, p. 59.
5. Щербакова, Е.В., *Вест. С.-Петербург. унив.*, 2007, Сер. 7, № 1, с. 93.
6. Shawabkeh, R., Rockstraw, D., Bhada, R., *Carbon*, 2002, vol. 40, p. 781.
7. Помазкина, О.И., Филатова, Е.Г., Пожидаев, Ю.Н., *Физикохим. поверхн. защит. матер.*, 2014, Т. 50, № 3, с. 262.
8. Chen, Y.G., He, Y., Ye, W.M., Lin, C.H., Zhang, W.H., Ye, B., *China, Environ. Earth Sci.*, 2012, vol. 67, p. 1261.
9. Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez A., *Clays Clay Minerals*, 2003, vol. 51, p. 475.
10. Olu-Owolabi, B.I., Popoola, D.B., Unuabonah, E.I., *Water Air Soil Pollut.*, 2010, Т. 211, p. 459.
11. Chen, Y.-G., He, Y., Ye, W.-M., Jia, L.-Y., *J. Ind. Eng. Chem*, 2015, Т. 26, p. 335.
12. Исаханова, А.Т., *Вода: хим. экол.*, 2019, № 1–2, с. 155.

Modified Bentonite as a Sorbent for Wastewater Treatment of Electroplating Plants

A. T. Isakhanova* and A. M. Khasbulatov

Dagestan State Universite, ul. M. Gadzhieva 43a, Makhachkala, 367001 Russia

**e-mail: A.Isakhanova@yandex.ru*

Abstract—Bentonite is modified with zinc hydroxide. Defined its textural characteristics. The degree of extraction of copper, zinc, and cadmium ions from single, double, and ternary systems using modified bentonite has been studied. The possibility of removal of copper, zinc and cadmium ions from binary and ternary systems is shown.

Keywords: modified bentonite, copper, zinc, cadmium, sorption, waste water



Экологическая химия 2020, 29(1); 28–35.

БИОСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ МИКРОВОДОРОСЛЮ *Spirulina platensis*

Г. Дука^а, И. Зиньковская^{а–в*}, Д. Гроздов^в

^а Институт химии, Кишинев, MD 2028 Молдова

^б Национальный институт физики и ядерной технологии имени Хории Хулубея, Бухарест, MG–6 Румыния

^в Объединённый институт ядерных исследований, Дубна, 141980 Россия

*e-mail: inga@jinr.ru

Поступило в редакцию 25 июня 2019 г.

В работе представлены результаты сорбции ионов свинца, никеля, цинка, хрома(III) и хрома(VI) микроводорослью *Spirulina platensis*. Было изучено влияние pH, концентрации металлов и времени сорбции на процесс биосорбции. Для измерения концентрации тяжелых металлов использовали метод атомно-абсорбционной спектрометрии. Кинетика биосорбции была описана моделями псевдопервого, псевдвторого порядков, Еловича и Вебера–Морриса. Для описания экспериментальных изотерм использовали модели сорбции Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Полученные результаты показали, что биомасса микроводоросли *Spirulina platensis* может быть эффективно использована для очистки промышленных стоков.

Ключевые слова: *Spirulina platensis*, металлы, биосорбция, кинетика, изотермы сорбции

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование водных ресурсов является одной из актуальных задач экологии, в решении которой большая роль отводится очистке сточных вод различных промышленных предприятий [1]. Одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды являются металлы, ввиду их токсического, аллергического, канцерогенного и гонадотропного действия практически на все системы организма. Многие тяжелые металлы обладают тропностью – избирательно накапливаются в определенных органах и тканях, структурно и функционально нарушая их [2], проявляя токсичность по отношению к окружающей среде. В этой связи важную роль играет экологическая химия – наука,

занимающаяся изучением процессов, которые определяют состав, структуру и химические свойства окружающей среды, адекватные биологической ценности среды обитания [3, 4]

Известно [5, 6], что к отраслям промышленности, загрязняющим окружающую среду тяжелыми металлами, относятся черная и цветная металлургия, горнодобывающая промышленность, добыча твердого и жидкого топлива, горно-обогащительные комплексы, стекольное, керамическое, химическое, электротехническое производство и др. Основными методами извлечения ионов тяжелых металлов из сточных вод являются: коагуляция и флокуляция, ионный обмен, электрохимические и мембранные методы, сорбция и др. [7, 8]. Однако, указанные методы

не всегда обеспечивают очистку стоков до нужных параметров.

Сорбция является наиболее эффективным способом, позволяющим не только очистить промышленные стоки, но и вернуть в производство очищенную воду [1]. Одним из наиболее популярных и используемых адсорбентов является активированный уголь. Альтернативой активированному углю могут стать биологические сорбенты, ввиду их высокой сорбционной способности, доступности и возможности повторного использования. В качестве биосорбентов могут быть использованы отходы пищевой промышленности и различных биотехнологических производств.

Целью данной работы является изучение закономерностей сорбции ионов металлов [свинец, никель, цинк и хром(III)/хром(VI)] из водных растворов микроводорослью *Spirulina platensis*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Биомасса микроводоросли *Spirulina platensis* была приобретена у НПО “Биосоляр МГУ”. Полученную биомассу гомогенизировали в течение 10 мин при 600 об/мин и затем использовали в экспериментах.

Для приготовления модельных растворов использовали $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и CrO_3 . Все реактивы (“осч”) были приобретены у компании Сигма Алдрич.

Навески биосорбента (0.5 г) помещали в конические колбы объемом 100 мл, добавляли модельные растворы (50 мл) металлов и устанавливали в аппарат для встряхивания. В работе было изучено влияние pH (2.0–6.0), концентрации металлов (5.0–200 мг/л) и времени сорбции (3–120 мин) на процесс извлечения ионов металлов из растворов. По окончании сорбционных экспериментов растворы отделяли фильтрованием и определяли концентрацию металлов.

Содержание металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре Квант-2.

Сорбционную емкость биосорбента (мг/г) рассчитывали по уравнению:

$$q = \frac{V(C_i - C_f)}{m} \quad (1)$$

Степень извлечения ионов металлов, R (%) рассчитывали по уравнению:

$$R = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100, \quad (2)$$

где V – объем раствора, мл; C_i , C_f – начальная и равновесная концентрации вещества в растворе, мг/л, и m масса сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние pH на сорбцию. Способность микроорганизмов накапливать металлы находится в зависимости от pH. Концентрация ионов водорода является важным параметром, который влияет как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп [9]. На рис. 1 представлены результаты влияния pH на сорбцию изучаемых ионов металлов.

Полученные результаты показали, что при pH 2.0 было достигнуто максимальное извлечение ионов хрома(VI) из раствора (68%). С увеличением значений pH сорбция ионов хрома(VI) значительно снизилась, что может быть объяснено отрицательным зарядом поверхности биосорбента. Извлечение катионов металлов было более успешным при увеличении pH. Низкая сорбция катионов металлов при pH 2.0 объясняется их конкуренцией с ионами водорода за активные функциональные группы на поверхности сорбента.

Максимальная сорбция свинца была достигнута при pH 3.0–5.0, что соответствует 88–89% извлечения. При pH 2.0–6.0 основными формами свинца в растворе являются Pb^{2+} и $PbOH^+$, однако при pH > 6.0 $PbOH^+$ и $Pb(OH)_2$ [10].

Максимальное извлечение ионов цинка имело место при pH 4.0–8.0 (85%). При значениях pH 4.0–7.0 цинк находится в растворе, в основном, в форме Zn^{2+} , при pH 8.0 основной формой цинка является $ZnOH^+$. Сорбция ионов цинка микроводорослью *Spirulina platensis* проходит по механизму ионного обмена, а также осаждения гидроксида цинка на поверхности клеток. В проведенных ранее работах была показана низкая

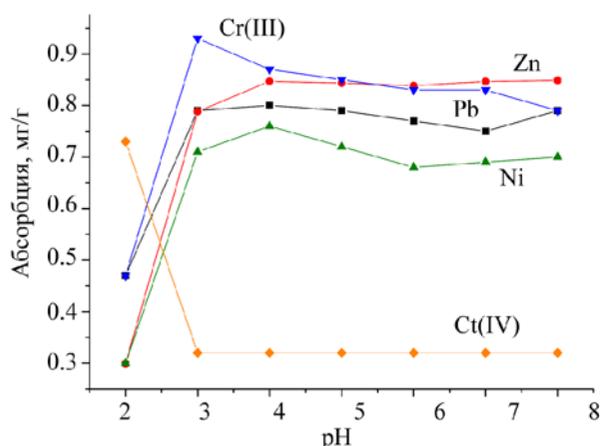


Рис.1 Влияние pH на сорбцию изучаемых металлов ($T = 20^{\circ}\text{C}$, масса сорбента 0.5 г, время сорбции 1 ч).

сорбционная способность микроводорослей и цианобактерий по отношению к никелю [11–13]. Максимальная извлечение ионов никеля *Spirulina platensis* была достигнута при pH 4.0 (74%), что превышает ранее представленные в литературе результаты [12, 14]. Сорбция никеля микроводорослью *Spirulina platensis* имеет место за счет ионного обмена, а также связывания с карбоксильными, гидроксильными и фосфатными группами [15]. Максимальное извлечение ионов хрома (III) было достигнуто при pH 3.0 (74%), что может быть объяснено взаимодействием ионов хрома с функциональными группами на поверхности клеток *Spirulina platensis*

Изотермы биосорбции. Исследование сорбции ионов металлов микроводорослью *Spirulina platensis* из модельных растворов было проведено в диапазоне концентраций от 5.0 до 200 мг/л. С увеличением концентрации ионов металлов в растворе увеличивается сорбционная емкость биосорбента.

Расчет сорбционных характеристик для каждого из исследованных ионов проводили по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Модель Ленгмюра предполагает, что адсорбция происходит на определенных однородных участках, расположенных на поверхности адсорбента [16, 17]. Его форма приведена в уравнении (3):

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

и линейная форма

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

где q_e – количество сорбируемого металла, мг/г; q_m – предельная удельная адсорбция, мг/г; b – константа адсорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль; C_e – равновесная концентрация, мг/л.

Для уравнения Ленгмюра изотермы сорбции были построены в координатах линейного вида (рис. 2).

Модель Фрейндлиха, которая может быть применена для адсорбции на гетерогенных поверхностях в нескольких слоях, выражается уравнением.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

В уравнении Фрейндлиха относительную адсорбционную способность отражает константа K_F , а интенсивность сорбционного процесса и распределение активных центров характеризует константа n .

Модель Темкина относится к случаю мономолекулярной адсорбции на неоднородной поверхности адсорбента и выражается уравнением:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (6)$$

где b_T – константа, характеризующая теплоту адсорбции, Дж/моль; a_T – константа сорбционного равновесия, соответствующая максимальной энергии связывания, л/г.

Модель Темкина предполагает, что теплота адсорбции всех молекул в слое линейно снижается по мере заполнения слоя из-за отталкивания сорбат–сорбат и что адсорбция происходит с равномерным распределением максимальной энергии связывания [18].

Полученные значения параметров, входящих в уравнения моделей, а также коэффициенты корреляции представлены в табл. 1.

Значения коэффициентов детерминации показали применимость как модели Ленгмюра, так и модели Фрейндлиха для описания адсорбции ионов металлов микроводорослью *Spirulina platensis*. Применимость моделей Ленгмюра и Фрейндлиха указывает на то, что адсорбция ионов

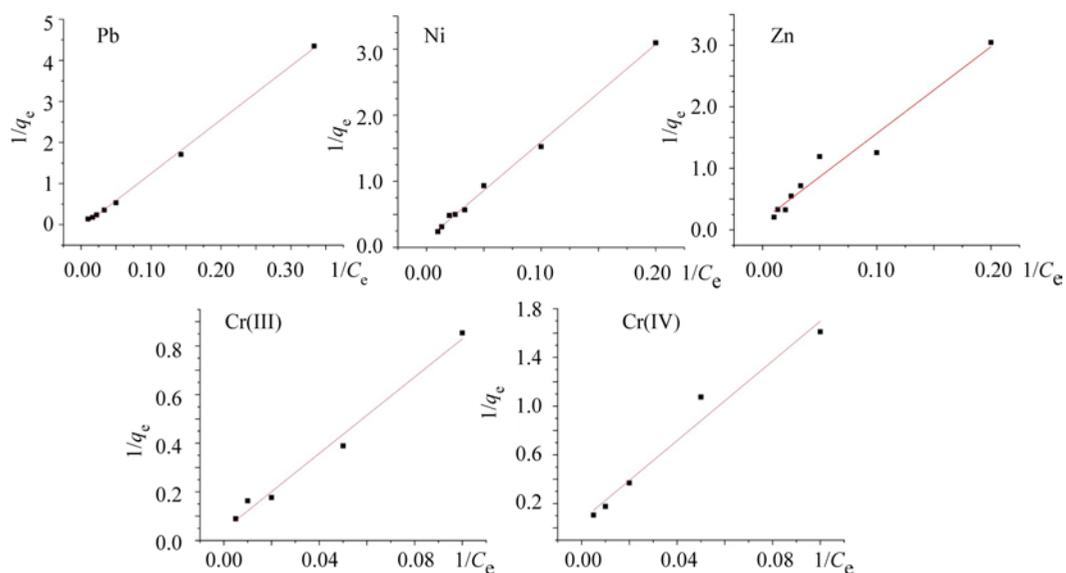


Рис. 2. Изотермические кривые Ленгмюра для изучаемых ионов металлов.

металлов микроводорослью *Spirulina platensis* носит комплексный характер, в частности, из-за наличия активных центров с различной энергией связи на поверхности биосорбента [17]. Значение константы n в уравнении Фрейндлиха ($n > 1$) указывают, что сорбция благоприятная и физической природы.

Кинетика сорбции. Исследования кинетики адсорбции ионов металлов микроводорослью

Spirulina platensis были проведены при оптимальных значениях pH для каждого иона металла. Из полученных зависимостей (рис. 4) видно, что равновесие в системе “ион металла – сорбент” достигается для ионов цинка, никеля и хрома(III) в течение 30 мин, а для ионов свинца и хрома(VI) – 45 мин. Степень извлечения при этом составила: 85% для свинца, 90% для цинка, 69% для никеля, 70% для хрома(III) и 62% для хрома(VI).

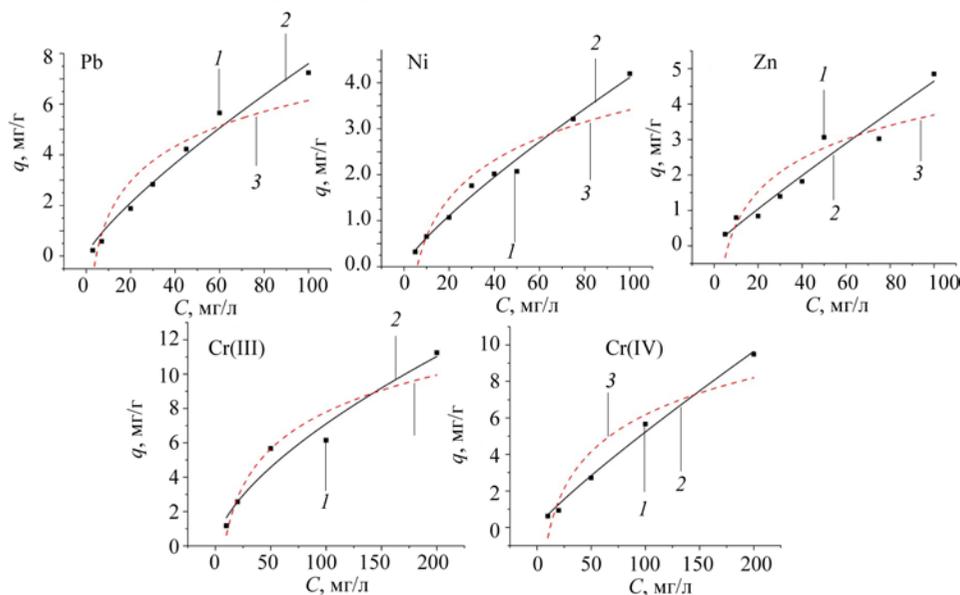


Рис. 3. Изотермические кривые Фрейндлиха и Темкина для изучаемых металлов: (1) экспериментальные данные; (2) модель Фрейндлиха; (3) модель Темкина.

Таблица 1. Значения сорбционных параметров, рассчитанных с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина

Изотерма	Параметры	Металл				
		Pb	Ni	Zn	Cr(III)	Cr(VI)
Лэнгмюр	q_{\max}	14.4	8.1	6.6	23.1	15.9
	β	0.005	0.008	0.01	0.005	0.004
	R^2	0.99	0.99	0.95	0.98	0.96
Фрейндлих	K_F	0.19	0.2	0.06	0.38	0.09
	$1/n$	1.2	1.2	1.1	1.6	1.1
	R^2	0.98	0.99	0.93	0.95	0.99
Темкин	a_T	0.22	0.17	0.16	0.12	0.08
	B	2030	1218	1358	3123	3045
	R^2	0.86	0.86	0.76	0.90	0.86

Экспериментально полученные кинетические изотермы адсорбции были описаны с помощью кинетических моделей: псевдопервого (ППП), псевдовторого порядка (ПВП), Еловича и Вебера-Морриса, которые выражаются уравнениями (7)–(10) [19]:

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}), \quad (7)$$

$$q = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}, \quad (8)$$

$$q = 1/\beta \ln(\beta \cdot \alpha t), \quad (9)$$

$$q = k_{\text{diff}} \cdot t^{0.5} + C_i, \quad (10)$$

где q и q_e – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , мг/г; k_1 (мин⁻¹) и k_2 (г/мг·мин) – константы скорости сорбции моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно; α начальная скорость сорбционного процесса, г/мг·мин; β константа десорбции, г/мин; k_{diff} – константа модели Вебера-Морриса, мг/г мин^{1/2}; C_i – константа, пропорциональная толщине пограничного слоя, мг/г.

Значения констант и коэффициентов кинетических моделей адсорбции исследуемых ионов металлов микроводорослью *Spirulina platensis* представлены в табл. 2.

Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов металлов био-

сорбентом, сравнивались коэффициенты детерминации для каждого иона. Установлено, что сорбция ионов свинца, никеля, цинка и хрома(VI) наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка (рис. 4). Согласно данной модели, реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента – реакция второго порядка, они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [20]. Для ионов хрома(III) наиболее приемлемой оказалась модель псевдопервого порядка, которая предполагает, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции.

Модель Еловича оказалась неприменимой для ионов свинца и цинка, однако высокие значения коэффициента детерминации по модели Еловича были получены для никеля, хрома(III) и хрома(VI). Модель Еловича используется для описания химической сорбции и подходит для сорбентов с гетерогенной поверхностью [21].

ВЫВОДЫ

На основании приведенных исследований и полученных результатов можно сделать следующие выводы:

(а) Ионы свинца, никеля, цинка и хрома(III) лучше сорбируются микроводорослью *S. platensis* при значениях pH от 3.0 до 5.0. Для ионов хрома(VI) максимальная сорбция была достигнута

Таблица 2. Кинетические параметры адсорбции ионов металлов микроводорослью *Spirulina platensis*

Модель	Параметры	Металлы				
		Pb	Ni	Zn	Cr(III)	С(VI)
ППП	$q_{\text{эксп}}$	0.78	0.68	0.9	1.41	0.64
	q_e	0.74	0.66	0.85	1.37	0.61
	k_1	0.70	0.51	0.85	0.42	0.46
	R^2	0.98	0.98	0.98	0.99	0.98
ВВП	q_e	0.77	0.69	0.88	1.3	0.65
	k_2	2.42	1.5	2.59	0.57	1.49
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.89	0.99
Еловича	α	–	615	–	315	373
	β	–	19.1	–	8.1	19.9
	R^2	–	0.99	–	0.98	0.99
Вебера–Морриса	k_{diff}	0.07	0.07	0.07	0.14	0.06
	C_i	0.39	0.29	0.45	0.59	0.27
	R^2	0.39	0.50	0.37	0.51	0.50

при pH 2.0.(б) Сорбция ионов свинца, никеля, цинка, хрома(III) и хрома (VI) хорошо описывается моделями изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха.

(в) В результате исследования кинетики сорбции ионов металлов выявлено, что равновесие в распределении ионов металлов между раствором и сорбентом устанавливается через 30–45 мин.

(г) Для всех ионов металлов, кроме Cr(III), кинетика сорбции лучшим образом описывается моделью псевдвторого порядка.

(д) Микроводоросль *S. platensis* может быть использована в качестве дешевого биосорбента для извлечения металлов из промышленных стоков.

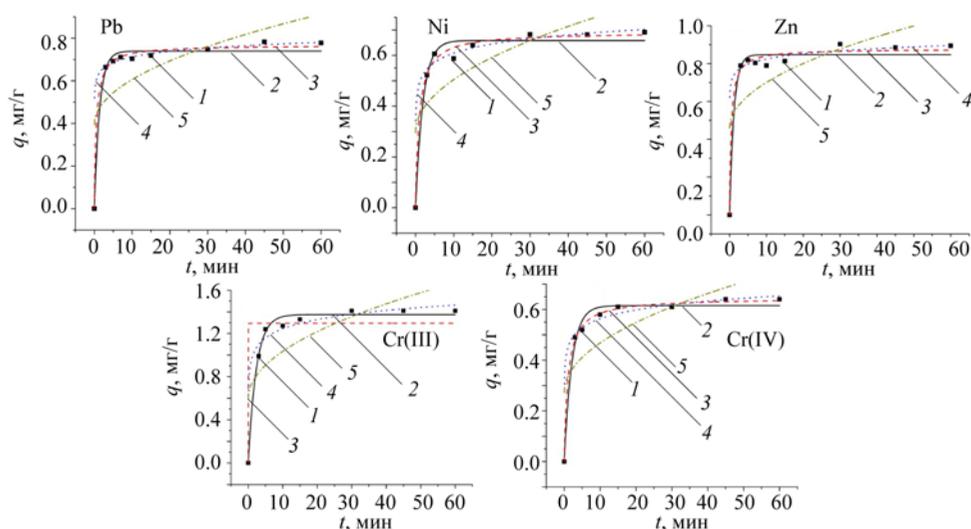


Рис. 4. Кинетика сорбции ионов металлов микроводорослью *Spirulina platensis*: (1) Экспериментальные данные, (2) ППП, (3) ПВП, (4) модель Еловича, (5) модель Вебера–Морриса.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-25023 МК

ЛИТЕРАТУРА

1. Гимаева, А.Р., Валинурова, Э.Р., Игдавлетова, Д.К., Кудашева, Ф.Х., *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2011, Т. 11, с. 350.
2. Теплая, Г.А., *Астрахан. вест. экол. образ.*, 2013, Т. 23, с. 182.
3. Скурлатов, Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А., *Введение в экологическую химию*, Москва: Высшая школа, 1994, 399 С.
4. Duca, Gh., Scurlatov, Iu., *Ecological chemistry*. Chişinău: CEUSM, 2002, 289 P.
5. Zinicovscaia, I., Duca, G., Cepoi, L., Chiriac, T., Rudi, L., Mitina, T., Frontasyeva, M.V., Pavlov, S., Gundorina, S.F., *Clean-Soil Air Water*, 2015, vol. 42, p. 112.
6. Kumar, Y.P., King, P., Prasad, V.S.R.K., *Chem. Eng. J.*, 2006, vol. 124, p. 63.
7. Chan, A., Salsali, H., McBean, Ed., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, p. 130.
8. Zhou, G.J., Peng, F.Q., Zhang, L.J., Ying, G.G., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2012, vol. 19, p. 2918.
9. Неудачина, Л.К., Петрова, Ю.С., Засухин, А.С., Осипова, В.А., Горбунова, Е.М., Ларина, Т.Ю., *Аналит. контр.*, 2011, Т. 15, с. 87.
10. Qaiser, S., Saleemi, A.R., Umar, M., *J. Hazardous Mater.*, 2009, vol. 166, p. 998.
11. Micheletti, E., Colica, G., Viti, C., Tamagnini, P., de Philippis, R., *J. Appl. Microbiol.*, 2008, vol. 105, p. 88.
12. Chan, S.S., Chow, H., Wong, M.H., *Biomed. Environ. Sci.*, 1991, vol. 4, p. 250.
13. Ferreira, L.S., Rodrigues, M.S., Monteiro de Carvalho, J.C., Lodi, A., Finocchio, E., Perego, P., Converti, A., *Chem. Eng. J.*, 2011, vol. 173, p. 326.
14. Corder, S.L., Reeves, M., *Biotechnol. Appl. Biochem.*, 1994, vol. 45, p. 847.
15. Zinicovscaia, I., Yushin, N., Gundorina, S., Demčák, Š., Frontasyeva, M., Kamanina, I., *Desalinat. Water Treat.*, 2018, Vol. 120, p. 158.
16. Langmuir, I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, vol. 38, p. 2221.
17. Кучерова, А.Е., Буракова, И.В., Бураков, А.Е., Брянкин, К.В., *Вест. ТГТУ*, 2017, Т. 23, с. 698
18. Низамова, Г.Р., Галимова, Р.З., Шайхиев, И.Г., *Вест. технол. унив.*, 2017, Т. 20, с. 142.
19. Dragan, E.S., Humelnicu, D., Dinu, M.V., Olariu, R.I., *Chem. Eng. J.*, 2017, vol. 330, pp. 675–691.
20. Ho, Y.S., Ng, J.C.Y., McKay, G., *Separat. Purificat. Meth.*, 2000, vol. 29, p. 189.
21. Wu, F.C., Tseng, R.L., Juang, R.S., *Chem. Eng. J.*, 2009, vol. 150, p. 366.

Metal Ions Biosorption by Microalga *Spirulina Plantensis*

Gh. Duca^a, I. Zinicovscaia^{a-c*}, and D. Grozdov^c

^a Institute of Chemistry, Chisinau, MD 2028 Moldova

^b Horia Hulubei National Institute for R&D in Physics and Nuclear Engineering, Bucharest, MG-6 Romania

^c Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

*e-mail: inga@jinr.ru

Abstract—In the work are presented results of lead, nickel, zinc, chromium(III) and chromium(VI) ions sorption by microalga *Spirulina platensis*. The effect of pH, metal concentration and time of sorption was studied. Metal concentration was determined by atomic absorption spectrometry. Kinetics of biosorption was described by pseudo-first, pseudo-second, Elovich and Weber–Morris models. The Langmiur, Freudlich and Temkin isotherm model were used to describe experimental data. Obtained results showed, that biomass of microalga *Spirulina platensis* can be efficiently used for industrial effluents treatment.

Keywords: *Spirulina platensis*, metals, biosorption, kinetics, sorption isotherms



Экологическая химия 2020, 29(1); 36–48.

ГОРНОПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОГЕННАЯ СИСТЕМА КОМСОМОЛЬСКОГО ОЛОВОРУДНОГО РАЙОНА И ПАРАМЕТРЫ ФОРМИРОВАНИЯ В НЕЙ ГИПЕРГЕННЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ (ДАЛЬНИЙ ВОСТОК)

В. П. Зверева^{а*}, К. Р. Фролов^б

^а Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: zvereva@fegi.ru

^б Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, Владивосток, 600091 Россия

Поступило в редакцию 29 октября 2019 г.

В статье показаны условия кристаллизации 30 гипергенных минералов из рудничных, шламовых и дренажных вод в горнопромышленной техногенной системе оловосульфидных месторождений Комсомольского района Дальнего Востока, которые получены в результате использования программного комплекса “Селектор”. В широком интервале температур установлены Eh-pH параметры формирования гипергенных минералов, а также их ассоциации в зависимости от первичного состава руд и вмещающих их пород.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование, гипергенез, техногенез, гипергенные и техногенные минералы, хвосты обогащения, рудничные, шламовые и дренажные воды, ассоциация или парагенезис

ВВЕДЕНИЕ

Генезис гипергенных и техногенных минералов в природе – это один из сложных вопросов, ответ на который для большинства минералов не найден до сих пор, но его можно решить с помощью физико-химического моделирования. В данной статье эта проблема будет рассмотрена на примере окисления сульфидов в открытых горных выработках и отходах обогащения техногенной системы Комсомольского района. Формирование высококонцентрированных растворов и кристаллизация гипергенных и техногенных минералов происходит в широком интервале

Eh-pH параметров системы и температур при определенной ассоциации и соотношении гипогенных (первичных) минералов, окисление которых приводит к формированию вторичных, а также соотношении сульфид – вмещающая порода в хвостах обогащения.

Комсомольский оловорудный район находится на территории Солнечного муниципального района Хабаровского края. Он расположен на левом берегу р. Амур, в бассейне р. Силинка и правых притоков р. Горин [1]. По типу минерализации район неоднороден. Для него характерна определенная горизонтальная



Рис. 1. Лужи, оставшиеся после наводнения, на хвостохранилище СОФ, пос. Горный (2015 г.).

и вертикальная зональность. Особенности рудной минерализации определяются глубиной формирования месторождений, их положением в разрезе и составом вмещающих пород. В составе минерализованных зон района установлено более пятидесяти гипогенных минералов [2–3].

Строительство горнорудных предприятий в рассматриваемом районе началось в 1957 г. С момента запуска первой горно-обогатительной фабрики в 1963 г. из руды извлекались Sn, Cu, Zn и Pb. Как и в других горнопромышленных районах, хвосты обогащения после переработки руды складировались в непосредственной близости с фабриками и жилой застройкой.

На пике добычи и переработки в Комсомольском оловорудном районе существовало четыре рудника, две обогатительные фабрики – Центральная (ЦОФ) и Солнечная (СОФ), а также три хвостохранилища – ЦОФ, СОФ и 3-е.

Хвостохранилище СОФ находится рядом с фабрикой и в трехстах метрах от пос. Горный. Отходы обогащения руд, преимущественно с месторождения Солнечное, а частично Придорожное и Перевальное, накапливались с 1963 по 1997 гг. Его площадь – 20 га, объем – 10.4 млн. т, среднее содержание олова в хвостах – 0.13%. До аварии 2011 г. оно было осушено, а после на нем образовались лужи красно-оранжевого цвета (рис. 1).

Хвостохранилище ЦОФ (рис. 2) находится вблизи пгт. Солнечный. Оно заполнялось в период



Рис. 2. Хвостохранилище ЦОФ, расположенное рядом с пгт. Солнечный (2012 г.).

с 1969 по 2001 гг. и содержит отходы обогащения руд Фестивального месторождения. Его площадь – 80 га, здесь накоплено – 24.09 млн. т хвостов, среднее содержание олова – 0.207%, с 2005 г. оно осушено. С него происходит активное пылевое обогащения хвостов и загрязнение атмосферы и территории пгт. Солнечный. Кроме того, с дождевыми и тальными водами они выносятся в р. Холдами. На поверхности хвостохранилища отмечаются процессы ветровой и химической эрозии, а также оврагообразования.

Третье хвостохранилище (рис. 3), периодически действующее в период перестройки, находится в 5 км от пос. Горный в направлении к пгт. Солнечный. Оно функционирует с 1997 г. и в настоящее время частично закрыто шламовым озером, имеет площадь – 30.5 га, количество складированных хвостов обогащения – 6.8 млн. т.

С началом отработки месторождений открытым и закрытым способами в рассматриваемом районе гипергенные процессы активизировались, что привело к определенной зональности профиля окисленных руд и появлению трех горизонтов зоны вторичного сульфидного обогащения [4]. В результате активного протекания реакций окисления и гидролиза, гипергенные процессы перешли на следующую техногенную стадию. При этом в зоне влияния хвостохранилищ сформировалась горнопромышленная техногенная система и техногенная пустошь площадью 600 км², то есть территория с погибшей растительностью и эродированными почвенными покровами.



Рис. 3. Третье хвостохранилище, находится между пос. Горный и пгт. Солнечный (2012 г.).

С середины 1990-х годов и по настоящее время происходит бесконтрольный вынос отходов из хвостохранилищ в поверхностные воды [5]. К концу 2000 года горнорудная промышленность района практически прекратила своё существование: горнодобывающие предприятия были законсервированы, ликвидированы или разрушены. Рекультивация хвостохранилищ не производилась.

В 2011 году вследствие безнадзорности и в результате продолжительных ливневых дождей целостность дамбы хвостохранилища СОФ была нарушена, что привело к выносу неопределённого количества хвостов обогащения, частичному затоплению и разрушению ряда построек в пос. Горный [6]. После аварии на поверхности хвостохранилища вновь образовалось так называемое “шламовое озеро”, которое в результате протекания гипергенных процессов приобрело буро-красную окраску (рис. 1). Высококонцентрированные дренажные воды, поступающие в р. Левая Силинка, образуют в ней шлейф дренажных вод и вносят существенный вклад в загрязнение гидросферы района.

Тонкодисперсная масса хвостов обогащения Комсомольского района состоит из (%): жильного кварца – 37.5, турмалина – 12.1, роговиково-осадочных пород – 45 и сульфидов (пирит, пирротин, арсенопирит и др.) – 3.8. Отходы



Рис. 4. Техногенные образования на борту хвостохранилища СОФ. Техногенные минералы: халькантит – синий, сидеротил – голубой, алуноген – белый, старкеит – кремовый, галотрихит – бежевый.

обогащения относятся ко второму классу опасности [7]. Их взаимодействие с агентами выветривания приводит к образованию поровых растворов техногенных вод с высоким содержанием токсичных элементов, из которых на поверхности и в толще хвостохранилищ кристаллизуются минералы Cu, Fe, Mg, Al, Ca из различных классов (рис. 4). Как до момента выпадения минералов, так и после этого, они разгружаются в грунтовые и поверхностные воды.

Цель данной работы – изучить условия формирования ряда гипергенных и техногенных минералов с помощью программного комплекса физико-химического моделирования “Селектор” и установить параметры их кристаллизации в широком интервале температур от -25 до $+45^{\circ}\text{C}$ при различных соотношениях сульфид – вмещающая порода. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- (а) Установить Eh-pH параметры кристаллизации вторичных минералов;
- (б) Определить температурный интервал их формирования в диапазоне от -25 до $+45^{\circ}\text{C}$
- (в) Выяснить ассоциацию или парагенезис выпавших минералов;
- (г) Установить зависимость формирования минерального состава от концентрации сульфидов в системе;

(д) Рассмотреть влияние минералов зоны цементации на параметры системы и установить парагенезис минералообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование осуществлялось с помощью программного комплекса “Селектор”, (разработчики И.К. Карпов, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). В программе реализован подход выпуклого программирования к вычислению равновесия в гетерогенных системах путем минимизацией термодинамических потенциалов. Комплекс позволяет рассчитать химическое равновесие в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах с одновременным присутствием водного раствора электролита, газовой смеси, а также минералов в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз. Расчет термодинамических свойств компонентов в “Селекторе” производится в зависимости от температуры, давления и коэффициентов активности. В вычислении изотермических изменений термодинамических функций используются уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз от температуры и давления и полуэмпирические состояния газов в приведенных параметрах.

Характеристики объектов систематизировались, составлялись термодинамические базы данных для зависимых компонентов – потенциально возможных в системах газовых (атмосферных и газов, формирующихся при окислении сульфидов), жидких (ионов и молекул, образующихся в растворах), а также твердых фаз (гипогенных, гипергенных и техногенных минералов, установленных в горнопромышленной техногенной системе района). Большая часть термодинамических параметров была взята из комплекта поставки программы [8–12] и соответствующей литературы [13–14].

Затем определялся химический состав моделей, формирующий независимые компоненты системы в рекомендованных разработчиками количествах [15]: атмосфера (Ar – 3.209, C – 0.1036, N –

53.9478, O – 144.8472) [16] – 10 кг; вода (H₂O) – 1 кг; хвосты обогащения – 0.1 кг.

В расчётах учитывалось 22 независимых (Al–Ar–As–B–C–Ca–Cl–Cu–Fe–K–Mg–Mn–N–Na–P–Pb–S–Si–Zn–H–O–ē), а также 453 зависимых компонента: 360 – растворенные частицы, 18 – газы, 75 – минералы, твёрдые растворы и лёд.

Модели формировались введением термодинамических баз данных и химического состава в программный комплекс “Селектор-Windows” и установлением соответствующих термобарометрических условий моделирования: температуры от –25 до +45°C с шагом в 5°C при постоянном давлении 1 атм.

Минимизацией свободной энергии Гиббса и в соответствии с алгоритмами, заложенными разработчиками, программа “Селектор-Windows” производила расчёт равновесного состава газовой, жидкой и твёрдой фаз систем. Полученные результаты моделирования – качественно-количественные характеристики растворов и твёрдых фаз, подробно описывались и верифицировались.

Минеральный состав первичных руд и вмещающих оруденение пород при моделировании для каждого из трех рассматриваемых хвостохранилищ взят массой – 0.1 кг из соответствующих литературных источников [2–3] и данных по бурению [17]. Моделирование формирования рудничных вод проводилось при окислении каждого из сульфидов (халькозин, ковеллин, борнит, пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит, галенит и сфалерит) отдельно, совместно и с поочередным исключением одного из всего списка минералов. Моделирование образования шламовых и дренажных вод (закрытых – не эксплуатируемых долгое время хвостохранилищ) проводилось для разных соотношений вмещающая порода – сульфиды. Кроме того, моделировались системы с учетом минералов зоны цементации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование формирования *рудничных вод* в горных выработках при окислении сульфидов (всего 21 вариант) проводилось для: халькозина, борнита, ковеллина, пирита, пирротина,

Таблица 1. Условия кристаллизации гипергенных минералов из техногенных вод

Минерал	Eh-pH	T, °C
Оксиды и гидроксиды		
Гетит FeO·OH	0.55–1.21 В, 0.4–10.0	от –25 до +45,
Гиббсит Al(OH) ₃	0.77–1.11 В, 2.2–7.8	от –25 до +45
Сульфаты		
Гипс CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.75–0.97 В, 5.3–8.0	от –25 до +45
Старкеит MgSO ₄ ·4H ₂ O	1.11 В, 2.2–2.5	от –25 до –5
Фиброферрит Fe ⁺³ [SO ₄](OH)·5H ₂ O	0.75–1.15 В, 1.3–8.0	от –25 до +45
Ярозит KFe ⁺³ [SO ₄] ₂ (OH) ₆	0.76–0.84 В, 5.9–8.0	от +15 до +45
Халькантит CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.55–1.20 В, 0.5–10.0	от –25 до 0 и +25
Антлерит Cu ₃ [SO ₄](OH) ₄	0.78–1.06 В, 2.4–7.4	от +25 до +45
Познякит Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ ·2H ₂ O	1.02–1.03 В, 2.5–3.3	+25–+35
Роуволфит Cu ₄ [SO ₄](OH) ₆ ·2H ₂ O	0.74–1.04 В и 3.2–10.0	от –25–0 и +35
Ктенасит (Cu,Zn) ₅ [SO ₄] ₂ (OH) ₆ ·6H ₂ O	0.76–0.77 В, 7.8–8.0	от +15 до +20
Вудвардит Cu ₄ Al ₂ [SO ₄](OH) ₁₂ ·4H ₂ O	0.75–0.99 В, 4.9–8.0	от –25 до +45
Госларит ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.13–1.17 В, 1.3–1.9	от –25 до –20
Англезит PbSO ₄	1.05–1.16 В, 1.3–2.6	от –25 до +45
Плюмбоярозит PbFe ⁺³ [SO ₄] ₄ (OH) ₁₂	0.55–1.21 В, 0.5–8.0	от –25 до +45
Алуноген Al ₂ [SO ₄] ₃ ·17H ₂ O	0.75–1.15 В, 1.3–8.0	от –25 до +45
Карбонаты		
Кальцит CaCO ₃	0.78–0.79 В, 6.0–8.0	от 0 до +5
Магнезит MgCO ₃	0.75–0.97 В и 5.1–8.0	от –25 до +45
Сидерит FeCO ₃	0.76–0.97 В, 5.9–8.0	от +15 до +45
Смитсонит ZnCO ₃	0.76–0.97 В, 5.3–8.0	от –25 до +45
Арсенаты		
Скородит Fe ⁺³ [AsO ₄] ₂ ·2H ₂ O	0.89–1.21 В, 0.5–6.3	от –25 до +45
Питтицит Fe ⁺³ [AsO ₄] ₂ [SO ₄](OH)·nH ₂ O	0.76–0.84 В, 5.9–8.0	от +15 до +45
Оливенит Cu ₂ [AsO ₄](OH)	0.75–0.97 В, 4.9–8.0	от –25 до +45
Клиноклаз Cu ₃ [AsO ₄](OH) ₃	0.76–0.83 В, 6.2–8.0	от +15 до +40
Байлдонит Cu ₃ Pb[AsO ₄] ₂ (OH) ₂	0.75–0.97 В, 4.9–8.0	от –25 до +45
Дюфтит CuPb[AsO ₄](OH)	0.79–0.97 В, 5.4–7.4	от –25 до +45
Миметезит Pb ₅ [AsO ₄] ₃ Cl	0.79–0.97 В, 5.3–7.4	от –25 до +45
Фосфаты		
Вивианит Fe ⁺³ [PO ₄] ₂ ·H ₂ O	0.76–0.84 В, 5.9–8.0	от +15 до +45
Силикаты		
Аллофан mAl ₂ O ₃ ·nSiO ₂ ·pH ₂ O	0.75–0.97 В, 4.9–8.0	от –25 до +45
Нонтронит Fe ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·2H ₂ O	0.75–1.15 В, 1.3–8.0	от –25 до +45

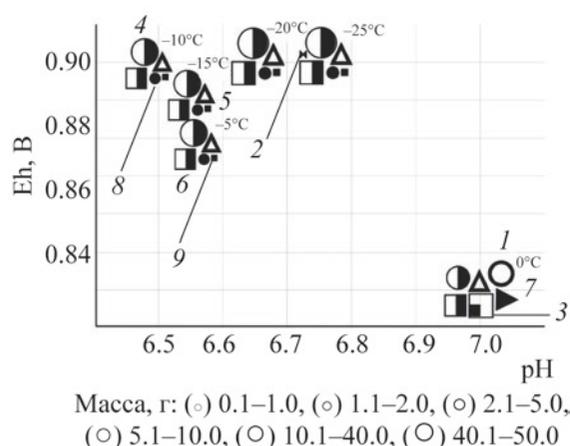


Рис. 5. Зависимость массы вторичных минералов от Eh–pH характеристик растворов в интервале температур от –25 до 0°C: (1) гетит, (2) смитсонит, (3) аллофан, (4) нонтронит, (5) гипс, (6) алуноген, (7) вудварит, (8) оливинит, (9) байлдонит.

халькопирита, арсенопирита, галенита и сфалерита изолированно для каждого и в ассоциации с последовательным удалением одного из них. Результаты, полученные в рассматриваемом районе при положительной температуре, частично опубликованы [18]. Анализ полученных результатов и предыдущих показал, что формирующиеся при этом минералы: гётит, халькантит, познякит, роуволфит, антлерит, англезит, госларит, плумбоярозит и скородит (табл. 1) присутствуют в системах в разных парагенезисах.

Формирование гётита из моделируемых растворов происходит при Eh–pH параметрах от 0.55 до 1.21 В и от 0.4 до 10.0, халькантита – 0.55–1.2 В и 0.5–10.0, роуволфита – 0.74–1.04 В и 3.2–10.0, познякита – 1.02–1.03 В и 2.5–3.2 (при температуре +25–+30°C), антлерита – 1.02–1.06 В и 2.4–3.2 (+35–+45°C), госларита – 1.13–1.17 В, 1.3–1.9 (–20 и –25°C), англезита – 1.05–1.16 В и 1.5–2.6, плумбоярозита – 0.55–1.19 В, 0.5–2.0, скородита – 1.12–1.19 В, 0.6–2.0. Роуволфит, познякит и антлерит установлены только при окислении минералов зоны цементации: халькозина и борнита, как отдельно, так и совместно. Следует отметить, что познякит и антлерит выпадают из раствора при температуре

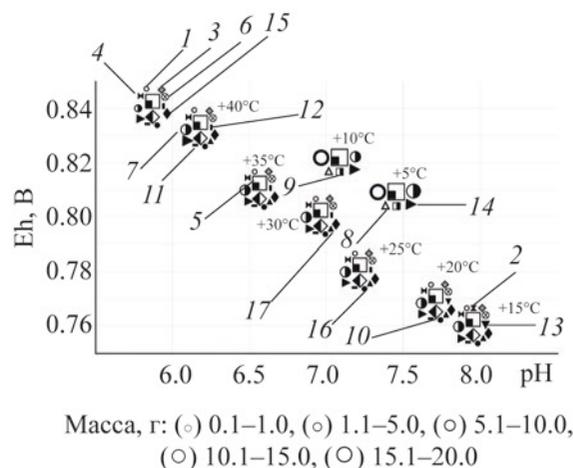


Рис. 6. Зависимость масс вторичных минералов от Eh–pH характеристик растворов в интервале температур от +5 до +45°C: (1) гетит, (2) магнетит, (3) сидерит, (4) смитсонит, (5) аллофан, (6) вивианит, (7) нонтронит, (8) гипс, (9) алуноген, (10) ярозит, (11) плумбоярозит, (12) антлерит, (13) ктенасит, (14) вудварит, (15) питтицит, (16) оливинит, (17) клиноклаз.

выше +25°C. Кристаллизация халькантита из рудничных вод происходит при окислении как каждого из сульфидов: халькозина, борнита, ковеллина и халькопирита, так и совместно их с другими сульфидами (пиритом, пирротином, арсенопиритом, галенитом и сфалеритом). Окисление сульфидов галенита и арсенопирита способствует формированию минералов из класса сульфатов и арсенатов: плумбоярозита и скородита в широком интервале температур. Арсенопирит в ассоциации с другими сульфидами формирует скородит при температуре 0°C. Отсутствие среди окисляющихся сульфидов пирита или халькопирита способствует выпадению скородита в интервале температур от –25 до 0°C. Окисление сфалерита дает возможность кристаллизации из рудничных вод гослариту, который выпадает только в криогенных условиях. При окислении сфалерита совместно с другими сульфидами цинк постоянно остается в растворе и выносится рудничными водами в гидросферу района.

Формирование микропоровых растворов *шламовых* и *дренажных вод* в отходах горнорудного производства – хвостах обогащения [19–22] показало, что большинство гипергенных минералов (табл. 1) выпадает во всем рассматриваемом интервале температур.

Таблица 2. Химический состав хвостов обогащения по данным бурения

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
Cu	0.99	SiO ₂	63.90
Zn	0.13	TiO ₂	0.27
Pb	0.11	Na ₂ O	0.93
As	0.85	K ₂ O	1.31
S	3.09	CaO	1.42
Sn	0.10	MgO	0.98
Fe ₂ O ₃ +FeO	15.70	MnO	0.14
Al ₂ O ₃	9.70	P ₂ O ₅	0.38

Таблица 3. Усредненный химический состав хвостов обогащения

Минерал	ЦОФ, %	СОФ, %	3-е, %
Сульфиды			
Пирит FeS ₂	9.00	12.50	15.50
Пирротин Fe _{1-x} S _n	13.75	12.50	11.75
Арсенопирит FeAsS	12.50	11.00	5.50
Халькопирит CuFeS ₂	12.50	8.00	4.75
Галенит PbS	0.75	2.50	6.50
Сфалерит ZnS	1.50	3.50	6.00
Вмещающая порода			
Гроссуляр Ca ₃ Al ₂ [Si ₃ O ₁₂]	3.10	2.50	2.85
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	2.50	3.10	2.75
Клинохлор Mg ₅ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀](OH) ₈	5.00	5.00	5.00
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2.20	2.20	2.20
Биотит NaFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2.20	2.20	2.20
Турмалин NaFe ₃ Al ₆ [BO ₃] ₃ [Si ₆ O ₁₈](OH) ₄	35.00	35.00	35.00

Результаты моделирования, полученные на основании данных химического состава хвостов обогащения 3-его хвостохранилища (табл. 2) при его бурении в 1989 году [17] приведены на рис. 5–6. На рисунках показана зависимость Eh-pH параметров кристаллизации техногенных минералов из разных классов из растворов дренажных вод и их масса в интервале отрицательных и положительных температур.

В моделируемых системах во всём рассматриваемом диапазоне температур от –25 до +45°C выпадают (табл. 1): оксид и гидроксид Fe – гётит (Eh-pH параметры от 0.76 до 0.84 В

и 5.9–7.8, от 0 до +45°C); сульфаты Cu, Fe, Pb, K, Al и Ca: гипс, алуноген (0.81–0.9 В и 6.5–7.4, –25–+10°C), ярозит и плюмбоярозит (0.76–0.84 В и 5.9–8.0, +15–+45°C), антлерит (0.78–0.84 В и 5.9–7.4, +25–+45°C), ктенасит (0.76–0.77 В и 7.8–8.0, +15–+20°C), вудвардит (0.76–0.84 В и 5.9–8.0, 0–+45°C); карбонаты Mg, Fe и Zn: магнезит (0.76 В и 8.0, +15°C), сидерит и смитсонит (0.76–0.84 В и 5.9–8.0, +15–+45°C, а последний также кристаллизуется при –25°C, 0.9 В и 6.8); арсенаты Fe, Cu и Pb: питтицит (0.76–0.84 В и 5.9–8.0, +15–+45°C), оливинит и байлдонит (0.88–0.90 и 6.5–6.8, –25 до –5°C, причем первый

и в интервале +15–+45°C); клиноклаз (0.76–0.83 В и 6.2–8.0, +15–+40°C); фосфат Fe: вивианит (0.76–0.84 В и 5.9–8.0, +15–+45°C) и силикаты Al, Fe и Na: аллофан (0.76–0.81 В и 5.9–8.0, 0–+45 °C) и нонтронит (0.76–0.9 В и 5.9–8.0, –25–+45 °C). Следует заметить, что байлдонит отмечается только при температуре от –5°C и ниже.

Окисление отходов обогащения хвостохранилищ ЦОФ, СОФ и 3-его (табл. 3) моделировалось для соотношений вмещающая порода – сульфиды 95:5 и 50:50 во всём рассматриваемом диапазоне температур.

Из моделируемых растворов на ЦОФ образуются минералы (табл. 1) Fe и Al из класса оксидов и гидроксидов: гётит (0.76–0.77 В и 7.0–7.3, +40–+45°C) и гиббсит (0.95 В и 5.7, только при –25°C); сульфаты Fe, Cu, Al, K и Ca: фиброферрит (0.76–0.97 В и 4.9–8.0, –25–+45°C), алуноген (0.78–0.97 В и 4.9– 8.0, –25–+45°C), вудвардит (0.76–0.9 В и 4.9–8.0, 0–+45°C) и гипс (0.76–0.97 В и 5.3–7.9, –25 до –5 и +10–+45°C); карбонаты Ca, Mg и Zn: кальцит (0.78–0.79 В и 6.0–8.0, 0–+5°C), магнезит и смитсонит (0.78–0.97 В и 5.3–7.4, –25–+25°C); арсенаты Fe, Cu и Pb: скородит (0.89–0.97 В и 5.3–6.3, –25 до –5°C), миметезит (0.95–0.97 В и 5.3–5.5, –25 до –15°C), оливенит и байлдонит (0.78–0.97 В и 4.9–8.0, –25–+45°C) и силикаты Na, Al, Fe: аллофан и нонтронит имеют те же параметры, что и два предыдущих арсената. Следует заметить, что с увеличением сульфидной составляющей до 50% из систем исчезают гётит, гиббсит, кальцит и аллофан, но появляется миметезит. При этом температурный интервал кристаллизации ряда техногенных минералов (гипс, алуноген, фиброферрит, магнезит, смитсонит, оливенит и байлдонит) значительно расширяется.

Из моделируемых растворов на СОФ формируются минералы (табл. 1) Fe и Al из класса оксидов и гидроксидов: гётит (0.75–0.95 В и 5.7–8.0, –25–+45°C) и гиббсит (0.89–0.95 В и 5.7–6.3, –25 до –5°C), сульфаты Fe, Cu, Al, K и Ca: фиброферрит и алуноген (0.75–0.97 В и 5.1–8.0, –25–+45°C), вудвардит (0.75–0.99 В и 6.3–8.0, –5–+45°C) и гипс (0.75–0.78 В и 7.3–

Таблица 4. Усредненный химический состав хвостов обогащения с учетом минералов зоны цементации

Минерал	Содержание, %
Сульфиды	
Пирит FeS ₂	8.0
Пирротин Fe _{1-x} S _n	11.0
Арсенопирит FeAsS	10.0
Халькопирит CuFeS ₂	11.0
Галенит PbS	1.0
Сфалерит ZnS	1.0
Медь самородная Cu	2.0
Ковеллин CuS	2.0
Халькозин Cu ₂ S	2.0
Борнит Cu ₅ FeS ₄	2.0
Вмещающая порода	
Гроссуляр Ca ₃ Al ₂ [Si ₃ O ₁₂]	3.1
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	2.5
Клинохлор Mg ₅ [Al ₂ Si ₃ O ₁₀](OH) ₈	5.0
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2.2
Биотит NaFe ₃ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂	2.2
Турмалин NaFe ₃ Al ₆ [BO ₃] ₃ [Si ₆ O ₁₈](OH) ₄	35.0

8.0, +5–+45°C), карбонаты Ca, Mg и Zn: кальцит (0.78–0.79 В и 8.0, 0 до +5°C), магнезит (0.75–0.97 В и 5.1–8.0, –25–+45°C), смитсонит (0.79–0.95 В и 5.7–8.0, –25–+5°C), арсенаты Fe, Cu и Pb: скородит (0.89–0.92 В и 6.0–6.3, –25 до –5°C), оливенит (0.91–0.95 В и 5.7–6.4, –25–+5°C), байлдонит (0.89–0.95 В и 5.7–6.3, –25 до –5°C), дюфтит (0.86–0.89 В и 5.1–6.3, +15–+45°C), силикаты Na, Al, Fe: аллофан и нонтронит (0.75–0.97 В и 5.1–8.0, –25–+45°C). С увеличением сульфидной составляющей до 50 % из систем исчезают кальцит и аллофан, но появляются гётит и дюфтит. При этом температурный интервал кристаллизации ряда техногенных минералов (гипс, фиброферрит, байлдонит) увеличивается.

На 3-ем хвостохранилище из моделируемых растворов выпадают минералы (табл. 1) Fe и Al из класса оксидов и гидроксидов: гётит (0.79–0.97 В и 5.4–7.4, –25–+45°C) и гиббсит (0.77–0.82 В и 6.2–7.8, +25–+45°C); сульфаты Fe, Cu, Al, K и Ca: вудвардит (0.75–0.79 В и 7.3–7.9, +5–+45°C), плюмбоярозит (0.82–0.97 В, 5.4–7.4,

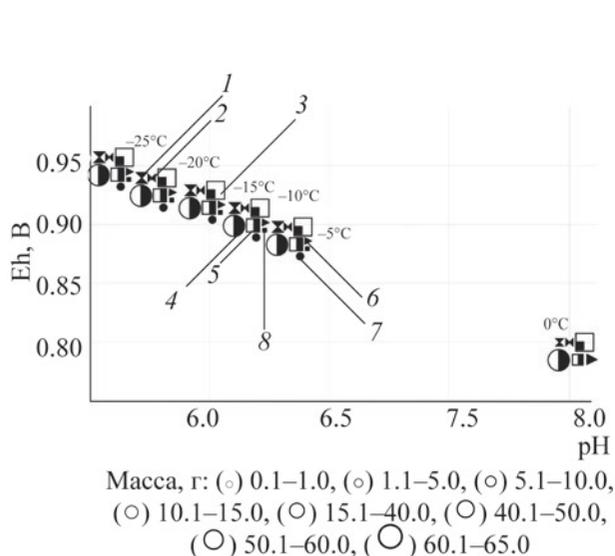


Рис. 7. Зависимость масс вторичных минералов от Eh-pH характеристик растворов в интервале температур от -25 до 0°C (соотношение сульфиды – вмещающие породы 5:95 с учётом минералов зоны цементации): (1) магнезит, (2) смитсонит, (3) аллофан, (4) нонтронит, (5) алуноген, (6) вудвардит, (7) оливенит, (8) байдлонит.

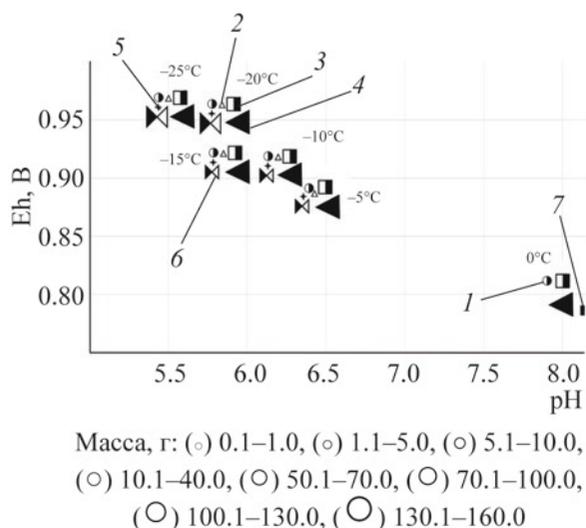


Рис. 9. Зависимость масс вторичных минералов от Eh-pH характеристик растворов в интервале температур от -25 до 0°C (соотношение сульфиды – вмещающие породы 95:5 с учётом минералов зоны цементации): (1) нонтрони, (2) гипс, (3) алуноген, (4) фиброферрит, (5) старкеит, (6) хальканит, (7) англезит.

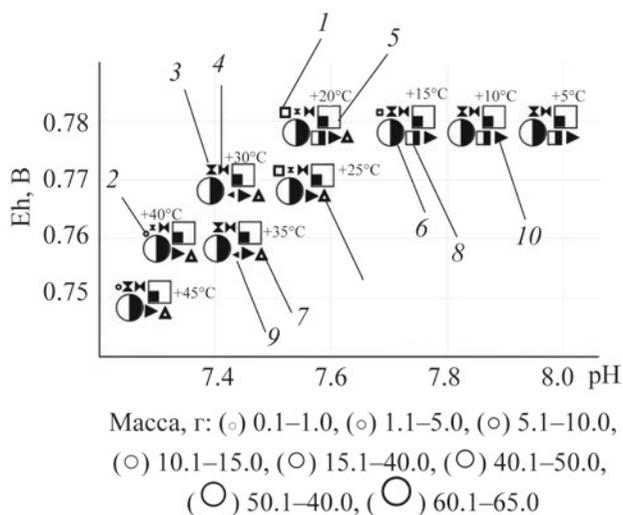


Рис. 8. Зависимость масс вторичных минералов от Eh-pH характеристик растворов в интервале температур от 5 до 45°C (соотношение сульфиды – вмещающие породы 5:95 с учётом минералов зоны цементации): (1) гиббсит, (2) гетит, (3) магнезит, (4) смитсонит, (5) аллофан, (6) нонтронит, (7) гипс, (8) алуноген, (9) фиброферрит, (10) вудвардит.

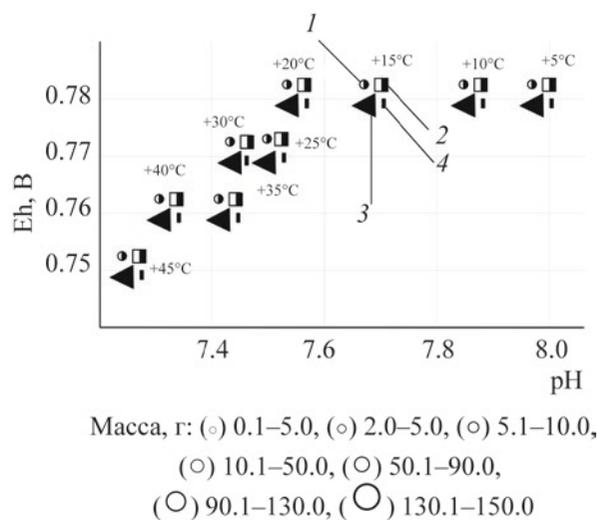


Рис. 10. Зависимость масс вторичных минералов от Eh-pH характеристик растворов в интервале температур от 5 до 45°C (соотношение сульфиды – вмещающие породы 95:5 с учётом минералов зоны цементации): (1) нонтрони, (2) алуноген, (3) фиброферрит, (4) англезит.

–25–+5 °С), гипс, алуноген и фиброферрит (0.79–0.97 В и 5.4–7.4, –25–+45°С); карбонаты Mg и Zn: магнезит и смитсонит имеют параметры, одинаковые с гипсом; арсенаты Fe, Cu и Pb: скородит (0.89–0.92 В и 6.0–6.3, –25 до –5°С), а миметезит и дюфтит, также как и силикаты Na, Al, Fe: аллофан и нонтронит имеют параметры гипса. С увеличением сульфидной составляющей до 50% из систем исчезают вудвардит и аллофан, но появляются фиброферрит, плюмбоярозит, скородит и миметезит. При этом температурный интервал кристаллизации ряда техногенных минералов (гётит, гиббсит, гипс, алуноген, фиброферрит и дюфтит) расширяется.

Далее рассмотрим окисление хвостов обогащения усреднённого состава (табл. 4) с учётом минералов зоны вторичного сульфидного обогащения (самородная медь, ковеллин, борнит и халькозин), которые характерны для хвостохранилища ЦОФ, т. к. там складировались отходы обогащения медно-оловянных руд м. Фестивальное, в которых эти минералы ярко проявлены [23].

Моделирование проводилось с учетом минералов зоны цементации для соотношений сульфиды – вмещающая порода 5:95, 50:50 и 95:5. На рис. 7–10 показана зависимость Eh–рН параметров кристаллизации техногенных минералов из растворов дренажных вод и их масса в интервале отрицательных и положительных температур (при соотношении 5:95 и 95:5).

В данных системах кристаллизуются минералы (табл. 1) Al и Fe из класса оксидов и гидроксидов: гиббсит (0.77–0.78 В и 7.5–7.8, +15–+25°С), гётит (0.75–0.76 В и 7.3–7.4, +40–+45°С); сульфаты Mg, Ca, Al, Fe, Cu и Pb: старкеит и халькантит (1.11 В и 2.2–2.5, –25 до –5°С), гипс (0.75–1.11 В и 2.2–7.6, –25–5 и +20–+45°С), алуноген (0.85–1.15 В и 1.3–7.6, –25–+45°С), фиброферрит (0.76–1.15 В и 1.3–7.5, –25–+45°С), вудвардит (0.75–0.96 В и 5.6–8.0, –25–+45°С), англезит (1.12–1.15 В и 1.3–1.5, 0–+45°С); карбонаты Mg и Zn: магнезит и смитсонит (0.75–0.96 В и 5.6–8.0, –25–+45°С); арсенаты Cu и Pb: оливенит и байлдонит имеют параметры карбонатов и силикаты Al и Fe: аллофан (0.75–0.95 В и 5.7–7.6,

–25–+45°С) и нонтронит (0.85–1.15 В и 1.3–7.6, –25–+45°С).

Увеличение сульфидной составляющей до 50% в отходах обогащения приводит к исчезновению в моделях гиббсита и гётита, а до 95% – вудвардита, магнезита, смитсонита, оливенита, байлдонита и аллофана, но появляются старкеит, халькантит и англезит. При этом с увеличением сульфидной составляющей в системе, температурный интервал кристаллизации у алуногена, фиброферрита расширяется, а у гипса, смитсонита, аллофана и нонтронита сужается.

Установлено, что из дренажных вод часть минералов выпадает только при одной температуре: познякит (+25°С), роуволфит (+35°С), а другие в её определенном интервале: кальцит (0–+5°С), англезит (0–+45°С), ктенасит (+15–+20°С), клиноклаз (+15–+40°С), ярозит, сидерит, питтицит и вивианит (+15–+45°С), старкеит и халькантит только в криогенезе (–25––5°С). Большая часть минералов кристаллизуется во всем рассматриваемом диапазоне температур.

Как отмечалось выше, соотношение сульфид – вмещающая порода, т. е. содержание сульфида при окислении играет не последнюю роль. Одни минералы исчезают с увеличением сульфидной составляющей (гётит, гиббсит, вудвардит, кальцит, магнезит, смитсонит, оливенит, байлдонит и аллофан), а другие при этом появляются (старкеит, халькантит, фиброферрит, плюмбоярозит, англезит, скородит, дюфтит и миметезит).

Масса выпавших минералов изменяется от тысячных долей до десятков грамм. В моделируемых системах у ряда минералов с ростом температуры она чаще всего возрастает (фиброферрит, байлдонит, дюфтит, аллофан), а у большинства уменьшается. Результаты, полученные при моделировании, показали, что в интервале температур от –25 до 0°С содержание элементов Zn, As, S, Pb, Na и K в моделируемых растворах снижается, а от 0 до +45°С концентрация As, Cu, Pb, Na, K изменяется незначительно. Поведение S, Ca и Mg (от –25 до +45°С) при окислении сульфидов неоднозначно.

Характерной ассоциацией гипергенных минералов всех хвостохранилищ являются: гётит, гиббсит, гипс, вудвардит, фиброферрит, алуноген, магнезит, смитсонит, скородит, аллофан и нонтронит. При этом на хвостохранилище ЦОФ в парагенезисе отмечаются: арсенаты оливинит, байлдонит и миметезит, на СОФ только дюфтит, а на 3-ем дюфтит и плюмбоярозит (сульфат). При наличии в отходах обогащения минералов зоны цементации в ассоциацию входят халькантит, старкеит и англезит. Все гипергенные минералы, формирующиеся при моделировании, были найдены и отдиагностированы в горнопромышленной техногенной системе района [4].

Определяющими факторами формирования парагенезиса гипергенных минералов, выпадающих при окислении сульфидных руд в штольнях, карьерах и хвостах обогащения на хвостохранилищах, являются: соотношение между самими сульфидами, между сульфидами и вмещающей их породой, а также наличие минералов вторичного сульфидного обогащения.

ВЫВОДЫ

Моделирование формирования рудничных вод в интервале температур от -25 до $+45^{\circ}\text{C}$ показало, что формирующиеся растворы имеют Eh-pH параметры от 0.55 до 1.21 В и 0.4–10.0, а шламовых и дренажных – от 0.75 до 1.15 В и 1.3–8.0. Из рудничных вод кристаллизуются минералы: Fe, Cu, Pb и Zn из класса оксидов и гидроксидов, сульфатов и арсенатов, а из шламовых и дренажных: Fe, Cu, Pb, Zn, Al, Ca, Mg, K и Na из класса оксидов и гидроксидов, сульфатов, карбонатов, арсенатов, фосфатов и силикатов. Парагенезис гипергенных и техногенных минералов, формирующихся из рудничных вод включает: гётит, халькантит, роуволфит, познякит (при температуре $+25$ – $+30^{\circ}\text{C}$), антлерит ($+35$ – $+45^{\circ}\text{C}$), госларит (-20 и -25°C), англезит, плюмбоярозит и скородит. Парагенезис минералов формирующихся из шламовых и дренажных вод значительно расширяется. В него дополнительно входят: гиббсит, гипс, алуноген, ярозит, ктенасит ($+15$ – $+20^{\circ}\text{C}$), старкеит и халькантит выпадают только в криогенезе (-25 до -5°C), вудвардит, фиброферрит, кальцит, магнезит, сидерит, смитсонит, питтицит,

оливинит, байлдонит, клиноклаз ($+15$ – $+40^{\circ}\text{C}$), мимкетезит, дюфтит, вивианит ($+15$ – $+45^{\circ}\text{C}$), аллофан и нонтронит.

Концентрация элементов в рудничных водах и их минерализация на порядок и два выше при отрицательных температурах, чем при положительных ее значениях и значительно выше, чем при формировании шламовых и дренажных вод. Масса выпавших минералов из рудничных вод достигает 260 г, а из шламовых и дренажных 230 г.

Как до момента кристаллизации минералов, так и после, высококонцентрированные растворы техногенных вод попадают в поверхностные и грунтовые. Установлена круглогодичная нагрузка элементами сульфидных руд на гидросферу хвостохранилищ: СОФ (11.6 г/л), а 3-его (10.9 г/л) и ЦОФ (10.7 г/л). Рассчитанная ежегодная масса загрязняющих веществ, смываемых дождевыми и тальными водами в водные объекты из 3-его хвостохранилища, достигает (кг): As – 472, Cu – 346, Fe – 448, Pb – 103, Zn – 1387, а суммарно – 2755. Превышение фоновых концентраций составляет (раз): As – 445, Cu – 111, Fe – 1073, Pb – 17 и Zn – 587 [24].

Из выше сказанного следует, что из хвостов обогащения необходимо провести комплексное извлечение полезных компонентов, а иначе их можно потерять, т. к. они могут окисляться на протяжении 600 лет [25]. Далее следует произвести рекультивацию хвостохранилищ с учётом характеристик растворов, полученных нами с помощью физико-химического моделирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ханчук, А.И., *Рудные месторождения континентальных окраин*, Владивосток: Дальнаука, 2000, с. 5.
2. *Минерализованные зоны Комсомольского района*. Москва: Наука, 1967. 115 С.
3. *Геология, минералогия и геохимия Комсомольского района*. Москва: Наука, 1971, 335 С.
4. Зверева, В.П., *Экологические последствия гипергенных процессов на оловорудных месторождениях Дальнего Востока*, Владивосток: Дальнаука, 2008, 165 С.
5. Жукова, Н.В., *Ученые заметки ТОГУ*, 2013, Т. 4, № 4, с. 1602.

6. Уланова, Д.И., *Тихоокеанская звезда*, 30 августа 2011, с. 1.
7. Крупская, Л.Т., Черенцова, А.А., Майорова, Л.П., Голубев Д.А., *Экол. хим.*, 2016, Т. 25, № 1, с. 86.
8. Карпов, И.К., Киселёв, А.И., Летников, Ф.А., *Моделирование природного минералообразования на ЭВМ*. Москва: Недра, 1976, 255 С.
9. Yokokawa, H., *J. Nat. Chem. Labor. Industry*, 1988, vol. 83, p. 27.
10. SUPCRT Database 1992–1998 Geopig, Arizona State University. <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>.
11. Robie, R.A., Hemingway, B.S., *Thermodynamic properties of minerals and related substancies of 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures*. Washington, 1995, 461 P.
12. Чудненко, К.В., *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*, Новосибирск: Гео, 2010, 287 С.
13. Ерёмин, О.В., Винниченко, С.В., Юргенсон, Г.А., *Вест. Отд. наук о Земле РАН*, 2006, № 1, с. 19.
14. Чарыкова, М.В., Кривовивчев, В.Г., Депмайер, В., *ЗРМО*, 2009, № 6, с. 105.
15. Чудненко, К.В., Карпов, И.К., *Селектор-Windows. Краткая инструкция*, Иркутск, 2003, 90 С.
16. Хорн, Р., *Морская химия*, Москва: Мир, 1972, 398 С.
17. Василенко, Г.П., *Окончательный отчёт по результатам исследований по Программе ГКНТ СМ СССР “Рациональное использование минерального сырья” (РИМС)*. Владивосток: ДВГИ ДВО АН СССР, 1989, 54 С.
18. Zvereva, V.P., Yastremskaya, E.A., Pyatakov, A.D., *Environ. Eng. Comp. Applicat.*, 2015, p. 89.
19. Zvereva, V., Kostina, A., Frolov, K., *Adv. Mater. Res.*, 2014, vols. 989–994, p. 1297.
20. Zvereva, V., Frolov, K., Kostina, A., *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 2014, vol. 87, p. 469.
21. Zvereva, V., Frolov, K., Kostina, A., *Adv. Mater. Res.*, 2014, vol. 1051, p. 457.
22. Зверева, В.П., Фролов, К.Р., Лысенко, А.И., Пятаков, А.Д. *Эколого-химическая оценка воздействия гипергенных процессов, протекающих в сульфидсодержащих отходах горнопромышленных техногенных систем Дальнего Востока, на гидросферу методом физико-химического моделирования*. Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2016. 287 С.
23. Степанова, М.В., *Кандидатская (геол.-минер.) диссертация*, Владивосток, 1972.
24. Фролов, К.Р., *Кандидатская (хим.) диссертация*, Владивосток, 2016.
25. Бортникова, С.Б., *Докторская (геол.-минер.) диссертация*, Новосибирск, 2001.

Komsomolsky Tin-Ore District Mining Technogenic System and the Parameters of Hypergenic and Technogenic Minerals Formation in It (Far East of Russia)

V. P. Zvereva^{a*} and K. R. Frolov^b

^a Far East Geological Institute, Far East Branch, Russian Academy of Sciences,
pr. 100-Letiya Vladivostoka 159, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: zvereva@fegi.ru

^b Far Eastern Federal University, ul. Sukhanova 8, Vladivostok, 600091 Russia

Abstract—The article shows the conditions of 29 hypergene (secondary) minerals crystallization from mine, drainage, and slime waters in tin-sulfide ores mining technogenic system of Komsomolsky district, Far East of Russia. The results were obtained using “Selektor” software complex. For the temperature range from –25 to +45°C the Eh–pH characteristics and the temperatures of hypergene minerals formation, as well as their mineral associations depending on sulfide ores and their hosts rocks are determined.

Keywords: physico-chemical modeling, hypergenesis, technogenesis, hypergene and technogenic minerals, tailings, tailing dam, ecological state assessment, verification, mine, drainage, and slime waters, associations or paragenesis



Экологическая химия 2020, 29(1); 49–58.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ВОСТОЧНОГО КАЗАХСТАНА – ГЛИНИСТОЙ ЧАСТИ “ХВОСТОВ” ГРАВИТАЦИИ ЦИРКОН-ИЛЬМЕНИТОВОЙ РУДЫ

В. З. Абдрахимов*

*Самарский государственный экономический университет,
ул. Советской Армии 141, г. Самара, 443090 Россия
e-mail: 3375892@mail.ru

Поступило в редакцию 25 ноября 2019 г.

Восточно-Казахстанская область в силу исторически сложившегося развития, связанного с преобладанием цветной металлургии и горнодобывающей промышленности, является одним из наиболее неблагоприятных регионов в Республике Казахстан. За счет вовлечения многотоннажных промышленных отходов в производство керамических материалов массового потребления, к которым относятся стеновые материалы, возможно кардинально изменить параметры сырьевой базы Казахстана, что способствует также снижению экологической напряженности в регионах. Особый интерес для керамической промышленности Казахстана представляет глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд Караоткельского месторождения Восточно-Казахстанской области (ГЦИ). Которая по своим запасам значительно превышает запасы используемых в настоящее время глинистых материалов Веселовского, Артемовского, Нижне-Увельского (Россия) и Целиноградского (Казахстан) месторождений вместе взятых. Цель работы: с помощью современных методов анализа исследовать физико-химические свойства отхода цветной металлургии – глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд. Исследования показали, что основным глинистым минералом в ГЦИ является каолинит, который в отличие от его содержания в природных каолинах плохо окристаллизован. В плохо окристаллизованных структурах каолинита и при повышенном содержании в глинистых компонентах оксида железа (Fe_2O_3 более 5%), наблюдается изоморфное замещение некоторой части ионов алюминия ионами Fe^{3+} . В физико-химическом понимании это твердый раствор замещения. Индекс кристалличности ГЦИ равен 0.68 (третий класс). Эта несовершенная кристаллизация связана с изоморфным замещением катионов. Минералогический состав ГЦИ, в отличие от природных глинистых материалов, имеет сложный состав и представлен следующими минералами: мас. %: каолинит 43–48, гидрослюда + монтмориллонит 8–12, кварц 13–16, полевошпат (альбит) 18–20, доломит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа (лимонит) 3, содержание органических примесей 0.8–0.98.

Ключевые слова: цветная металлургия, глинистая часть “хвостов” гравитации, физико-химические анализы, химический и минералогический составы

ВВЕДЕНИЕ

В Восточно-Казахстанской области земли загрязняются токсичными соединениями меди, цинка, кадмия, свинца, мышьяка. Источниками загрязнения являются предприятия цветной металлургии.

Восточно-Казахстанская область, в силу исторически сложившегося развития, связанного с преобладанием цветной металлургии и горнодобывающей промышленности, является одним из наиболее неблагоприятных регионов в Республике Казахстан. Основные предприятия горно-металлургического комплекса расположены в зоне наиболее густой речной сети. Вследствие технической необходимости, здесь же расположены наиболее крупные предприятия теплоэнергетики. Такое расположение означает, что все загрязняющие вещества с газообразными, жидкими и твердыми отходами от промышленных предприятий неизбежно попадают в речную сеть, почву, нанося экологический ущерб, как биоценозам, так и населению области.

Основным источником загрязнения атмосферного воздуха являются выбросы от стационарных источников 372 предприятий. В результате по уровню выбросов вредных веществ в атмосферу на единицу площади Восточно-Казахстанская область в Казахстане находится на пятом месте после Павлодарской, Карагандинской, Северо-Казахстанской и Джезказганской областей. Из девяти городов в Казахстане, где наблюдается наиболее высокий уровень загрязнения атмосферы, три: Усть-Каменогорск, Риддер, Зыряновск находятся в Восточно-Казахстанской области. В атмосфере города Усть-Каменогорска и поселка Глубокое значительная доля загрязняющих веществ приходится на диоксид серы и на взвешенные вещества. Большое количество газов выделяется при переработке минерального сырья на металлургических предприятиях. В состав газов входят: двуокись серы, окислы углерода, окислы азота, хлор, тяжелые металлы. Особенно много двуокиси серы вырабатывается при переработке сульфидного сырья на предприятиях цветной металлургии, а также при сжигании семипалатинских углей, обладающих повышенным содержанием серы,

которая на предприятиях теплоэнергетики никак не утилизируется и поступает в атмосферу.

Поскольку в настоящее время природные сырьевые ресурсы истощены, необходимо вовлекать в производственный оборот многотоннажные отходы производств цветной металлургии для производства керамических материалов строительного назначения [1–6].

За счет вовлечения многотоннажных промышленных отходов в производство керамических материалов массового потребления, к которым относятся стеновые материалы, возможно кардинально изменить параметры сырьевой базы Казахстана и России, что способствует также снижению экологической напряженности в регионах [7–10].

Одним из перспективных источников сырьевых материалов для производства керамических изделий могут стать отходы цветной металлургии. Особый интерес для керамической промышленности Казахстана представляет глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд Караоткельского месторождения Восточно-Казахстанской области (ГЦИ).

Цель работы: с помощью современных методов анализа исследовать физико-химические свойства отхода цветной металлургии – глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Караоткельское месторождение циркон-ильменитовых руд находится в Восточном Казахстане в 250 км от г. Усть-Каменогорска. По оценке геологов, запасы ГЦИ составляют 230–240 млн. т, что значительно превышает запасы используемых в настоящее время Веселовского, Артемовского, Нижне-Увельского (Россия) и Целиноградского (Казахстан) месторождений взятых вместе [11, 12]. ГЦИ получается после дезинтеграции и грохочения руды в виде суспензии влажностью 37–45%. Цвет ГЦИ от светло-желтого до розового, плотность 2.36–2.42 г/см³.

ГЦИ, в отличие от традиционных глин, отличается более равномерным составом, так как получается мокрогравитационным способом. Известно, что каолины обогащаются мокрогравитационным и сухим способом, при этом первый

Таблица 1. Качественные характеристики 10 проб ГЦИ

№ пробы	Число пластичности	Чувствительность к сушке, с	Гранулометрический состав, содержание фракций, %					Группа сырья ГОСТ 9169-91
			0.1–0.05, мм	0.05–0.01, мм	0.01–0.005, мм	0.005–0.001, мм	< 0.001, мм	
1	25	90	0.8	12.1	16.1	23.0	48	Средне-дисперсное
2	23	100	0.9	14.0	18.1	24.2	42.8	
3	24	100	0.8	14.1	17.5	21.1	46.6	
4	23	100	0.7	18.4	22.3	15.7	42.9	
5	22	110	0.6	19.6	22.2	15.8	41.8	
6	24	100	0.8	16.0	19.3	18.8	44.8	
7	24	110	0.9	15.9	19.2	18.4	44.4	
8	23	100	0.7	16.2	19.0	18.0	45.0	
9	24	100	0.9	16.0	18.4	18.2	45.4	
10	25	90	0.8	12.0	16.2	24.0	47	

Таблица 2. Оксидный химический состав 10 проб ГЦИ

№ пробы	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	П.п.п.	SiO ₂ (свободный)
1	58.70	23.39	5.55	1.8	1.22	1.62	0.11	7.1	24.8
2	55.85	25.28	5.53	1.88	1.24	1.70	0.10	7.5	20.8
3	61.09	22.23	6.32	1.10	1.12	1.37	0.09	6.1	22.4
4	60.10	23.23	6.22	1.0	1.12	1.32	0.1	6.9	23.4
5	61.3	21.4	6.04	1.0	1.20	1.57	0.12	6.1	24.2
6	60.30	22.4	6.20	1.16	1.21	1.56	0.1	6.13	24.0
7	59.0	23.7	6.30	1.26	1.20	1.57	0.09	6.14	22.8
8	58.8	23.9	6.32	1.24	1.18	1.59	0.10	6.13	23.2
9	57.8	24.3	6.4	1.2	1.9	1.99	0.08	6.15	21.5
10	57.0	25.1	6.38	1.34	1.6	2.1	0.07	6.20	20.4

способ является эффективным [13, 14]. Кроме того, добыча ГЦИ не нуждается в предварительных вскрышных работах и в усреднении [15–22]. В табл. 1 и 2 приведены качественные характеристики и химические оксидные составы 10 проб ГЦИ.

Как видно из табл. 1 и 2, ГЦИ более однородна в отличие от традиционных тугоплавких глин. Однородность сырья, сформованного из глины, выдержанной в глинозапастнике, повышается, а прочность изделий увеличивается на 10–15%, по

сравнению с изделиями изготовленными из глины взятой непосредственно из карьера [23]. Так, например, такие известные глины, как Нижне-Увельская, Николаевская и Веселовская имеют непостоянный химический состав, содержащий соответственно, оксиды, мас. %: SiO₂ 54–77, 59–72, 47–84; Al₂O₃ 18–41, 21–41, 21–27 [11]. Химический состав ГЦИ, как видно из табл. 3, в таких пределах не колеблется, так как при извлечении из нее руды цветных металлов мокрогравитационным способом происходит ее усреднение.

Таблица 3. Поэлементный химический состав ГЦИ

Элементы, %									
О	Na	Mg	Al	Ti	Si	Zr	K	Ca	Fe
55.802	0.28	0.34	14.9	0.43	24.78	0.078	0.19	0.27	2.58

В табл. 3 представлен усредненный поэлементный химический состав ГЦИ. Поэлементный химический состав проведен с помощью электронного растрового сканирующего микроскопа Philips 525M.

“Хвостохранилище” для ГЦИ разбита на две секции. После накопления 1 секции “хвостохранилища” глинистой суспензией, последняя поступает в секцию 2. По мере накопления 2 секции в 1 секции ГЦИ высушивается до нормальных эксплуатационных свойств.

Электронный растровый сканирующий микроскоп Philips 525M показал наличие в ГЦИ циркона (табл. 3). По суммарному содержанию $Al_2O_3+TiO_2$ ГЦИ относится к полукислым материалам с высоким содержанием красящих оксидов (Fe_2O_3 более 3%). По содержанию частиц размером менее 0.001×10^{-3} м ГЦИ относится к дисперсному сырью, по пластичности к среднепластичному, по чувствительности к сушке к среднечувствительному, по огнеупорности к тугоплавкому (огнеупорность 1500–1550°C), по спекаемости – сильноспекающееся сырье с интервалом спекания 120–150°C.

Результаты физико-химических исследований показали, что глинистые минералы в исследуемых

“хвостах” в значительной степени представлены каолинитом.

На термограмме четко выражен присущий каолиниту эндотермический эффект с максимумом 580°C, но имеется и сравнительно небольшой эффект монтмориллонита – 140°C (рис. 1).

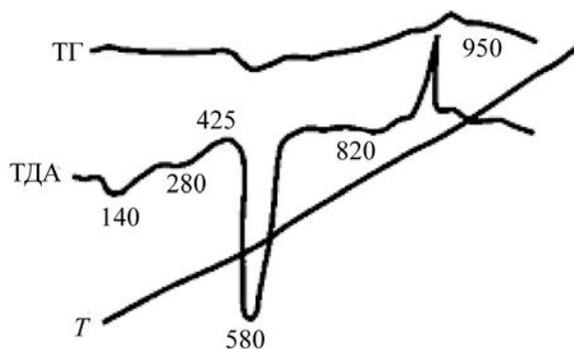
Экзотермический эффект с максимумом при температуре 425°C объясняется процессами окисления и сгорания органических примесей (содержание гумусовых веществ в ГЦИ 0.8–0.98%), а с максимумом (эндотермическим) при 820°C связана диссоциация кальцита. Экзотермический эффект при 950°C соответствует процессам возникновения новообразований, появляющихся при этой температуре в ГЦИ [24–32].

Под микроскопом в иммерсионных препаратах каолинит наблюдается в виде бесцветных тонкодисперсных частиц с показателями светопреломления $N_{cp} - 1.560$, размеры которых не превышают 10–15 мкм. На рис. 2 представлена структура образца из ГЦИ.

На рентгенограмме характерны интенсивные линии каолинита ($d/n = 0.461; 0.385$ и 0.168 нм), присутствие слабых линий ($d/n = 0.375$ и 0.218 нм) обусловлено гидрослюдой, а линии ($0.441; 0.283$ и 0.247 нм) характерны для монтмориллонита (рис. 3).

На ИК-спектре (рис. 4) каолинит имеет интенсивные полосы колебаний связей Si–O в области 452, 472, 1030, 1100 cm^{-1} (частота колебаний равна $10^4/\lambda$, где λ – длина волны в мк). Si–O–Al – 536 cm^{-1} и Al–OH – 912 и 938 cm^{-1} . Полосы 1164 cm^{-1} , как установлено, соответствуют колебаниям адсорбированных на поверхности минерала молекул воды; полоса 848 cm^{-1} на ИК-спектре соответствует монтмориллониту и возникает в результате деформационных колебаний структуры OH– групп, связанных с катионами Al^{3+} и Mg^{2+} .

Адсорбционно-люминесцентным анализом установлено, что в глинистой составляющей ГЦИ

**Рис. 1.** Термограмма глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд.

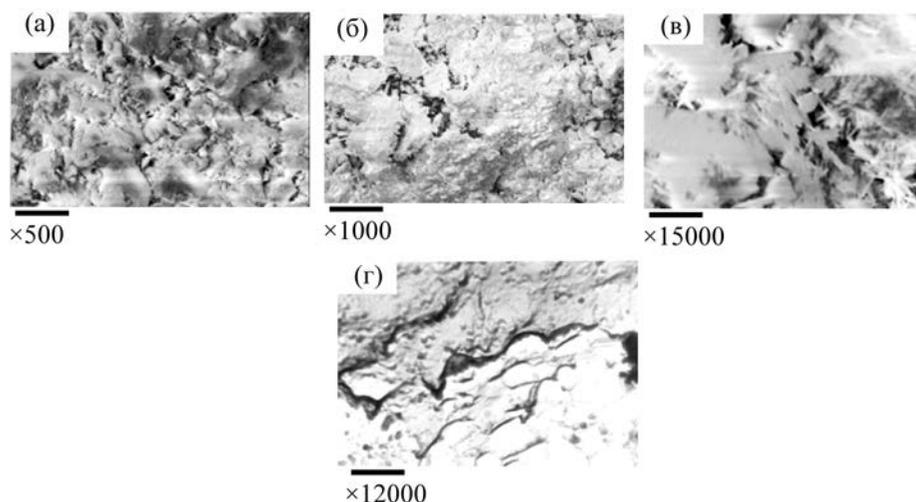


Рис. 2. Микроструктура ГЦИ. Анализы образцов, приведенных на рисунках (а)–(в) проводили на электронном растровом сканирующем микроскопе Philips 525М. Анализ образца приведенного на рисунке (г) проводили с помощью электронного микроскопа ЭМВ-100Б при ускоряющем напряжении 75 кВ и до 35000 кратном увеличении проводилось для получения наиболее полных данных о структурообразовании в керамических материалах различных составов.

монтмориллонитовый минерал 10–12% находится в форме смешанных образований с гидрослюдой. Это подтверждает и рентгенографический анализ. При съемке в области углов 3–50°С на дифрактограмме наблюдается линия 1.339 нм, что характерно для смешаннослойных глинистых образований (рис. 5).

Рентгенографический, ИК-спектроскопический, адсорбционно-люминесцентный и петрографический методы анализов позволяют определить минералогический состав ГЦИ, который представлен следующими минералами, мас. %: каолинит 43–48, гидрослюда + монтмориллонит 8–12, кварц 13–16, полевои шпат (альбит) 18–20, доломит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды желез (лимонит) 3, содержание органических примесей 0.8–0.98.

Таким образом, основным глинистым минералом в ГЦИ является каолинит, который в отличие от его содержания в природных каолинах плохо окристаллизован. В плохо окристаллизованных структурах каолинита и при повышенном содержании в глинистых компонентах оксида железа (Fe_2O_3 более 5%), наблюдается изоморфное замещение некоторой части ионов алюминия ионами Fe^{3+} [25, 29, 31, 33]. В физико-химическом понимании это твердый раствор замещения. Индекс кристалличности

ГЦИ равен 0.68 (третий класс). Эта несовершенная кристаллизация связана с изоморфным замещением катионов. В этом случае ионы железа неудаимы из кристаллической решетки без ее деструкции (разрушения). В химической интерпретации можно себе представить, что элементы структуры $\equiv Si-Al=O$ носят кислотный характер, а в том случае, когда алюминий изоморфно замещается Fe^{3+} , элементы структуры $\equiv Fe \cdots OH$ носят основной характер, как это предполагает автор работы относительно поглощения ионов водорода.

Наличие гидроксидов на базальной поверхности пакета каолинита создает условия для хорошего смачивания ее водой. Однако, молекулы воды могут находиться в незначительном количестве и между плоскостями, в особенности у плохо окристаллизованных каолинов.

Изоморфное замещение следует рассматривать основываясь на проявлении гибридизации S-P-связей в тетраэдре, что сказывается на изменении расстояния между атомами (ионами). Замещение иона алюминия (при Al–O равном 1.77×10^{-10} м) на ион железа (при Fe–O равном 1.86×10^{-10} м) увеличивает размер ячейки, и замещение алюминия железом расширяет тетраэдрический слой [33]. По мнению некоторых авторов [34–36], каолинит менее упорядочной структуры проявляет

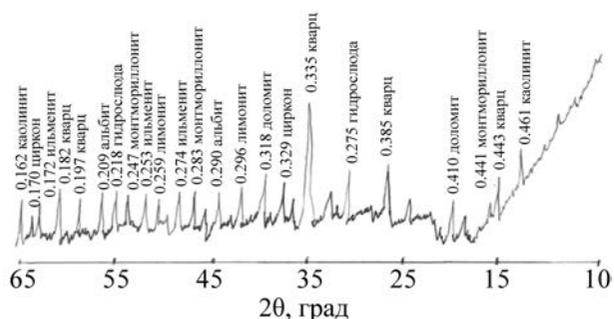


Рис. 3. Рентгенограмма ГЦИ.

реакционную способность выше, чем материал упорядочной структуры.

Авторами в работе [29] отмечается, что спекание глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд начинается с момента разрушения кристаллической решетки: для каолинита с 500°C, а для монтмориллонита с 800°C.

Чаще всего для количественной оценки процесса спекания принимают изменение плотности обжигаемого материала. При этом понятие “спекание” и “уплотнение” в обжиге даже отождествляют, что для многих практически важных случаев вполне оправдано [37].

Дифференциальные кривые нагревания показали, что кристаллическая решетка в ГЦИ начинает разрушаться при 580°C (рис. 1).

На рис. 6 показан температурный коэффициент линейного расширения ГЦИ [29].

До температуры 500°C образец из исследуемого материала претерпевает расширение, ТКЛР достигает своего наибольшего значения – 7.02×10^{-6} .

В интервале температур 20–500°C происходит удаление механически примешанной влаги и адсорбционно связанной воды. Особенно опасным периодом для образования трещин и разрыва сырца является температурный интервал 20–100°C, в этом интервале наблюдается интенсивный рост образца (рис. 6). Начиная с 100°C, испарение влаги замедляется и идет почти равномерно до 300°C. Затем, начиная с 300°C, процесс удаления адсорбционно связанной и межпакетной воды замедляется. Удаление межпакетной воды в ГЦИ начинается при температуре 280°C (рис. 6).

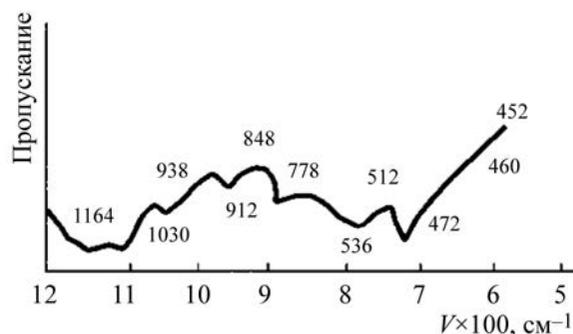


Рис. 4. ИК-спектр поглощения глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд.

Основная масса всех видов воды (за исключением химически связанной) удаляется при температурах до 500°C. При 500°C в ГЦИ начинается удаление из каолинита химически связанной (гидратной) воды. Удаление гидратной воды в интервале температур 500–600°C сопровождается небольшой усадкой (рис. 6).

После разрушения кристаллической решетки удаление гидратной воды продолжается до 820°C. Характер получившихся при этом фаз зависит от состава монтмориллонита, так как в монтмориллоните распространены изоморфные замещения Al^{3+} на Mg^{2+} и Fe^{2+} , Si^{4+} на Al^{3+} и Fe^{3+} и др., что нарушает электронейтральность решетки, создавая избыточные отрицательные заряды. При полной замене Al^{3+} на Fe^{3+} получается нонтротит [33]. Начиная с 600°C происходит интенсивная усадка.

Нонтротит – глинистый минерал, листовый силикат из группы монтмориллонита (группа смектитов) [38]. Химический состав переменный. В редких случаях он отвечает почти чисто железистому минеральному виду с химической формулой $Fe_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$, т. е. конечному члену изоморфного ряда с бейделлитом $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$. Обычно в существенных количествах содержит Al_2O_3 (до 14%) и Mg (до 8%). Содержит также CaO (до 2%), в небольших количествах K_2O , Na_2O , иногда NiO , Cr_2O_3 .

В основе структуры нонтротита лежит трёхслойный пакет типа талька или пиррофиллита (два слоя кремнекислородных тетраэдров, разделённых одним октаэдрическим из FeO_6), между которыми расположены молекулы воды

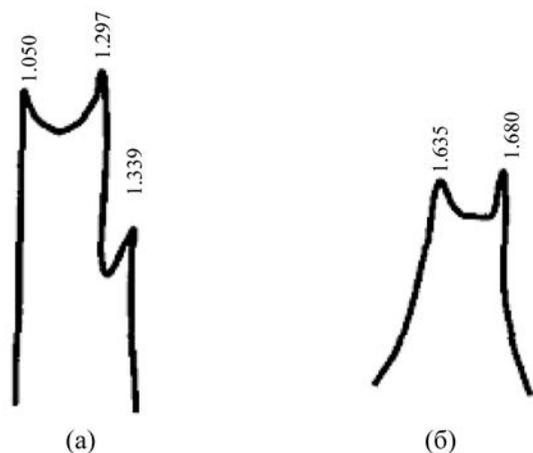


Рис. 5. Дифференциальные отражения на рентгенограммах ориентированных препаратов глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд: (а) воздушно-сухой, (б) насыщенный этиленгликолем.

с обмениваемыми основаниями Na и Al замещает Si в тетраэдрах. Нонтронит представляет собой как бы изоморфную смесь собственно нонтронита и монтмориллонита.

Таким образом, при низкотемпературном обжиге ГЦИ ведет себя как полиминеральное глинистое сырье, в большей мере соответствующее каолину.

Как видно из рис. 3, в состав ГЦИ входит и ильменит (FeTiO_3). Химический теоретический состав для FeTiO_3 : FeO – 47.34; TiO_2 – 52.66 [38]. Состав непостоянный. Обычно содержит Fe_2O_3 , которая изоструктурна с FeTiO_3 . Часто содержание Fe^{3+} связано с примесью гематита или магнетита (распад твердого раствора Fe_2O_3 в FeTiO_3). Иногда наблюдаемый небольшой избыток TiO_2 бывает обусловлен примесью рутила. Fe^{2+} частично изоморфно замещается Mg и Mn^{2+} , содержание которых существенно колеблется (повышено в магнезиальной и в марганцовой разновидностях – пикроильмените и манганильмените). Mg характерен для ильменита кимберлитовых пород.

Большинство природных ильменитов слабо магнитны, колебания магнитных свойств зависят от содержания Fe_2O_3 , входящей в состав минерала, от соотношения FeO и Fe_3O_3 (иногда магнитность

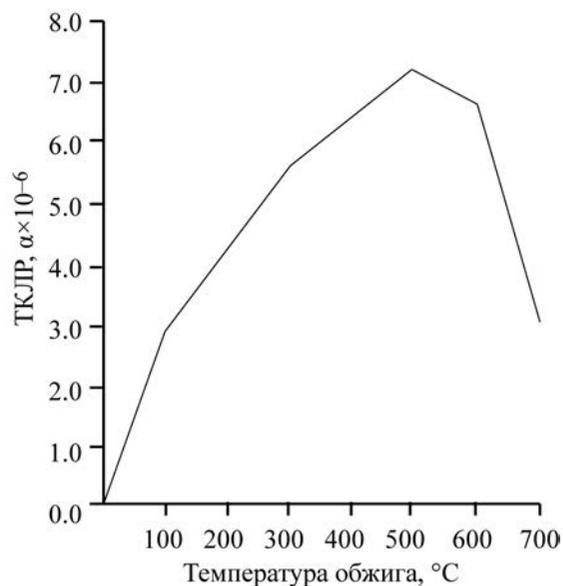


Рис. 6. Температурный коэффициент линейного расширения глинистой части “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд в интервале температур 20–700°C.

обусловлена включениями магнетита). Удельная магнитная восприимчивость и плотность возрастают в соответствии с увеличением содержания Fe_2O_3 ; вхождение MgO понижает магнитность минерала.

Поведение ильменитов при нагревании. Температура плавления 1365°C. В результате нагревания в вакууме до 1200°C богатый Fe_2O_3 ильменит из Литчфилда (США), содержащий продукты распада твердого раствора, становился однородным; при нагревании на воздухе ильменит распадается на псевдобрукит и рутил, или на гематит, рутил, псевдобрукит и др., при нагревании в атмосфере H_2S при 300°C образуется смесь рутила и пирита (Грунер).

Исследования показали, что в составе ГЦИ находится и циркон (рис. 3). Циркон $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ при нагревании до 1500–1550°C диссоциирует на двуокись циркония и кремнезем. Если охлаждение проводить очень медленно, окислы вновь соединяются, образуя циркон, но при быстром охлаждении обычно получается смесь моноклинной двуокиси циркония и стеклообразного кремнезема. Вероятно, в присутствии некоторых химических веществ диссоциация может происходить и при более низких температурах;

этому может способствовать бомбардировка частицами, образующимися вследствие распада радиоактивных веществ. В природе найдены значительные количества циркона, который диссоциировал полностью или частично. Такое состояние относят к метамиктному. Многие из зеленых цирконов метамиктны. Образцы из Монкэя, которые первоначально были зеленого цвета, после нагревания до 1450°C становились голубыми или желтыми [38].

Альбит относится к флюсующим добавкам, которые взаимодействуют в обжиге с глинистыми минералами и образуют более легкоплавкие соединения. Поэтому альбит снижает огнеупорность ГЦИ.

В составе ГЦИ находится лимонит, который относится к железистым примесям и представляет собой железную руду, состоящую из смеси гидратированных оксид-гидроксидов железа(III) в различном составе. Общая формула лимонита обычно записывается как $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, хотя это не совсем точно, так как отношение оксида к гидроксиду может варьироваться довольно широко.

ВЫВОДЫ

Таким образом, используя современные методы физико-химического анализа, исследования показали, что минералогический состав ГЦИ (глинистая часть “хвостов” гравитации циркон-ильменитовых руд) представлен следующими минералами, мас. %: каолинит 43–48, гидрослюда + монтмориллонит 8–12, кварц 13–16, полевошпат (альбит) 18–20, доломит 2, циркон 2, ильменит 3, оксиды железа (лимонит) 3, содержание органических примесей 0.8–0.98. Основным глинистым минералом в ГЦИ является каолинит, который в отличие от его содержания в природных каолинах плохо окристаллизован. В плохо окристаллизованных структурах каолинита и при повышенном содержании в глинистых компонентах оксида железа (Fe_2O_3 более 5%), наблюдается изоморфное замещение некоторой части ионов алюминия ионами Fe^{3+} . В физико-химическом понимании это твердый раствор замещения. Индекс кристалличности ГЦИ равен 0.68 (третий класс). Эта несовершенная кристаллизация связана с изоморфным заме-

щением катионов. В этом случае ионы железа неудаляемы из кристаллической решетки без ее деструкции (разрушения).

Дифференциальные кривые нагревания показали, что кристаллическая решетка в ГЦИ начинает разрушаться при 580°C. До температуры 500°C образец из исследуемого материала претерпевает расширение, ТКЛР достигает своего наибольшего значения – 7.02×10^{-6} .

ГЦИ достаточно успешно может использоваться в производстве керамических плиток: облицовочных, фасадных и плиток для полов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Хим. технол.*, 2018, № 1, с. 41.
2. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Перспектив. матер.*, 2018, № 3, с. 49.
3. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Бурение и нефть*, 2018, № 2, с. 50.
4. Кайракбаев, А.К., Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Стекло и керамика*, 2018, № 3, с. 30.
5. Кайракбаев, А.К., Абдрахимов, В.З., Пичкуров, С.Н., Абдрахимова, Е.С., *Экол. сист. прибор.*, 2018, № 3, с. 32.
6. Абдрахимов, В.З., *Экол. и пром-ть России*, 2018, Т. 22, № 5, с. 24.
7. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2018, Т. 27, № 1, с. 49.
8. Абдрахимов, В.З., Кайракбаев, А.К., Абдрахимова, Е.С., *Экол. сист. прибор*, 2017, № 9, сс. 43.
9. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., *Экол. хим.*, 2017, Т. 26, № 4, с. 190.
10. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Энергосбер. и водоподг.*, 2017, № 2, сс. 54–58.
11. Добужинский, В.И., *Новая технология керамических плиток*, Москва: Стройиздат, 1977, 232 С.
12. Абдрахимова, Е.С., Бурый, А.А., Абдрахимов, В.З., Помилуйков, О.В., Калейчик, С.П., *Физико-химические процессы при формовании, сушке и обжиге керамического кирпича и кислотоупоров*, Самара, СГАСУ, 2005, 166 С.
13. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Вест. ВКТУ, Усть-Каменогорск*, 1999, № 4, с. 162.
14. Книгина, Г.И., Вершинина, Э.В., *Лабораторные работы по технологии керамики и легких пористых заполнителей*, Москва: Высшая школа, 1972, 199 С.

15. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Физико-химические процессы при обжиге кислотоупоров*, СПб: "Недра", 2003, 288 С.
16. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Сборник трудов Восточно-Казахстанского технического университета. Проблемы технического прогресса и экологии в строительстве и других отраслях экономики Казахстана*, 1998, с. 3.
17. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Информационный листок ВКЦНТИ*, Усть-Каменогорск, 1997, № 36, 4 С.
18. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Вест. ВКТУ*, Усть-Каменогорск, 1999, № 2, с. 104.
19. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Новости науки Казахстана*, 1999, № 2, с. 29.
20. Абдрахимова, Е.С., Сайбулатов, С.Ж., Абдрахимов, В.З., *Комплексное использование минерального сырья*, 1998, № 6, с. 92.
21. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Вест. ВКТУ*, Усть-Каменогорск, 1999, № 3, с. 49.
22. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, Д.В., Абдрахимов, А.В., *Применение техногенного сырья в производстве кирпича и черепицы*, Санкт-Петербург: "Недра", 2004, 125 С.
23. Кашкаев, И.С., Шейман, Е.Ш., *Производство глиняного кирпича*, Москва: Высшая школа, 1970, 284 С.
24. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., Абдрахимов, А.В., *Материаловед.*, 2002, № 7, с. 35.
25. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., Абдрахимов, А.В., *Материаловед.*, 2002, № 12, с. 43.
26. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Материаловед.*, 2004, № 3, с. 50.
27. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Изв. вузов, Цветная металлург.*, 2004, № 4, с. 13.
28. Абдрахимов, В.З., Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, Д.В., Абдрахимов, А.В., *Огнеупоры и техническая керамика*, 2005, № 5, с. 38.
29. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Огнеупоры и техническая керамика*, 2005, № 9, с. 43.
30. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Изв. вузов, Сер. Хим. хим. технол.*, 2006, Вып. 10, сс 52.
31. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Ж. физ. хим.*, 2006, Т 80, № 7, с. 1.
32. Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов, В.З., *Ж. неорг. хим.*, 2007, Т. 52. № 3, с. 395.
33. Куколев, Г.В., *Химия кремния и физическая химия силикатов*, Москва: Высшая школа, 1965, 364 С.
34. Лебедев, Б.В., *Тр. ин-та НИИСтройкерамики*, 1965, Вып. 25, с. 200.
35. Лебедев, П.Д., Буз, М.А., *Строит. матер.*, 1965, № 8, с. 21.
36. Левицкий, И.А., Папко, Л.Ф., Гайлевич, С.А., *Стекло керам.*, 1998, № 12, с. 22.
37. Будников, П.П., Балкевич, В.Л., Бережной, А.С., Булавин, И.А., Куколев, Г.В., Полубояринов, Д.Н., Попильский, Г.Я., *Химическая технология керамики и огнеупоров*, Москва: Стройиздат, 1972, 553 С.
38. Бетехин, А.Г., *Курс Минералогии*, Москва: ГОСГЕОЛТЕХИЗДАТ, 1961, 538 С.

Physico-Chemical Studies of Wastes of Nonferrous Metallurgy of Easren Kazakhstan – Clay Part of “Tails” of Gravity Zircon-Ilmenite Ore

V. Z. Abdrakhimov*

Samara State University of Economics, ul. Sovetskoi Armii 141, Samara, 443090 Russia

**e-mail: 3375892@mail.ru*

Abstract—East Kazakhstan region due to the historically developed development associated with the predominance of non-ferrous metallurgy and mining industry, is one of the most disadvantaged regions in the Republic of Kazakhstan. Due to the involvement of multi-tonnage industrial waste in the production of ceramic materials of mass consumption, which include wall materials, it is possible to radically change the parameters of the raw material base of Kazakhstan, which also helps to reduce environmental tensions in the regions. Of particular interest for the ceramic industry of Kazakhstan is the clay part of the “tails” of gravity of zircon-ilmenite ores of the Karaotkel Deposit of the East Kazakhstan region (GCI). Which by their reserves significantly exceed the reserves currently used materials clay Veselovsky, Artyomovsk, lower-Uvelsky (Russia) and Tselinograd (Kazakhstan) deposits taken together. The purpose of the work: using modern methods of analysis to study the physical and chemical properties of waste nonferrous metallurgy-clay part of the “tails” gravity of zircon – ilmenite ores. Studies have shown that the main clay mineral in GCI is kaolinite, which, unlike its content in natural kaolins, is poorly crystallized. In poorly crystallized structures of kaolinite and with an increased content of iron oxide (Fe_2O_3 more than 5%) in clay components, isomorphic replacement of some part of aluminum ions by Fe^{3+} ions is observed. In physical and chemical understanding, it is a solid substitution solution. The GCI crystallinity index is 0.68 (third class). This imperfect crystallization is associated with isomorphic cation substitution. The mineralogical composition of GCI, unlike natural clay materials, has a complex composition and is represented by the following minerals, wt %: kaolinite 43–48, hydrolyde + montmorillonite 8–12, quartz 13–16, feldspar (albite) 18–20, dolomite 2, zircon 2, ilmenite 3, iron oxides (limonite) 3, organic impurities content 0.8–0.98.

Keywords: nonferrous metallurgy, clay part of “tails” of gravity, physical and chemical analyses, chemical and mineralogical compositions