

УДК 541.183.12

**М. С. Слободяник, д.х.н., проф.; Е. С. Яновська, к.х.н., доц.; І. В. Затовський, к.х.н.;  
О. Б. Марценюк; А. Д. Дадашев**

## **ЙОНООБМІННІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ УКРАЇНСЬКИХ МІНЕРАЛІВ В УМОВАХ ХІМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ШЛУНКОВО-КИШКОВОГО ТРАКТУ ЛЮДИНИ**

*Методами полум'яної фотометрії та рентгенфлуоресцентного аналізу досліджені йонообмінні властивості Сокирницького кліноптілоліту, шунгіту та сапонітової глини в умовах хімічного моделювання середовища шлунку (0,1 М НСІ) та кишечника (розчин  $\text{NaHCO}_3$  з рН 8,5) людини. За обраних умов вивчені адсорбційні властивості цих мінералів щодо плумбуму (ІІ), кадмію (ІІ), цинку (ІІ), мангану (ІІ) та купруму (ІІ) атомно-абсорбційним та рентгенофлуоресцентним методами. Виявлено, що найцінніші йонообмінні та адсорбційні властивості серед вивчених мінералів має Сокирницький кліноптілоліт.*

Одним з завдань сучасної технології в галузі одержання високоякісних харчових продуктів та лікарських засобів є пошук допоміжних речовин-наповнювачів, які б забезпечували не лише вирішення конкретних технологічних проблем, а й створювали додаткові позитивні ефекти впливу на людський організм. Широко відомі йонообмінні та адсорбційні властивості Закарпатських кліноптілолітів, зокрема Сокирницького родовища, української сапонітової глини та російського шунгіту, що зумовило їх використання в якості ефективних фільтрів для очищення питної та стічних вод, добрив, харчових добавок у тваринництві та косметології [1—4].

У світлі вище зазначеного прогнозування та вивчення йонообмінних та адсорбційних властивостей цих мінералів, особливо у біологічних середовищах, залишається актуальним [5,6]. Науково-дослідні роботи останніх десятиліть визначили нові корисні властивості цих мінералів. Активізуючи захисні та регенеративні можливості організму та знижуючи інтенсивність запальних процесів шляхом їх оптимізації, вони здатні значним чином знизити активність патологічних процесів при захворюваннях шлунково-кишкового тракту [5,7]. Вступаючи у безпосередній контакт зі стінкою кишечника та ініціюючи регенеративні процеси, ряд мінералів обумовлюють позитивний ефект при таких захворюваннях як коліт, ентерит, ентероколіт. Мінерали-адсорбенти здатні вибірково видаляти з кишечника патогенну мікрофлору, зберігаючи при цьому кишкову паличку, та виявляють антимікотичну активність. Зв'язуючи грибові нитки мінеральним каркасом, вони сприяють агрегації мікроорганізмів і утворюють конгломерати з патогенною мікрофлорою, які в подальшому виводяться з організму. Це сприяє нормалізації середовища розмноження непатогенної кишкової мікрофлори при дисбактеріозі [8].

Дана робота присвячена дослідженню адсорбційних та йонообмінних властивостей кліноптілоліту Сокирницького родовища, української сапонітової глини та російського шунгіту в умовах моделювання хімічного складу шлункового соку (0,1 М НСІ) та середовища кишечника людини (розчин  $\text{NaHCO}_3$  з рН = 8,5) [9] з метою виявлення можливостей їх використання у харчовій та фармацевтичній промисловості в якості корисних харчових добавок та наповнювачів для лікарських препаратів. В ході досліджень з'ясували зміни хімічного складу мінералів масою 1 г при послідовному 5,5-годинному контакті з розчином 0,1 М НСІ і 12-годинному контакті з розчином  $\text{NaHCO}_3$  (рН = 8,5) об'ємом 500 мл при температурі 36-37 °С та вивчили їхні адсорбційні властивості щодо Pb (ІІ), Cu (ІІ), Cd (ІІ), Zn (ІІ) та Mn (ІІ) за цих умов.

Основні характеристики Сокирницького кліноптілоліту, який використовували у дослідженнях відповідали ТУ У 14.5-00292540.001-2001 та були наступними: хімічна формула –  $\text{Na}[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; хімічний склад (у мас. %):  $\text{SiO}_2$  – 76,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,4;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,3;  $\text{CaO}$  – 2,1;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,2;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{FeO}$  – 1,5;  $\text{TiO}_2$  – 0,1;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,1;  $\text{MgO}$  – 0,08;  $\text{MnO}$  – 0,04. Також у хімічному складі зразків, що використовувались у дослідженнях, спектральним та рентгенфлуоресцентним методами виявлені Rb, Sr, Co, Zn, Pb та Bi. Густина – 2,1 г/см<sup>3</sup>; термостійкість – стійкий до 700°С, після дегідратації при 350 °С і вище добре сорбує  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , №<sub>2</sub>; кислотостійкість – понад 90 %; максимальна йонообмінна ємність по  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  — 90-150 мг/екв на 100 г, статистична обмінна ємність по катіону  $\text{NH}_4^+$  – 110-130 мг/екв на 100 г. У експериментах використовували два типи зразків цеоліту: гранульовану (з наступним розподілом частинок за діаметром: понад 0,5 мм – 40 мас. %; 0,25-

0,5 мм — 22 мас. %; 0,1-0,25 мм — 28 мас. % та меншим за 0,1 мм — 10 мас.%) та порошкову (з діаметром частинок — 0,01 — 0,02 мм) фракції.

Порівняння початкового хімічного складу гранульованої та порошкової фракцій Сокирницького кліноптілоліту з хімічним складом зразків після контакту з середовищем, що хімічно моделює шлунково-кишковий тракт людини, зроблене методом безеталонного рентгенфлуоресцентного аналізу, засвідчує поступове зменшення в процесі контакту кількостей таких важливих біогенних елементів, як калій, кальцій та ферум. Виявлено, що даний кліноптілоліт може виступати в якості додаткового джерела кальцію при проходженні мінералу переважно через кислотне середовище шлунку, а калію та феруму – в умовах лужного середовища кишечника.

Йонообмінні властивості Сокирницького кліноптілоліту щодо калію та кальцію при контакті з середовищем, що хімічно моделює шлунково-кишковий тракт людини, дослідили методом полум'яної фотометрії. Для цього початкові зразки гранульованої та порошкової фракцій Сокирницького кліноптілоліту та відповідні зразки цих обох фракцій після їхнього 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М НСІ та послідовного 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М НСІ і 12-годинного контакту з розчином  $\text{NaHCO}_3$  (рН = 8,5) розчиняли у фторводневій кислоті. Після цього зразки обробляли концентрованою сульфатною кислотою, нагрівали до припинення виділення  $\text{HF}$  та розводили дистильованою водою до 250 мл, попередньо відфільтрувавши нерозчинний залишок. Результати вимірів засвідчують, що кожний грам кліноптілоліту, проходячи через шлунково-кишковий тракт, може збагатити людський організм понад 2,5 мг Са (II) та 2,0 мг К (I) (при використанні гранульованої фракції) або близько 9 мг Са (II) і 10 мг К (I) (при застосуванні порошку). Отже, порошкова фракція за обраних умов має значно кращі йонообмінні властивості щодо калію та кальцію, що підтверджується і результатами рентгенфлуоресцентного аналізу.

Адсорбційні властивості Сокирницького кліноптілоліту в умовах хімічного моделювання середовища шлунку людини продемонстрували на прикладі таких високо токсичних хімічних елементів, як плумбум та кадмій, та токсичних – цинк і манган, які можуть потрапити у людський організм у вигляді двовалентних іонів при вживанні забрудненої води. Тому для досліджень використовували кількості Рb (II), Cd (II), Zn (II) та Mn (II) на рівні (0,2 — 6) • ГДК для питної води в Україні [10].

Виявилось, що кожний грам кліноптілоліту, знаходячись у шлунку, може адсорбувати від 40 до 86 % плумбуму (II) при його концентрації у спожитій забрудненій воді на рівні 40-1200 мкг/л. При цьому адсорбційні властивості порошкової фракції є значно кращими в порівнянні з гранульованою фракцією для всього дослідженого концентраційного інтервалу Рb (II). При перебуванні у лужному середовищі кишечника зворотний процес виділення адсорбованого плумбуму (II) з фази мінералу не спостерігається.

Разом з тим, дослідження засвідчили повну адсорбційну індиферентність Сокирницького кліноптілоліту щодо іонів кадмію (II) за обраних умов.

Оскільки зразки Сокирницького кліноптілоліту у своєму складі містять манган (II) та цинк (II), дослідження адсорбційних властивостей цього мінералу по відношенню до даних металів ускладнюються. Це обумовлено реалізацією одночасно двох процесів – адсорбції та йонного обміну. В той же час спостерігається послідовне збільшення інтенсивності характеристичного рентгєнівського випромінювання цинку у зразках порошкової та гранульованої фракцій Сокирницького кліноптілоліту після їх контакту з розчинами об'ємом 500 мл, що містили Zn (II) на рівні від 100 мкг до 2 мг за умов, що хімічно моделюють середовище шлунку людини. Цей факт свідчить на користь проходження процесу адсорбції цинку кліноптілолітом. Виявлено, що адсорбційні властивості порошкової фракції є значно кращими в порівнянні з гранульованою фракцією для всього дослідженого концентраційного інтервалу Zn (II). Аналогічні результати були отримані і для адсорбції мангану (II).

Таким чином, Сокирницький кліноптілоліт за умов, що хімічно моделюють шлунково-кишковий тракт людини, виявляє позитивні йонообмінні та адсорбційні властивості. Він може бути корисним для людського здоров'я, що вказує на доцільність його застосування у харчовій та фармацевтичній промисловості.

Шунгіт, поклади якого зустрічаються тільки в на Кольському півострові у Росії, з хімічної точки зору, є композитом різних карбонічних алотропних видозмін, в якому рівномірно розподілені високодисперсні часточки силікатів [11]. Основні характеристики шунгіту, який використовували у дослідженнях, наступні: хімічний склад (у мас.%):  $\text{SiO}_2$  (57,0 %),  $\text{TiO}_2$  (0,2 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4,0 %),  $\text{FeO}$  (2,5 %),  $\text{MgO}$  (1,2 %),  $\text{H}_2\text{O}$  кристал. (4,2 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (1,5 %), S (1,2 %). Густина – 2,1 – 2,4 г/см<sup>3</sup>; пористість – до 5 %, міцність на стикання — 1000-1200 кгс/см<sup>3</sup>, електропровідність – 1500 сим/м,

розвиває внутрішню поверхню до 20 м<sup>2</sup>/г.

Рентгенфлуоресцентні дослідження шунгіту після контакту з розчинами, що моделюють хімічне середовище кишково-шлункового тракту людини, показали, що протягом перебування у шлунку та кишечника шунгіт може збагачувати людський організм ферумом. Методом ІЧ-спектроскопії доведено, що при цьому основні структурні фрагменти шунгіту не змінюються.

Вивчення адсорбційних властивостей російського шунгіту щодо йонів токсичних металів, а саме плумбуму (II), кадмію (II), цинку (II), купруму (II) та мангану (II) за умов хімічного моделювання шлункового соку, засвідчили, що перебуваючи у шлунку людини, серед перелічених йонів шунгіт за обраних умов вилучає тільки надлишкові кількості купруму (II), що можуть надійти в організм із забрудненою водою та їжею, на 80-85 %, і залишається індиферентним до йонів Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Mn<sup>+2</sup> та Zn<sup>+2</sup> на рівні 0,5-20 ГДК цих металів у питній воді. Така специфічна адсорбція щодо вилучення йонів міді є досить незвичайним фактом та потребує подальшого дослідження. Можливо вона пояснюється меншим радіусом йонів купруму (II) в порівнянні з радіусами інших досліджених катіонів.

У ході вивчення закономірностей взаємодії шунгіту з розчинами Fe (III) різної маси за умов хімічного моделювання шлункового соку, методами полум'яного атомно-адсорбційного аналізу рівноважних розчинів та рентгенфлуоресцентного аналізу твердої фази мінералу знайдено ще один цікавий факт, а саме: при масі феруму (III) у вихідних розчинах до 500 мкг (до 1мкг/мл) відбувається адсорбція Fe<sup>+3</sup> шунгітом, але з подальшим збільшенням маси йонів феруму у вихідному розчині адсорбція припиняється і починається виділення Fe (III) з шунгіту, що було зафіксовано рентгенфлуоресцентним аналізом твердої фази шунгіту.

Сапоніт (сапонітова глина) — особливий вид глини з високим вмістом магнію (до 12 %). Це унікальний український мінерал, поклади якого відкриті лише в Україні, у Хмельницькій області, і складають понад 100 млн. тон. Сапоніт має високі адсорбційні, йоннообмінні, каталітичні та фільтраційні властивості і використовується в багатьох промислових галузях [12]. В Україні він сертифікований для одержання легких пористих наповнювачів; як очисник молока та молочних продуктів, інших рідких харчових продуктів від солей важких металів і радіонуклідів; у тваринництві — як мінеральна добавка до кормів тощо. Сапоніт належить до класу бентонітів, підкласу магнієвих монтморилонітів, в структурному каркасі яких Al<sup>+3</sup> майже повністю заміщений на Mg<sup>+2</sup>, а Si<sup>+4</sup> — на Al<sup>+3</sup>. Теоретичну формулу сапоніту можна представити як Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, а скорочений хімічний склад (у мас.%) наступним чином: SiO<sub>2</sub> — 47,9-48,3 %, TiO<sub>2</sub> — 1,3 %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 13,42-13,52 %, Fe заг. — 9,7-10,3 %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 12,6-13,3 %, FeO — 1,2 — 1,3 %, MgO — 10,8 %, MnO — 0,198 — 0,214 %, CaO — 1,69-1,86 %, Na<sub>2</sub>O — 0,06-0,08 %, CO<sub>2</sub> — 0,58-0,72 %, S — 0,004 %, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — 0,124 %. Сапоніт містить у своєму складі також цинк, купрум, молібден та понад 35 інших мікро- та ультра елементів.

Рентгенфлуоресцентні дослідження показали, що після 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М НСІ та послідовного 5,5-годинного контакту з розчином 0,1 М НСІ і 12-годинного контакту з розчином NaHCO<sub>3</sub> (рН = 8,5) з складу сапоніту виділяються тільки йони Са (II) (до 1 мг/г) з невеликою домішкою Sr (II). Отже, сапонітова глина, як і Сокирницький кліноптілоліт, може бути додатковим джерелом кальцію при проходженні мінералу через середовище шлунково-кишкового тракту людини. А виділення при цьому невеликої кількості стронцію (II) на рівні декількох мкг/г не повинно суттєво впливати на метаболічні процеси у організмі, так як кальцій та стронцій є антагоністами при формуванні кісткової тканини (засвоєння стронцію відбувається лише за умови недостачі у організмі кальцію).

Дослідження адсорбційних властивостей сапонітової глини, щодо йонів таких токсичних металів, як плумбум (II), кадмій (II), цинк (II), купрум (II), ферум (III) та манган (II) на рівні 0,5-20 їхніх ГДК у питній воді довели, що за умов хімічного моделювання кислотного середовища шлунку людини цей мінерал може адсорбувати лише Cu (II) (до 88 %) та Zn (II) (5-15 %), якщо їхня кількість у вихідних розчинах перевищує їхні ГДК для питної води. При цьому максимальна адсорбційна ємність сапоніту щодо Cu (II) складає 18 мг/г, а щодо Zn (II) — 1 мг/г. При перебуванні у лужному середовищі кишечника зворотний процес виділення адсорбованих металів з фази мінералу не спостерігається.

За обраних умов сапонітова глина повністю індиферентна до йонів Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> та Fe<sup>+3</sup> у кількостях (0,5-20)\*ГДК для питної води в Україні. Проте при контакті сапоніту з розчинами солей Mn<sup>+2</sup> спостерігався ефект подібний до взаємодії шунгіту з розчинами Fe<sup>+3</sup>. Оскільки сапоніт міс-

тять у своєму складі манган (II), при взаємодії мінералу з розчинами мангану (II) одночасно відбуваються два протилежних процеси — йонний обмін і адсорбція. Методами полум'яного атомно-абсорбційного аналізу рівноважних розчинів та рентгенфлуоресцентного аналізу твердої фази сапоніту встановлено, що при контакті сапоніту з розчинами, що містили манган (II) на рівні (0,5-2)\*ГДК та понад 10\*ГДК для питної води переважав процес адсорбції, а при кількості  $Mn^{+2}$  у вихідних розчинах на рівні(2 -10)\*ГДК — процес йонного обміну, що полягав у відсутності адсорбції мангану (II) сапонітом та припиненням адсорбції та додатковим виділенням мангану з фази сапоніту у розчин.

### Висновок

Результати виконаної роботи доводять з хімічної точки зору безпеку та користь від використання Сокирницького кліноптілоліту, сапонітової глини та російського шунгіту як харчових добавок та наповнювачів для лікарських препаратів і засвідчують, що найцінніші властивості серед вивчених мінералів має кліноптілоліт Сокирницького родовища.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. Природные цеолиты. — М.: Химия, 1985. — 224 с.
2. Ю. И. Тарасевич. Природные сорбенты в процессах очистки воды. — К.: Наукова думка, 1981. — 207 с.
3. Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. — М.: Наука, 1988. — 129 с.
4. А. В. Бекренев, А. И. Калинин, А. К. Пяртман, С. В. Холодкевич. Кислотно-основные свойства шунгитов Карелии // Журн. Неорганической химии. — 1994. — Т.39, № 5. — С.787 — 789
5. І. С. Чекман, В.І. Овруцький, В. М. Шумейко та ін. Глина як лікувальний засіб. //Фармац. журн. — 1991. — № 1. — С. 22 -25.
6. В. Ю. Галла, Н. Ф. Гожик, Б. М. Ершов. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс. — Ужгород, 1988. — 316 с.
7. И. В. Затовский., С. А. Олейник, Б. А. Плиш, Т. К. Стеценко. Коллекция биологических активаторов энергии – антиоксидантов нового поколения // Тр. международного конгресса «Этика и гуманизм» (Алушта, 23 – 25 апреля 2005 г.) – Алушта, 2005. – С. 31 –32.
8. Клиноптилолит // Тр. симп. По вопросам исследования и применения клиноптилолита (Тбилиси, 2 –4 ноября 1974 г.) – Тбилиси: Мецниереба, 1977. – 344 с.
9. Г. М. Чайченко, В. О. Увіденков, В. Д. Сокур. (Під ред В. О. Цебенка) Фізіологія людини. — К.: Вища школа, 2003 — 463 с.
10. С. І. Сніжко, Оцінка та прогнозування якості природних вод. — К.: Ніка-Центр, 2001. — 264 с.
11. Н. П. Юшкин. Глобулярная надмолекулярная структура шунгита: данные растровой туннельной микроскопии.// Доклады Российской академии наук.. — 1994. — Т.337, № 6. — С. 800-803.
12. В. М. Гирін, І.І. Бойко, В. Ф. Рудиченко. Використання природного мінералу сапоніту для знезараження води //Лікарська справа -1995. — № 5-6. — С. 177 -179.

я