

рантин растений. — 2006. — № 2. — С. 59-61.

12. Ying Yong Advances in researches of environmental behavior of sulfonylurea herbicides in soil / Ying Yong, Xue Bao, Sheng Tai // Institute of soil science, Chinese Academy of sciences. — 2002. — № 13 (9). — P. 1187-1190.

13. Pesticide Fact Sheet: Topramezone [Електронний ресурс] / US Environmental Protection Agency. — Режим доступу: <http://www.epa.gov/opprd001/factsheets/topramezone.pdf>. — Назва з екрану.

14. Role of sorption and degradation in the herbicidal function of isoxaflutole / G.K. Sims, S. Taylor-Lovel, G. Tarr et al. // Pest management science. — 2009. — № 2. — P. 1933-1939.

15. Каталог пестицидов — PPDB [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <http://www.rupest.ru>. — Назва з екрану.

16. What's new for agronomic weed control: 2011 [Електронний ресурс] / Penn. State University, Department of Crop and Soil Sciences. — Режим доступу: <http://www.extension.psu.edu/weeds/documents/weed-control-2011.pdf>. — Назва з екрану.

17. Мельников Н.Н. К вопросу о загрязнении почвы хлорорганическими соединениями / Н.Н. Мельников // Агрехимия. — 1996. — № 10. — С. 72-74.

18. Карпенко В.В. Гігієнічна оцінка гербіцидів — похідних сульфонілсечовини та наукове обґрунтування регламентів їх безпечного застосування на зернових культурах: автореф. дис. канд. мед. наук: спец. 14.02.01 "Гігієна та професійна патологія" / В.В. Карпенко; Нац. мед. ун-т ім. О.О. Богомольця. — К., 2009. — 23 с.

19. Дема О.В. Гігієнічна обґрунтування регламентів використання у сільському господарстві гербіцидів на основі імазетапіру: автореф. дис. канд. мед. наук: спец. 14.02.01 "Гігієна та професійна патологія" / О.В. Дема — К., 2007. — 21 с.

20. Мельников Н.Н. Сравнительная опасность загрязнения почвы гербицидами — производными симм-триазинов и некоторых других шестичленных гетероциклических соединений / Н.Н. Мельников, С.Р. Белан // Агрехимия. — 1997. — № 2. — С. 66-67.

Надійшла до редакції 09.03.2012.

GLAUCONITE (GLAUCONICOLITE): HYGIENIC AND ECOSORBSION PROPERTIES (REVIEW)

Khopyak N.

ГЛАУКОНИТ (ГЛАУКОНИТОЛІТ): ХАРАКТЕРИСТИКА ГІГІЄНІЧНИХ ТА ЕКОСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ (ОГЛЯД)

Н

лауконіт (стара українська назва — зеленка; англійська — glauconite, celadongreen; грецька — глаукос блакитно-зелений, німецька — Glaukonit). Глауконіт родовища Поділля (Адамівське, Хмельницької області) дістав назву глауконітоліт [7]. Це комплексний екологічний сорбент, що являє собою природний композит — мінерал класу силікатів групи гідроліду сингонія моноклінна, колір зелений, блиск матовий; високомагнезійні відміни, називають селадонітом (силікат

ХОП'ЯК Н.А.

Львівський національний медичний університет ім. Данила Галицького

УДК 613 : 628.4.045

ГЛАУКОНИТ (ГЛАУКОНИТОЛИТ): ХАРАКТЕРИСТИКА ГИГИЕНИЧЕСКИХ И ЭКОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ (обзор)
Хопяк Н.А.

Глауконитолит — экологический сорбент, имеющий высокую пористость, большую активную удельную поверхность и емкость катионного обмена (замещения) изоморфного, химического и физического характера, фильтрационную способность, емкость поглощения нефтепродуктов и высокотоксичных веществ органического и неорганического происхождения.

Охарактеризованы минералогический, гранулометрический, химический, микроэлементный составы, физические и фильтрационные способности, микроморфологические и структурные особенности. Приведены параметры токсикометрии и даны рекомендации по использованию глауконитолита для профилактики загрязнения грунтов нефтепродуктами и различными ксенобиотиками. Глауконитолит хорошо поглощает нефтепродукты и соли тяжелых металлов, очищает воду от различных пестицидов, изменяет физико-химические свойства промышленных отходов, превращает жидкость в твердый материал. Предложен метод обезвреживания некачественных лекарственных препаратов на ГП "Львовдиалик" путем их смешивания с экосорбентом глауконитолитом. Смешивание отходов с экологическим сорбентом глауконитолитом в соотношении 1:1 в 1,3 раза снижает миграцию карбамида и формальдегида в воду, нормализует показатели биологического и химического потребления кислорода, что позволяет отнести отходы производства карбомидоформаль-дегидной смолы к IV классу опасности и вывозить их на полигоны твердых промышленных отходов без ограничений, используя в качестве перекрывающего слоя. Биореагент культуры *Pseudomonas species PS-17* — поверхностно-активное вещество "Поликом" (комплекс моно- и диромнолипидов) — полимер альгинатной природы (полиуронид блоковой структуры, линейный полимер манурановой кислоты и 5 эпимер-а-гулурановой кислоты). Применяется в качестве модификатора экологического сорбента глауконита, солюбилируя (эмульгируя) нефтепродукты при их разливах, и самостоятельно — в виде культуральной жидкости для очистки воды и грунта при авариях на объектах нефтедобычи, нефтепереработки и транспортировании нефтепродуктов.

© Хоп'як Н.А. СТАТТЯ, 2012.

заліза і магнію), високоглиноземисті — сколітом (алюмосилікат заліза і магнію), характерний для усіх геологічних систем починаючи з докембрію. Глауконіт поширений у пісках, пісковиках, глинах, мергелях та вапняках усіх геологічних систем, забарвлюючи ці породи у зеленуватий колір [6, 20, 22]. Розрізняють глауконіт 1М (найпоширеніша політипна модифікація глауконіту з одним пакетом в елементарній комірці); глауконіт 2М1 (політипна модифікація глауконіту з двома пакетами в елементарній комірці, які повернуті один щодо одного на 120°); глауконіт 3Т (політипна модифікація глауконіту з трьома пакетами в елементарній комірці); глауконіт магнієвий (селадоніт); глауконіт марганцевистий (відміна глауконіту, яка містить 1-1,5% MnO) [1, 17, 35].

Глауконіт (глауконітоліт) використовується як комплексне мінеральне добриво при вирощуванні озимої пшениці, гречки, ячменю, цукрових буряків, картоплі, томатів [7]. Глауконіт (глауконітоліт) застосовується у виробництві кольорового силікобетону, для виготовлення масляних та алкідних фарб, для очищення стічних вод гірничопромислових підприємств, цукрових заводів, стічних шахтних вод та побутових стоків. Екосорбент може використовуватися для знешкодження запасів хімічної зброї та високотоксичних промислових відходів [1]. Глауконіт має вибірково здатність до поглинання нафто- та олієпродуктів, фенолів, пестицидів, радіонуклідів і поверхнево-активних речовин. Це використовується для облаштування інженерно-геохімічних бар'єрів на територіях, забруднених нафтопродукта-

ми, олівами, мазутами, а модифікування глауконітолітових бар'єрів біо ПАР PS-17 — поверхнево-активним комплексом "Поліком" — біореагентна культура *Pseudomonas species PS-17*, яка сприяє прискоренню утилізації нафтопродуктів шляхом їх солюбілізації (емульгування) [1, 3, 49].

У США глауконіт називають каталітичним деструктором завдяки унікальному складу, властивостям та механізму дії, а саме:

□ високої дисперсності, підвищеній гідрофільності, наявності колоїдально-дисперсних властивостей і формуванню при зволоженні зола-гелевих фаз, що визначають когезійно-адгезійні властивості липучості та пластичності;

□ сукупності факторів буферності, яка контролює стійке існування рН середовища, що залежить від речовинного складу і кристалохімічної будови — високої фізико-хімічної активності, що характеризується ємністю поглинання і наявністю складного за складом поглинального комплексу;

□ здатності ізотермічного відновлення зруйнованої структури у часі за незмінної вологості, що віддзеркалює фактичний прояв процесів самоорганізації, найбільш характерних для алюмосилікатів;

□ здатності до регенерації у відповідності до притаманної йому початкової структури ("генетичного коду") [8].

Враховуючи великі перспективи використання адсорбційних і катіоннообмінних властивостей глауконіту у зв'язку з проблемами охорони довкілля, актуальним є висвітлення природи і механізмів сорбційних властивостей на підґрунті структурно-морфологічних, фізичних і фільтраційних особливостей природного композиту глауконіту.

Матеріали та методи досліджень. Предметом дослідження були природний глауконіт та глауконітоліт Адамівського родовища Хмельницької області, проаналізовано публікації у наукових фахових журналах України, Російської Федерації, дисертаціях, монографіях, НДР та публікаціях в іноземних джерелах.

Результати власних досліджень. Глауконіт є природним екологічним сорбентом осадового походження (у морських басейнах) з емпіричною формулою:

$$(K, Ca, Na)(Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg)_2[(OH)_2Al_{0,35}Si_{3,65}O_{10}](Na, K)_2(Al, Fe)_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$$
 [1, 6, 7, 11, 12, 44].

За рішенням Міжнародного номенклатурного комітету, глауконітом називають залізи-сту октаедричну слюду із $(Al^{3+}, Fe^{3+})IV$, $(Al^{3+}, Fe^{3+})VI$, $Fe^{3+} > Al^{3+}$ [23, 24]. Мінеральний склад (%): глауконіт — до 70; кварц — до 10; моніморилоніт — 5-25; мікроконкреції фосфоритів та інших мінералів — до 10. Хімічний склад мікроелементів (%): SiO_2 ; TiO_2 ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3 ; FeO ; MnO ; CaO ; MgO ; K_2O ; Na_2O ; P_2O_5 ; H_2O відповідно — 53,99; 0,14; 7,34; 14,18; 0,54; 0,02; 9,43; 2,56; 4,51; 0,14; 2,25; 3,21. Мікроелементи (%): Ba, Sr — 0,0_n; Z, Co, Mn, Cr, Ni, V, La, Cu, Zn, B, Sc — 0,00_n; Pl, Ga, Be, As, Mo, Sn, Yb, Gt — 0,000_n; Ag та Cd — 0,0000_n [6-8, 22-25].

Глауконіт може абсорбувати та нейтралізувати токсини, одночасно віддаючи необхідні мікроелементи, покращуючи метаболізм та життєвий тонус загалом. Ці якості глауконіту дозволяють його використовувати у багатьох сферах сільського господарства. Калійно-фосфорні добрива пролонгованої дії без вмісту хлоридів, виготовлені на його основі, мають комплексний вплив на ґрунт, підвищуючи продуктивність рослин. У сільському господарстві глауконіт використовується у тваринництві, птахівництві, рибогосподарствах, для очищення ґрунтів, у виробництві органічних і мінеральних добрив [24, 40-42].

У тваринництві та птахівництві глауконіт використовується як харчова добавка. Він покращує обмінні процеси травлення та засвоєння кормів, зменшуючи концентрацію аміаку та інших токсичних компонентів, що накопичуються в організмі у процесі травлення та життєдіяльності, а також важких металів, радіонуклідів та інших токсичних речовин, отриманих з їжею.

вітамінами групи В дає позитивний клінічний вплив: підвищення стресостійкості, радіаційний захист, виведення важких металів, імуностимулюючий ефект, протианемічну, протисклеротичну дію, покращання репродуктивної функції, детоксичну та антигіпоксичну дію, оптимізацію ендокринної системи, гепатопротекторну дію, нормалізацію ліпідного, білкового та вуглеводного обмінів, стимуляцію відновних процесів, протиалегічний ефект, покращує роботу шлунково-кишкового тракту.

Косметичні властивості глини у складі глауконітової руди та пудри з багатим на мікроелементи складом та вмістом силікону, що природним чином впливає на метаболізм, запобігають старінню клітин та робить шкіру м'якою та шовковистою. Глауконітова глина та пудра допомагають позбутися капілярної сітки [26, 39, 40].

Використання глауконіту у водопостачанні для обробки питної та відпрацьованої води довели його високі сорбційні властивості. Можливість використання глауконіту як перспективного природного сорбенту представлено у роботі [31]. Один з напрямків застосування глауконіту полягає у його використанні під час біоочистки (в аеротенках) в якості сорбційного носія для сапрофітних бактерій. Доведено можливість використання глауконітових пісків після очистки стічних вод для виробництва керамзиту. Наявність мінералу покращувала текстуру шлаку, збільшувала пористість і сприяла утворенню дзеркального шару на поверхні матеріалу [36].

З урахуванням сорбції Sr, Cs та іонів заліза (II, III) можна

рекомендувати мінерал глауконіту в якості сорбенту у разі радіаційного забруднення та для знезалізнення води [42]. Досліджено можливість виведення аміаку та металів (Pb, Zn та Cd) у дозаторному та колоноподібному реакторах з використанням природних NaCl та NaOH з додаванням глауконіт-вмісного піску. Виведення аміаку глауконітом є типовим іонообмінним процесом [41]. У електроенергетиці глауконіт використовується для пом'якшення води у бойлерах. Одна тонна глауконіту пом'якшує 810 м³ води будь-якого рівня жорсткості на градус [8, 31].

Використання калійно-фосфорного добрива без вмісту хлору на основі глауконіту має тривалий комплексний вплив на вирощування зернових та фуражу, коренеплодів, фруктів, ягід, овочів, квітів, дерев, кущів у відкритому ґрунті та у теплицях [31]. Глауконіт покращує структуру ґрунту, збільшуючи його проникність, що особливо важливе за наявності важких ґрунтів. Маючи виражену селективність до великих катіонів, глауконіт збирає такі важливі елементи для живлення рослини, як азот, калій та NH₃ і потім їх повільно вивільняє під час періоду вегетації, працюючи в якості підживлювальної речовини [24, 26]. Вільні форми добрива, абсорбовані глауконітом, не вимиваються, а втрати амонійного азоту зменшуються через зниження рівня нітрифікації та газообміну. Тож глауконіт має комплексний вплив на ґрунти, поверхневі води та рослини. Це рідкісний мінерал з унікальними властивостями, що не має рівних ані серед природних матеріалів, ані серед штучних середників, виготовлених хімічним синтезом.

Проведені дослідження та експерименти довели, що глауконіт як природний мінеральний сорбент може використовуватися для ліквідації забруднення ґрунтів та водойм. Крім того, його застосування підвищує рівень поживних речовин, покращує фізичні показники води та структуру ґрунту, активує мікро-

флору, відповідальну за родючість. У нафтохімії глауконіт використовується для демінералізації та дегідратації нафти, каталізаторів. У харчовій промисловості він необхідний для приготування харчових концентратів, харчових добавок. У галузі захисту довкілля глауконіт використовується для очистки і відновлення ґрунтів, стічних вод, дегазації, знищення неприємного запаху, при розливах нафтопродуктів, для сорбції важких металів, радіонуклідів і токсичних речовин [4, 5, 38].

Результати токсиколого-гігієнічних досліджень довели токсикологічну безпечність глауконітоліту на усіх етапах токсикометрії. Клас небезпеки за інгаляційного впливу, у разі введення у шлунок, нанесення на шкіру за ГОСТ 12.1.007-76 — IV (малонебезпечні речовини), що гарантує нешкідливість для здоров'я працівників, населення і довкілля [1, 6, 7, 14].

Глауконітоліт належить до класу мінералів, які складаються з однотипних алюмосилікатних шарів 2:1, що розділяються міжшаровими прошарками різних сортів — з катіонів K⁺, як у слюдах, з молекул води і обмінних катіонів (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ тощо) — як у монтморилонітах. Глауконітоліт має тришаровий макет, але між макетами зв'язок здійснюється за рахунок катіонів калію. Міжпакетна відстань — 1 нм [6, 7, 11, 12, 22]. Особливості структури сприяють високій пористості (ніздрюватості), великій активній питомій поверхні, високій ємності катіонного обміну. За рахунок ізоморфного обміну катіонів глауконітоліт має можливість сорбції не лише ізоморфного (хімічного), але й фізичного характеру (між структурними шарами і довкола їхніх країв). Це пояснюється тим, що природний сорбент глауконітоліт має у своєму складі глауконіт, монтморилоніт і кварц. Зерна кварцу виконують функції механічного фільтру. Глауконіт і монтморилоніт мають високу статичну обмінну ємність (ємність катіонного обміну).

У глауконіті більша, ніж у монтморилоніті жорсткості розширює ізоморфні замі-

GLAUCONITE (GLAUCONICOLITE): HIGIENIC AND ECOSORPTION PROPERTIES (review)

Khopyak N.

Glauconitolite — the ecological sorbent with high level of porosity, huge active specific surface and isomorphous cation exchange capacity with chemical and physical characteristics, filtration ability, filtration capacity of oil products and highly toxic substances of organic and non-organic origin. Mineralogy, granulometry, chemical, microelemental structure, physical and filtration ability, micromorphological and structural peculiarities were characterized. Toxicometry criteria and usage recommendation are given for Glauconicolite as prevention substance against soil pollution by oil products and other xenobiotic substances, with well absorption of oil products and of heavy metal's salts discharges water from different xenobiotics, modifies physical and chemical properties of industrial wastes-liquid transforms into a firm material. The method of rendering safe of low-quality medical products at public enterprise "Lvivdialik" by means of mixing these products with glauconitolite is composed.

Mixing the wastes and glauconitolite ecological sorbent in 1:1 proportion decreases carbamide and formaldehyde migration to water in 1.3 times, normalizes the biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) indices. This allows to pertain these wastes to IV

class of hazard and to remove them on solid industrial refuse dumps unrestrictedly using as an overlying layer.

Pseudomonas species — 17 bio-reagent — surfactant "policon" — is the complex of mono- and dirhamnolipides — alginate originated polymer (polyurhanide-block structured mineral polymer of mannuronic acid and 5-epimer-a-guluronic acid). Low toxic substance that used as a modifier for the ecologic sorbate Glauconite emulsifying overflowed oil products, and standalone as a cultural substance used for water and soil purification during emergency situation on oil production, refining and oil transportation facilities.

Keywords: glauconite, glauconitolite, sorbing agent, porosity, active specific surface, isomorphous cation exchange capacity, filtration ability, filtration capacity, static exchange, sorption, desorption, monorhamnolipides, dirhamnolipides, biopolymer alginate, polysaccharides, Pseudomonas species PS-17 — ecological sorbate modifier (Glauconitolite), oil product overflow emulsification, toxicometry criteria, engineering-biochemistry barriers, low-quality medical products, formaldehyde resin, catalytic oxidation, polymerization reaction, carbamide, formaldehyde, methanol, biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) and allowable concentration of migration (ACM).

щення особливо великих катіонів (таких як Ca), при знешкодженні різноманітних нафтопродуктів — модифікатор глауконітоліту "ПОЛІКОМ" — поверхнево-активний комплекс — біореагент культури *Pseudomonas species PS-17* (біоПАР PS-17) — суміш моно- і дирамноліпідів + пептиди + солі Na і K + жирні кислоти + рамноза + амінокислоти + біополімер альгінат (полісахариди) — (поліуронід блокової структури, лінійний полімер мауронової кислоти і 5-епімер-а-гулурунової кислоти). Склад біореагенту: моно- і дирамноліпідів — 5-10 г/дм³; біополімер альгінат (полісахариди, M-400 000) — 1,5-3,0 г/дм³; ліпосахариди — 2-3 г/дм³; жирні кислоти — 3-5 г/дм³; рамноза — 1-2 г/дм³; флуоресцентний пігмент — 0,2-0,4 г/дм³; біомаса — 2-3 г/дм³; NaNO₃ — 0,5-1,0 г/дм³; KH₂PO₄ K₂HPO₄ — 0,5-1,05 г/дм³ та залишкові кількості амінокислот, пептидів, ферментів — лідаза, каталаза, уреаза, оксидаза; MgSO₄, FeSO₄, CaCl₂. Наведені інгредієнти за температури ферментації у водному сере-

довищі 28-30°C і тиску в апаратах 1,2-2,0 атм. утворюють природну композицію — поверхнево-активний комплекс (10-12 г/дм³) [3, 11, 12, 13, 14,21].

Найважливіший ефект впливу біоПАР PS-17 на взаємодію між ґрунтом і гідрофобним органічним забруднювачем — це стимулювання перенесення забруднювача від ґрунту до водної фази. Це можна пояснити трьома різноманітними механізмами: емульгуванням рідких забруднювачів, міцелярною сольобілізацією, специфічним транспортом, а комплексний вплив біоПАР на очистку ґрунтів передбачає процеси стимулювання, десорбування і біодеградування забруднювальних сполук [21]. Крім високої сорбційної ємності, глауконітоліт має фільтраційну здатність, статичну обмінну ємність поглинання нафтопродуктів, пестицидів, радіоактивних елементів, різноманітних токсичних речовин органічного і неорганічного походження [4, 5, 8, 9, 16].

Так, проведеними нами дослідженнями доведено наявність виражених сорбційних

властивостей щодо пестицидів — ДДТ, ліндану, тілту, ДДВФ, децису, 2ХЦ2, байтану, хлорофосу, актеліну, цимбуму.

Встановлено, що ефективність вилучення пестицидів незбагаченою глауконітовою породою (з середнім вмістом глауконіту близько 50%) з ґрунтів сягає 80-100%. Особливо ефективно проявляється дія глауконіту на землях колишнього складування пестицидів. Вже за три місяці після внесення його до переораного ґрунту вміст залишкових кількостей пестицидів не перевищував ГДК [4].

Добре знешкоджується глауконітолітом амінол (моноетаноламін, етаноламін, аміноетанол, коламін, інгібітор M2A, β-гідроксиетиламін) — C₂H₇NO; HOCH₂CH₂NH₂ — вихідна речовина для склопластиків (застосовувалася на Мукачівській лижній фабриці), олієподібна речовина з аміачним запахом. Сумарний індекс токсичності амінолу K_Σ = 1,83 (II клас небезпеки K_Σ = 1,33-3,3). Щоб змінити агрегатний стан і клас небезпеки з II на IV, відходи амінолу оброблялися глауконітолітом у

пропорції 1:1 за ТУ У 02497915.001-2001. Фізична сорбція відбувалася протягом 12 годин, пройшла своєрідна реакція полімеризації. Відходи з рідкої форми перетворювалися на густу асфальтоподібну тверду масу, яку можна вивозити на полігон з поховання твердих відходів в якості перекривного шару. Оскільки 100% затвердіння відходів не отримано, то знешкоджені відходи амінолу можуть бути прийняті на полігон твердих побутових відходів з обмеженням: гранична кількість знешкоджених промислових відходів — 3 тонни на 1000 м³ побутових відходів. К_Σ — 10 і більше — IV клас небезпечності, малонебезпечні речовини за ступенем токсичності, що дозволяє ці знешкоджені відходи приймати на полігонах твердих побутових відходів [1]. Відходи, які утворюються у процесі виробництва карбамідоформальдегідної смоли на ТзОВ "КарпатСмоли", відповідно до ДсанПіН 2.2.7.029-99, належать до III-IV класів небезпеки і можуть вивозитися на полігони твердих промислових відходів у кількості, що перевищує 3 т на 1000 м³ ТПВ. Змішування відходів з екологічним сорбентом глауконітолітом у співвідношенні 1:1 в 1,3 рази знижує міграцію карбаміду і формальдегіду у воду. Як свідчать отримані результати, концентрація карбаміду у воді поступово зменшується з 7,64 мг/дм³ на першу добу до 3,2 мг/дм³ на 14-ту, що значно нижче від ГДК (80 мг/дм³). За ГДК формальдегіду 0,05 мг/дм³ його концентрація становила на 1-3 добу 0,06 мг/дм³, а на 5, 7, 14 добу знизилася відповідно до 0,038; 0,034; 0,034 мг/дм³. Таким чином, за кількісним вмістом хімічних

сполук (інгредієнтів КФС) відходи можна віднести до сполук IV класу небезпеки. Крім того, нормалізуються показники біологічного та хімічного споживання кисню, що дозволяє віднести відходи виробництва карбамідоформальдегідної смоли до IV класу небезпеки і вивозити їх на полігони твердих побутових відходів без обмеження, використовуючи як перекривний шар [2].

Для знешкодження неякісних лікарських засобів (НЛЗ) на ДП "Львівдіалік" запропоновано використовувати природний сорбент глауконітоліт (ТУ У 02497915.001-2001 "Глауконітоліт природний і модифікований"). Визначали клас небезпеки 12-ти НЛЗ за формулою $K_i = \lg LD_{50} / (S+0,1F+C_8)$ згідно з ДсанПіН 2.2.7.029-99 до і після знешкодження НЛЗ глауконітолітом. До знешкодження екосорбентом відходи НЛЗ і кубові залишки виробництва ДМСО (диметилсульфому) належали до I-IV класів небезпеки. Розчини глюкози, натрію хлориду, калію і магнію аспарагіату, ціанукобаламіну, реополіглюкіну, плазмолу, води для ін'єкцій, піридоксину гідрохлориду, натрію аденозинтрифосфату, тіаміну хлориду, аскорбінової кислоти змішували з екосорбентом у співвідношенні 1:4. Це саме було використане для знешкодження гентаміцину сульфату після додавання H₂O₂ і H₂SO₄ у співвідношенні 100 : 10 : 1, кип'ятіння цієї суміші (1 год.), а також мікроциду після кип'ятіння протягом однієї години. Встановлено, що після знешкодження усі одержані відходи НЛЗ належать до IV класу небезпеки, які можна вивозити на полігони твердих побутових відходів згідно з ДсанПіН 2.2.7.029-99. Цей метод доповнює наведені у наказі МОЗ України № 349 від 08.07.2004 р. способи знешкодження НЛЗ [15, 16].

Встановлено високі адсорбційні ємності глауконітоліту стосовно ртуті (II). Найефективніша адсорбція спостерігалася після 1,5-годинного контакту адсорбенту з розчином ртуті (II). За умов підвищення концентрації ртуті у розчині

адсорбційна ємність глауконітоліту зростає. Сорбція практично не залежала від величини рН розчину: її ефективність не змінювалася у розчинах з інтервалом рН 5 ÷ 7. Виявлено високу ефективність адсорбційної ємності глауконітоліту щодо мікрограмових кількостей іонів ртуті (II), на що вказує 100% їх вилучення з розчину з додаванням 10 г адсорбенту. Таким чином, глауконітоліт може застосовуватися в інженерно-геохімічних бар'єрах для очищення ґрунтів і ґрунтових вод, які забруднюються ртуттю, а також для очищення стічних вод підприємств, у технологічних процесах яких використовується ртуть [5].

Мазути і оливи, не знешкоджені екосорбентом глауконітолітом, належать до III класу небезпеки, після знешкодження глауконітолітом, модифікованим біоПАР PS-17, — до IV класу небезпеки. Забруднену землю територій підприємств з переробки мазутів і регенерації оливок належить обробляти екосорбентом глауконітолітом (за ТУ У 02497915.001-2001) з нормою використання 2,2-220,0 кг/м² і вивозити на полігон ТПВ в якості перекривного шару без обмежень [3].

Споруди компанії "Стінберг інтернешнл БВ" (Голландія) фірми Ойедув — плівковий лагуни, призначені для очищення та зберігання гною від свиновідгодівельних комплексів. Ці споруди складаються з лагуни (резервуару, басейну), дно і дах якої покриті плівковим захисним матеріалом, куди періодично закачується гній. Технологічний цикл поступового наповнення закритої плівкової лагуни триває 6 місяців, відбувається процес анаеробного бродіння гною з утворенням гумусу, багатого на поживні речовини у легкозасвоюваній формі, який не має неприємного запаху і практично дегельмінтизований. Для екологічного захисту атмосферного повітря і ґрунтів норми внесення суміші глауконітоліту з гумусом становлять за наявності забруднювачів на рівні ГДК — 2,2 кг/м²; за значного забруднення (до 10 ГДК) — 22 кг/м²; за високого забруд-

нення (до 100 ГДК) — 220 кг/м²; у випадку екстремального забруднення (>100 ГДК) — >220 кг/м². Орапно-мінеральне добриво отримують шляхом змішування глауконітоліту з анаеробно обробленим гноем у співвідношенні 0,25:1; 0,75:1; 1:2; 1:3; 1:4, яке встановлюється дослідним шляхом [10].

Глауконітоліт значно зменшує мутагенний ефект від забруднення нафтопродуктами ґрунтів. Так, у разі вихідного забруднення ґрунтів 66,279 г/кг і 76,934 г/кг нафтопродуктами процент хромосомних мутацій (за ана-телефазним аналізом корінців цибулі ріпчастої) становив відповідно 5,3 і 14,3. При змішуванні цих ґрунтів з глауконітолітом 1 : 1 ці відсотки становили відповідно 2,4 і 2,8 [8]. У зв'язку з цим глауконіти і глауконітоліт широко застосовуються під час будівництва полігонів високотоксичних промислових відходів та твердих побутових відходів (як перекирваний шар, під час рекультивациі полігону ТПВ у смт. Славськ та м. Стрий Львівської області, за проектом рекультивациі ДП МОУ "Львівський проектний інститут"); сховищ тривалого зберігання різноманітних ксенобіотиків; створення інженерно-біогеохімічних бар'єрів на шляху міграції забруднювачів довкілля (нафти і нафтопродуктів) [3]; як фільтрувальний матеріал для очищення води господарсько-питного призначення і промислових стічних вод; під час ліквідації аварійних викидів, розливів і скидів забруднювальних речовин, навіть як засобу пожежогасіння з екосорбцією продуктів згорання (Опис до патенту на корисну модель від 25.05.2009 UA 41404. Бюл. № 10, 2009 р.). Водночас з сорбцією та нейтралізацією забруднення осаду стічних вод глауконітоліт забезпечує відновлення ґрунтоутворюючих мікроорганізмів, нітрифікуючи бактерії актиноміцет та підвищення вмісту у ґрунтах рухомих форм N (6-18%), P (7-25%), діє як природний розкислювач і відновлювач позитивного природного балансу ґрунту [22].

Глауконітоліт за температури

18-25°C — порошок без запаху, нелеткий, нерозчинний у жирах та воді. Згідно з ДСанПіН 2.2.7.029-99 "Гігієнічні вимоги поводження з промисловими відходами та визначення їхнього класу небезпеки для здоров'я населення" за DL₅₀ екологічний сорбент належить до IV класу, може зберігатися на поверхні ґрунту, у шламосховищах, полігонах ТПВ і високотоксичних відходів без обмеження терміну. У разі впливу максимальної концентрації глауконітоліту на рівні 600 мг/м³, яку можливо було створити у камерах для затруєння тварин, загибелі білих щурів не спостерігалось. Розрахункова CL₅₀ — 14000 мг/м³. Клінічні ознаки гострої інгаляційної дії характеризувалися подразненням верхніх дихальних шляхів. Поріг гострої інгаляційної дії розрахунковий — Limac — 400 мг/м³ LD₅₀ per os — >5000 мг/кг (IV клас небезпечності). LD₅₀ per cutanem >2000 мг/кг (IV клас небезпечності); шкірно-резорбтивна і місцево-подразнювальна дії відсутні. Місцеву реакцію на внесення в око зареєстровано на рівні 1 балу. Порогова доза розрахункова — 2,27 мг/кг; порогова концентрація розрахункова — 45,5 мг/м³. Максимальна недієва доза — 0,746 мг/кг; максимальна недієва концентрація ≈15 мг/м³ [1, 6, 7, 13, 14, 39].

Аналоги глауконітоліту (цеоліти, керамзити, шунгізити, глиноптиліти, відсівні гранітної крихти, щебені, піски різних родовищ) є інертними за токсичним впливом, здатність викликати сенсibiliзацію організму відсутня. У найближчих нормованих аналогів мутагенних, канцерогенних, ембріотоксичних, гонадотоксичних, тератогенних ефектів не виявлено. Клас небезпеки за інгаляційного впливу, у разі введення до шлунка, нанесення на шкіру — IV [6, 7]. Затверджено у встановленому порядку гігієнічні нормативи у повітрі робочої зони — 6 мг/м³, в атмосфері міських і сільських поселень — 0,15 мг/м³ (середньодобова), 0,5 мг/м³ (максимальна разова) [1, 6, 7, 13, 14, 18, 19].

Таким чином, токсикологічні дослідження свідчать про токсикологічну безпеч-

ність глауконітоліту і підтверджують доцільність застосування цього природного композиру не лише як екологічного сорбенту, але й як мінерального добрива, для виготовлення масляних і алкідних фарб, у виробництві кольорового силікатобетону, а у суміші з поверхнево-активним комплексом біоПАР PS-17 (моно-, дирамноліпіди з полімером альгінатної природи) [3, 6, 7, 21] може використовуватися для створення інженерно-геохімічних бар'єрів на територіях, забруднених нафтопродуктами і солями важких металів. Сорбційно-фільтраційний бар'єр (без перешкод для фільтрації води) мусить мати 3 шари завтовшки по 10 см у співвідношенні глауконітоліту і дрібнозернистого піску (%) 50 : 50; 70 : 30; 80 : 20. Другий варіант сорбційно-фільтраційного інженерно-геохімічного бар'єру (який накопичує на собі забруднення, не пропускаючи при цьому воду) — це 15 см шару у співвідношенні глауконітоліту і піску 80 : 20. Інженерно-геохімічний бар'єр мембранного типу з вмістом глауконітоліту 100%, в якому щільність сорбенту — <0,8, коефіцієнт фільтрації — <0,01 м/добу, товщина шару — 30 см, коефіцієнт пористості (у частках одиниці) — <0,8.

Біля відстійників вод промислової каналізації, ємностей для зберігання пластових вод, токсичних промислових відходів і хімічної зброї влаштовується інженерно-геохімічний бар'єр колоїдного типу з 100% вмістом глауконітоліту, в якому щільність сорбенту >1,0; коефіцієнт фільтрації — >1,0 м/добу, товщина шару — 30 см, коефіцієнт пористості (у частках одиниці) — >1,0.

Нарешті створення сорбційно-фільтраційних бар'єрів ка-

вальерного типу на ділянках розташування складів паливно-мастильних речовин. Модифікування глауконітоліту в інженерно-геохімічних бар'єрах проводиться шляхом внесення в екологічний сорбент біоПАР PS-17 з розрахунку 10 г рідини на 100 г глауконітоліту [11, 12].

Таким чином, гігієнічна ефективність екологічного сорбенту глауконітоліту (глауконіту) є багатогранною, він є абсолютно безпечним, тому немає жодних гігієнічних заперечень проти широкого використання глауконітоліту в якості каталітичного деструктора (екологічного сорбенту) у зв'язку з проблемами охорони довкілля.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гігієнічна і токсикологічна характеристика екологічного сорбенту глауконітоліту / Маненко А.К., Хоп'як Н.А., Хабровська Л.В. та ін // Практична медицина. — 2007. — № 4, Т. XIII. — С. 95-99.

2. Гігієнічне обґрунтування можливості використання екологічного сорбенту глауконіту для знешкодження відходів, які утворюються при виробництві карбомідоформальдегідної смоли / Омельчук С.Т., Маненко А.К., Хоп'як Н.А. та ін // Науковий вісник Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця. — 2010. — № 1 (28). — С. 71-75.

3. Гігієнічна оцінка технологічного регламенту знешкодження можливих розливів нафтопродуктів (дизельне паливо, бензин, моторні оливи) екологічним сорбентом глауконітом, модифікованим біоПАР на територіях автостоянок АЗС та різноманітних автошляхів / Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К. та ін. // Матеріали Всеукр.

наук.-практ. конф. "Довкілля і здоров'я", 23-24 квітня 2010 р. — Тернопіль. — С. 135-136.

4. Гігієнічна оцінка сорбційних властивостей глауконітоліту стосовно пестицидів різних хімічних груп / Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисік С.І., Хоп'як Н.А. та ін. // Науковий вісник Національного медичного університету ім. О.О. Богомольця. — 2010. — № 2 (29). — С. 69-72.

5. Гігієнічна ефективність екосорбції юнітів ртуті (II) глауконітолітом / Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Матисік С.І., Зуб С.Т., Хабровська Л.В., Ткаченко Г.М. // 100 років Українському лікарському товариству. Мат. XIII конгресу Світової федерації українських лікарських товариств. 30.09 - 03.10.2010 р. — Львів. — 659 с.

6. Глауконіт. Український реєстр ПОВХБП / Артеменко А.М., Шоломей М.В. // Сертифікат держ. реєстрації небезпечного фактора. № 13000336 — К., 2001. — 5 с.

7. Глауконітоліт природний і модифікований: ТУУ 02497915.001-2001 / Маненко А.К., Хоп'як Н.А. // Висновки держ. сан.-епід. експертизи № 510/44 від 03.01.2002 р. Протокол експертизи Львівської облСЕС № 01/01 від 29.12.2001 р.

8. Глауконитовые пески для экологической защиты и восстановления природных свойств грунтов и водной среды / Левченко М.Л., Губайдулина А.М. // Бурение и нефть. — 2009. — № 4. — С. 56-57.

9. Глауконитосодержащие микроконкреции как поглотители радионуклидов / Ю.Я. Канцельсон, О.М. Алексоньян // Минералогия и геохимия глауконита. — Новосибирск, 1981. — С. 80-89.

10. Еколого-гігієнічна оцінка зменшення емісії шкідливих речовин з "Плівкових лагун" екологічним сорбентом глауконітолітом / Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К. // "Гігієна атмосферного повітря". Зб. тез доп. наук.-практ. конф. з міжнар. участю, присв. 110-й річниці з дня народження Д.М. Калюжного. — К., 2010. — С. 64-66.

11. Звіт про науково-методичні роботи зі створення мо-

делі інженерно-геохімічного бар'єру на шляху міграції забруднювачів підприємствами НАК "Нафтогаз України" / Федоришин Ю., Наконечний М. та ін. // Львів, 2000. — 84 с.

12. Звіт про виконання робіт "Розробка технічних умов застосування глауконітового сорбенту та біоПАР при створенні моделі інженерно-геохімічного бар'єру на шляху міграції нафтових забруднень" / Федоришин Ю., Наконечний М. та ін. // Львів: ВАТ "Геотехнічний інститут", 2002. — 64 с.

13. Маненко А.К. Звіт до протоколу № 1 від 2004 р. "Санітарно-гігієнічна оцінка комплексу документів щодо використання в Україні біопрепарату PS-17" / А.К. Маненко, Хоп'як Н.А. — Львів, 2004. — 6 с. (Висновок держ. сан.-гіг. експертизи № 05.03.02-04/42465 від 25.10.2004 р.; протокол експертизи Львівської облСЕС № 38/01 від 25.10.2004 р.).

14. Маненко А.К. Токсиколого-гігієнічний паспорт хімічної речовини, що використовується у господарстві та побуті. Глауконітоліт (модифікований) + модифікатор-біореагент культури *Pseudomonas species PS-17* / Маненко А.К., Хоп'як Н.А. — Львів. — 6 с. (Висновок держ. сан.-епід. експертизи № 5.10/44 від 03.01.2002 р. Протокол експертизи Львівської облСЕС № 01/01 від 29.12.2001 р.).

15. Метод знешкодження неякісних лікарських засобів і кубових залишків виробництва диметилсульфоксиду за допомогою екосорбенту глауконіту / Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К. та ін. // Зб. тез доп. наук.-практ. конф. "Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України". 6-ті Марзеевські читання 20-21 травня 2010 р. — К., 2010. — Вип. 10. — С. 146-148.

16. Метод знешкодження неякісних лікарських засобів за допомогою екосорбента глауконіту / Хоп'як Н.А., Омельчук С.Т., Маненко А.К., Крупка Н.О., Матисік С.І., Зуб С.Т., Лотоцька-Дудик У.Б., Ковалів М.О., Грималюк Б.Н. // Мат. наук.-практ. конф. "Сучасні проблеми епідеміології, мікробіології та гігієни",

присв. 100-річчю від дня народження д.м.н. Г.С. Мосінга, Дню науки. — Львів. — 2010. — Вип. 7. — С. 576-578.

17. Минералы группы глауконита и эволюция их химического состава / Николаева И.В. // Проблемы общей и региональной геологии. — Новосибирск, 1971. — С. 320-336.

18. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). ГН 2.1.7.020-94. Постановление Госкомсанэпиднадзора России № 13 от 27.12.1994 г.

19. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные допустимые количества (ОДК) химических веществ в почве. — МОЗ СССР, № 6229-91.

20. Природные минеральные сорбенты СССР / Пленкин А.П. // М.: Недра, 1981. — 260 с.

21. Речовина поверхнево-активна "Поликом": ТУ 2.4.5.-326134 46-004:2004 / Шевчук Й.П., Маненко А.К., Карпенко О.В. // Львів, 2004. — 12 с. (Висновок держ. сан.-гіг. експертизи № 05.03.02-04/42465 від 25.10.2004 р.; Протокол експертизи Львівської облСЕС № 38/01 від 25.10.2004 р.)

22. Сорбционные свойства глауконита Каринского месторождения / Григорьева Е.А. // Дис. канд. хим. наук. — Челябинск, 2004. — 135 с.

23. Токсиколого-гігієнічний паспорт хімічної речовини, що використовується у господарстві та побуті, глауконітоліт (модифікований) + модифікат-біореагент культури *Pseudomonas species PS-17* / Маненко А.К., Хоп'як Н.А. // Львів. — 6 с. (Висновок держ. сан.-епід. експертизи № 5.10/44 від 03.01.2002 р. Протокол експертизи Львівської облСЕС № 01/01 від 29.12.2001 р.)

24. A glauconite is an effective natural mineral fertilizer of potato / Vasilyev A.A. // Ural Agrarian announcer. — 2009. — № 6. — P. 35-37.

25. A glauconite is the valuable adding mineral fertilizers / Kolygin Yu.S., Meshkov V.N. // Potato and vegetables. — 2008. — № 8. — P. 8 р.

26. Biopreparations improve safety of potato. / Savina O.V., Shevchenko V.A. // Potato and vegetables. — 2008. — № 8 — P. 9-10.

27. Biosorbitive phenomena on glauconite during nitrifying in the process of wastewater cleaning by active mule / Chernogorova A.E., Sukharev Yu.I., Bagri-Novtseva E.O. // News of the Chelyabinsk scientific center RAS. — 2000. — № 1. — P. 141-150.

28. Compositional variations in glauconite / Buckley H.A., Easton A.J., Johnson C.H. // Mintr. Mag. — 1984. — Vol. 48, № 346. — P. 119-126.

29. Fattening qualities of pigs under using of glauconite in the dietary / Tagirov H., Bliznetsov A., Karnaukhov Yu. // Pig breeding. — 2008. — № 4. — P. 20-21.

30. Features of forming quality of meat under using of glauconite in pig dietary / Mironova I.V., Karnaukhov Yu.A. // Orenburg State Agrarian University. — № 1 (21). — P. 86-88.

31. Inorganic ions and possibilities of its application for cleaning of aquatic environment from technogenic contaminations / Sukharev Yu.I., Kuvykina E.A. // News of the Chelyabinsk scientific center RAS. — 2001. — № 4 (13). — P. 63-67.

32. Influence of glauconite on high-quality content of milk protein / Chuykina T. // Milk and meat cattle breeding. — 2008. — № 5. — P. 33-34.

33. Influence of glauconite on the milk productivity of one-year heifer / Zaynukov R., Mironova I.V., Tagirov H. // Milk and meat cattle breeding. — 2008. — № 5. — P. 17-19.

34. Lamb production under conditions of an ecologically unfavorable zone. / Galatov A.N., Ivanov V.A., Galatova E.A. // Agrarian announcer of Ural. — 2009. — № 7. — P. 69-73.

35. O rozsireni glaukonitu ceskosloveskych Karpatech / Andrusov D. // Statn. Geol. Ustavu Ceskosl. Republiky. — Rocn. — 1933. — № 9. — S. 51-58.

36. Preliminary assessment of spent glauconite bed usage possibilities as a material to lightweight aggregate production / Franus M., Latosinska J. // Budownictwo I Architektura. — 2009. — № 5. — P. 17-27.

37. Qualitative composition and nutritive value of milk from

first-calf cows under adding of glauconite to diets / Mironova I.V., Zaynukov R.S. // News of the Orenburg State Agrarian University. — 2009. — № 2 (22). — P. 98-101.

38. Toxicological and hygienic estimation of ecological absorptive agent glauconitolite / Manenko A., Khopyak N. et al. // The First Joint PSE-SETAC Conference on Ecotoxicology "Ecotoxicology in the real world" (16-19 September, 2009, Krakow, Poland). — 80 p.

39. Toxicological and Hygienic estimation of ecological absorptive agent glauconite for processes of biological destruction / A. Manenko, N. Khopyak, N. Kurhalyuk, H. Tkachenko, P. Kaminsky // Globalizacja a problematyka ochrony srodlowska. — Gdansk, 2010. — P. 384-394.

40. The efficiency of using of biological active admixture lutsevit in poultry keeping / Humenyuk O.A., Plastinina Yu.V., Kirsanova T.S. // Agrarian announcer of Ural. — 2008. — № 6. — P. 77-79.

41. The removal of metals and ammonium by natural glauconite / Hao O.J., Tai C.M., Huang C.P. // Env. Inter. — 1987. — № 13 (2). — P. 203-212.

42. Use of glauconite from Ural deposit in processes from water treatment from iron (II, III) / Sukharev Yu.I., Kuvykina E.A. // News of the Chelyabinsk scientific center RAS. — 2002. — № 1 (14). — P. 62-66.

43. Using of glauconite as food additive / Tagirov H., Mironova I. // Milk and meat cattle breeding. — 2008. — № 1. — P. 26-28.

44. Weathering of glauconites: reversal of the glauconitization process in a soil profile in Western France / Courbe C., Velde B., Meunter A. // Clay Miner. — 1981. Vol. 16, № 3 — P. 331-243. Надійшла до редакції 05.12.2011.