

УДК 549. 67 : 546. 654

## Получение модифицированных лантаном природных цеолитов – потенциальных стимуляторов регенерации живых тканей

Н. М. КОЖЕВНИКОВА<sup>1</sup>, И. О. УБАШЕЕВ<sup>2</sup>, Б. Б. МИТПОВ<sup>1</sup>, Т. Е. АЛЕКСАНДРОВА<sup>2</sup>, Е. П. ЕРМАКОВА<sup>1</sup><sup>1</sup> Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)<sup>2</sup> Институт общей и экспериментальной биологии Сибирского отделения РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ 670047 (Россия)

(Поступила 25.01.2001; после доработки 12.03.2001)

### Аннотация

По сорбционной технологии получены новые эффективные стимуляторы регенерации на основе лантана и природного клиноптилолитсодержащего туфа. Изучены равновесие и кинетика поглощения ионов лантана из растворов его сульфата природным цеолитом. Установлено, что из разбавленных растворов (0.0003–0.0025 М) лантан извлекается количественно, а с увеличением концентрации раствора сульфата наблюдается падение сорбционной способности туфа по отношению к ионам лантана. Определены кинетические параметры сорбционного процесса.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что выздоровление организма при его заболеваниях идет через регенерацию и полное выздоровление возможно лишь при восстановлении нормального строения клеток, тканей и органов. В связи с этим в медицине большое внимание уделяется регенерационной терапии, а в стимуляции регенерационных процессов значительное место занимают лекарственные средства растительного, животного и минерального происхождения [1, 2].

В качестве стимуляторов регенерации патологически измененных органов заслуживают внимания алкмосиликаты, в частности цеолиты, эффективность которых доказана в ряде исследований [3]. Природные цеолиты обладают высокой биологической активностью. Описаны сорбционная детоксикация тканей за счет дренажного действия сорбента, а также повышение устойчивости клеток крови к воздействию токсических веществ [4]. Под влия-

нием сорбента наблюдается усиление лимфотропного и иммуномодулирующего действия на разных уровнях организации лимфатической системы [5]. В медицине возникло новое направление, которое можно назвать сорбционной терапией. В медицинских целях используются в основном клиноптилолитсодержащие туфы, поскольку цеолиты этого типа имеют пластинчатый габитус и не повреждают слизистую оболочку желудка в отличие от морденитсодержащих туфов с игольчатым габитусом.

Биологическую активность природных цеолитов можно значительно увеличить, модифицируя их ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), которые находят широкое применение при разработке лекарственных препаратов [6]. Полученные нами данные [7, 8] показывают, что эффективность действия РЗЭ также значительно усиливается при введении их в матрицу цеолита.

Наиболее полно изучен ионный обмен одно- и двухзарядных катионов на природных

цеолитах [9]. По имеющимся данным [10–13], сорбция трехзарядных катионов РЗЭ проведена только на синтетических цеолитах. Обнаружено, что вследствие ионно-ситового эффекта не удается провести полный обмен ионов лантана на цеолитах X и Y при 250 °C [10], а также получить лантановую форму цеолита A [11]. Следует отметить, что обмен на ионы РЗЭ во всех случаях проводили из хлоридных растворов. Значения эффективных коэффициентов диффузии, найденные при исследовании кинетики сорбции лантана на цеолите NaY, составили  $10^{-8}$ – $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с [12].

Ранее нами изучены кинетика и равновесие сорбции катионов лантана морденитсодержащим туфом из сульфатных и нитратных растворов [14]. Полученные данные стали физико-химическим обоснованием получения микроудобрений на основе лантана и морденитсодержащего туфа.

Поскольку практически нет данных по сорбции ионов РЗЭ клиноптилолитсодержащим туфом, мы исследовали сорбцию ионов лантана указанным туфом в зависимости от концентрации раствора, размеров зерен сорбента и соотношения твердой и жидкой фаз.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали клиноптилолитовый туф Холинского месторождения следующего состава, массовая доля, %: SiO<sub>2</sub>–68.11, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–12.84, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–1.08, FeO–0.35, MnO–0.08, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–0.05, TiO<sub>2</sub>–0.58, CaO–0.47, MgO–2.65, K<sub>2</sub>O–2.47, Na<sub>2</sub>O–2.87, CuO–0.003, F–0.002. Отношение Si/Al = 5.25. Содержание цеолита в породе, определенное с помощью ПЦЛ-2 [15], составило ~ 60 %. Методом отсева отобраны фракции зерен размером 0.25–0.5 и 1–2 мм.

Исследование равновесия сорбции проводили в статистических условиях из растворов сульфата лантана в интервале концентраций определяемого иона 0.0003–0.025 М при соотношениях масс твердой (т) и жидкой (ж) фаз 1:10 и 1:50. Содержание ионов лантана определяли фотометрическим методом с арсеназом III, отличающимся высокой чувствительностью и избирательностью [16]. Емкость поглощения рассчитывали по разности концентраций ионов лантана до и после сорбции

из результатов трех параллельных опытов; относительная погрешность определения не превышала 3 %.

Кинетика поглощения ионов лантана из растворов 0.001 и 0.005 М изучена в статистических условиях. Время контакта раствора с сорбентом изменялось от 5 мин до 6 сут. На основании экспериментальных данных были построены кинетические кривые в координатах  $Q-t$ , где  $Q$  – обменная емкость,  $t$  – время контакта раствора лантана с сорбентом. Расчет кинетических параметров проводили по методике, описанной в [9]. Для начального периода времени, когда сорбция происходит на поверхности сорбента и процесс контролируется внешненидиффузионным механизмом, константа скорости  $R$  находится из уравнения

$$R = \frac{dQ}{dt} (1/CK) \quad (4)$$

где  $C$  – концентрация обменивающегося иона в растворе,  $K$  – равновесный коэффициент распределения.

С возрастанием времени контакта количество поглощенного иона определяется скоростью обмена внутри зерна сорбента. Для расчета эффективного коэффициента диффузии  $D$  и константы скорости обмена  $B$ , характеризующей внутренидиффузионный механизм, пользуются уравнениями, выведенными для сферических частиц:

$$F = Q_t/Q_\infty = 6 / (r / \sqrt{Dt} / \pi) \quad (5)$$

$$B = p^2 D / r^2 \quad (6)$$

где  $Q_t/Q_\infty$  – степень обмена ионов,  $r$  – средний радиус частиц сорбента.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые равновесия сорбции катионов лантана на клиноптилолитсодержащем туфе свидетельствуют о количественном извлечении ионов лантана из разбавленных растворов (рис. 1, 2). Полученные результаты одного порядка с данными, приведенными в [14], что объясняется сходством строения клиноптилолита и морденита. При увеличении концентрации раствора кривые равновесия проходят через максимум, за которым следует сниже-

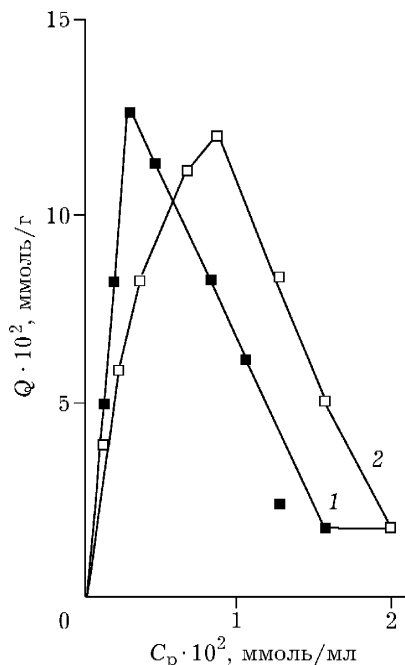


Рис. 1. Кривые равновесия сорбции лантана из растворов  $La_2(SO_4)_3$  клиноптилолитовым туфом. Размер зерен, мм: 0.25-0.5 (1), 1-2 (2); соотношение т/ж: 1/50 (1), 1/10 (2).

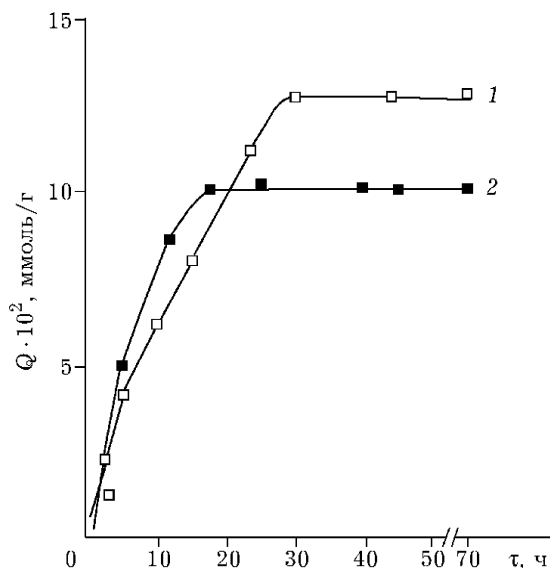


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции лантана из 0.001 (1) и 0.005M (2) раствора  $La_2(SO_4)_3$  клиноптилолитовым туфом. Здесь и на рис. 3:  $d = 0.25-0.5$  (1) и 1-2 мм (2); т : ж = 1 : 10.

ние обменной емкости (ОЕ) туфа по отношению к ионам лантана.

Наличие максимума на кривых равновесия объясняется большой склонностью ионов лантана к комплексообразованию. Известно, что в водных растворах ионы лантана находятся в виде аквакомплексов  $[La(H_2O)_n]^{3+}$  ли-

бо  $[La(H_2O)_nOH]^{2+}$ , где  $n = 5-8$  [17]. В растворах сульфата лантана зафиксировано также образование комплексов состава  $[La(SO_4)_n]^{3-2n}$ , где  $n = 1...3$ . При низких концентрациях сульфат-ионов ( $<0.02M$ ) преобладают катионы  $[LaSO_4]^+$  [18], хотя в тех же условиях могут образовываться и анионные комплексы [19]. По нашему мнению, до точки экстремума происходит сорбция аква- и гидроксокомплексов лантана, так как повышенную селективность цеолита к ионам лантана на начальном участке кривой равновесия, когда они поглощаются практически полностью, можно объяснить наличием у иона высокого заряда. В работе [20] описан механизм сорбции аквакомплексов лантана на синтетическом цеолите. В пользу предполагаемого механизма сорбции свидетельствует обращение селективности сорбента по отношению к ионам лантана по достижении определенной концентрации их в растворе вследствие проявления электроселективности, так как, согласно теории [21], при разбавлении раствора в системе раствор - сорбент равновесие сдвигается в сторону увеличения сорбции иона с более высоким зарядом, а при концентрировании наблюдается полное обращение селективности.

Процесс поглощения ионов лантана сопровождается понижением pH раствора на 0.5-0.8. Для выяснения причины снижения pH растворов были проведены контрольные опыты, в которых клиноптилолитовый туф был залит дистиллированной водой. За время контакта 26-34 ч во всех случаях наблюдалось подкисление раствора на 0.5-0.8, и происходило оно независимо от поглощения ионов лантана в результате ионного обмена между ионами  $Na^+$  и  $H^+$ , присутствующими в цеолитах [20].

Положение максимума на кривых равновесия, так же как и в [14], зависит от размеров зерен сорбента и соотношения т : ж. При сорбции на мелких зернах при т : ж = 1 : 50 максимум ОЕ сдвинут в область низких равновесных концентраций (см. рис. 1). Таким образом, для достижения максимальной ОЕ на мелких зернах достаточно более низкая концентрация растворов, что важно для эффективного выбора режима насыщения цеолита ионами лантана при получении модифицированной формы клиноптилолитового туфа.

ТАБЛИЦА 1

Кинетические параметры сорбции лантана природным клиноптилолитсодержащим туфом

Раствор	$t_{\tau}$ , мин	$dQ/dt$ , ммоль	$K_d$ , мл/г	$R \times 10^{-4}$ , с <sup>-1</sup>	$B \times 10^{-4}$ , с <sup>-1</sup>	$D \times 10^{-8}$ , см <sup>2</sup> /с
I	1560	2.9	54.8	4.1	9.2	2.7
II	2040	1.5	37.4	2.8	6.9	1.6

Примечание. I – 0.001M раствор  $La_2(SO_4)_3$ ,  $d = 0.25-0.5$  мм,  $\tau : ж = 1 : 10$ ; II – 0.005M раствор  $La_2(SO_4)_3$ ,  $d = 1-2$  мм,  $\tau : ж = 1 : 10$ .

Для количественной оценки скорости обмена и определения лимитирующей стадии рассчитаны кинетические параметры по методу ограниченного обмена (кинетика в статике). Установлено, что состояние, близкое к равновесному, достигается на зернах размером 0.25–0.5 мм за 26 ч, на зернах размером 1–2 мм за 34 ч, после чего наблюдается незначительная десорбция лантана в пределах 1.5–2.0 %. Анализ кинетических параметров (табл. 1) показывает, что поглощение ионов лантана контролируется смешанно-диффузионным механизмом, так как константы скорости  $R$  и  $B$  примерно одного порядка. Характер кривых зависимости степени заполнения фазы цеолита  $F$  от  $\sqrt{t}$  ( $t$  – время, с), начальные участки которых линейны вплоть до высоких значений  $F$  (рис. 3), свидетельствует о значительном вкладе внутридиффузионного механизма.

Отмечается возрастание скорости сорбции лантана из разбавленного раствора на зернах размером 0.25–0.5 мм; ускорение процесса связано с увеличением степени дисперсности зерен туфа. Значения эффективного ко-

эффициента диффузии  $D$  согласуются с данными, полученными в [14]. Относительно высокие значения  $D$  по сравнению с данными, полученными для одно-двухвалентных металлов [9], объясняются принципом Гельфериха [22], согласно которому при обмене смеси ионов более подвижные замедляются, а менее подвижные ускоряются.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что природный клиноптилолитсодержащий туф обладает способностью извлекать ионы лантана из водных растворов. В области низких концентраций ( $<0.0025$  M) ионы лантана извлекаются количественно независимо от размера зерен сорбента и соотношения  $\tau : ж$ . С увеличением концентрации раствора наблюдаются изменение селективности клиноптилолитсодержащего туфа по отношению к ионам лантана и снижение его сорбционной способности. Скорость процесса зависит от размера зерен туфа и концентрации растворов.

Таким образом, использование клиноптилолитовых туфов и лантана в сорбционной технологии открывает перспективы получения эффективных лекарственных средств – стимуляторов регенерационной терапии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 И. О. Убашев, В. Э. Назаров-Рыгдылон, К. С. Лоншакова, *Бюл. СО АМН СССР*, (1985) 6.
- 2 И. О. Убашев, К. С. Лоншакова, С. М. Николаев и др., *Раст. ресурсы*, (1986) 83.
- 3 И. О. Убашев, *Природные лекарственные средства при повреждениях органов и тканей*, Изд-во БНЦ, Улан-Удэ, 1998.
- 4 Т. С. Кобидзе, Б. М. Корсантия, Д. Е. Манджабидзе, *Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве*, Мецниереба, Тбилиси, 1984, с. 66.
- 5 В. А. Бурмистров, Л. Н. Рачковская, А. К. Ровнина и др., *В сб.: Природные материалы на службе человека*, Новосибирск, 1997, с. 169.

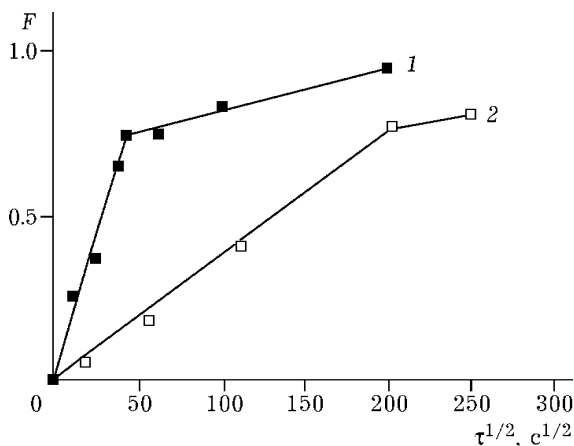


Рис. 3. Зависимость  $F - \sqrt{t}$ . Обозначение кривых см. рис. 2.

- 6 Б. И. Коган, Экономические очерки по редким землям, Изд-во АН СССР, Москва, 1961.
- 7 И. О. Убашев, Н. М. Кожевникова, Л. В. Польшцева, И. Б. Кушеев, Тез. докл. Междунар. симп. "Геохимия ландшафтов, палеоэкология человека и этногенез", Улан-Удэ, 1999, с. 533.
- 8 Т. Е. Александрова, В. С. Максаров, И. О. Убашев, Н. М. Кожевникова, Материалы конгресса "Традиционная медицина", Москва, 2000, с. 233.
- 9 Н. Ф. Челищев, В. Ф. Володин, В. Л. Крюков, Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов, Наука, Москва, 1988.
- 10 H. S. Sherry, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 28 (1968) 288.
- 11 D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1965) 596.
- 12 T. Y. Lee, T. S. Lu, S. H. Chen, K. J. Chao, *Indand Eng. Chem. Res.*, 29 (1990) 2024.
- 13 R. W. Hartford, M. Kojima, C. R. Connor, *Ibid.*, 28 (1989) 1748.
- 14 Н. М. Кожевникова, Н. Е. Абашеева, Э. Л. Зонхоева и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 675.
- 15 И. А. Велицкий, И. В. Дробот, Г. П. Валуева, Опыт экспрессного определения содержания цеолитов в горных породах с использованием портативных цеолитных лабораторий ПЦЛ-1 и ПЦЛ-2, Наука, Новосибирск, 1979.
- 16 П. Джеффри, Химические методы анализа горных пород, Мир, Москва, 1973.
- 17 Л. Н. Комиссарова, Г. Я. Пушкина, В. М. Шацкий и др., Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы (Химия редких элементов), Наука, Москва, 1986.
- 18 F. N. Spedding and S. Iaffe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76 (1954) 882.
- 19 T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1463.
- 20 Д. Брек, Цеолитовые молекулярные сита, Мир, Москва, 1976.
- 21 Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Э. Елькин, Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы, Химия, Ленинград, 1986.
- 22 Ф. Гельферих, Иониты, Изд-во иностр. лит., Москва, 1962.