

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

ШУНГИТОВЫЕ ПОРОДЫ КАК ИСТОЧНИК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ УЛЬТРАМИКРОЭЛЕМЕНТОВ – ЛАНТАНОИДОВ

А.П. Пономарев

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир, Россия

РЕЗЮМЕ. Шунгитовые породы в своем составе содержат комплекс веществ, включающий в себя минералы, химические элементы и органические вещества. Известно, что растворение макро-, микро- и ультрамикроэлементов – лантаноидов наиболее эффективно в кислой среде с рН 2,0–2,5. При получении «шунгитовой воды» закисление экстрагента в виде дистиллированной воды происходит или за счет сульфидов, присутствующих в щебне шунгита, или при добавлении в экстракт одной из минеральных кислот. Для получения в экстракте заданной концентрацией химических элементов экстракт в виде настоя подвергали выпариванию. Предложен и экспериментально отработан метод очистки экстракта от макро- и микроэлементов при сохранении лантаноидов путем нейтрализации кислотности и удаления органической компоненты методом замораживания-оттаивания. Наличие химических элементов, в том числе и лантаноидов, подтверждается методом масс-спектрометрии и кристаллоскопией. Очищенный и концентрированный экстракт шунгита использован при очистке воды и сыворотки крови от контаминирующих микроорганизмов. Известно, что лантаноиды обладают способностью к комплексообразованию, образуя химические связи с отрицательно заряженными остатками фосфорной кислоты, входящими в состав клеточных стенок бактерий и нуклеиновых кислот с образованием сетки сцементированных друг с другом молекул. Кроме того, лантаноиды проявляют антиоксидантные свойства, способны замещать кальций в биосистемах, препятствуют свертыванию крови, предотвращают атеросклероз у подопытных животных. В связи с этим получение простым и доступным способом водного экстракта из минерала шунгита, содержащего лантаноиды, имеет научное и практическое значение.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: лантаноиды, шунгит, водный экстракт, концентрирование, кристаллоскопия, комплексообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Шунгитовые горные породы, занимающие промежуточное положение между графитом и антрацитом, имеют своеобразный минеральный и химический состав (масс. %): шунгитовый углерод – 30; кварц – 45; сложные силикаты (слюда, хлорид) – 17; сульфиты – 2 и химические элементы (табл. 1).

Из данных литературы известно, что экологический потенциал шунгита реализуется в процессах очистки воды, защиты человека от электромагнитных излучений, повышения иммунных характеристик человека и животных, в лечебных свойствах по отношению к широкому ряду забо-

леваний. Это свойства обусловлены тем, что данный минерал является носителем широкого спектра микроэлементов и биологически активных веществ, интенсифицирующих биологические процессы в организме человека и животных. В биотехнологическом плане препараты шунгита интересны тем, что они обладают выраженным бактерицидным эффектом, обновляют клетки, обогащая их необходимыми веществами, проявляют исключительные антиоксидантные свойства, что может способствовать решению проблемы антиоксидантной защиты организма человека и животных (Калинин, 2007; Кротоус, 2011; Тремасова и др., 2011; Искандеров, 2016).

* Адрес для переписки:

Пономарев Алексей Петрович

E-mail: aleksei_pp-44@mail.ru

Таблица 1. Средний химический состав шунгитовых пород (масс. %) Зажогинского месторождения (Карелия)

Залежь	C	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+ Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P
Максовская	31	52,3	0,3	4,2	2,7	1,6	1,2	0,1	1,3	1,6	0,07
Зажогинская	26,2	60,1	0,2	3,8	2,4	1,0	0,3	0,2	1,5	1,0	0,02

Несмотря на длительный период использования шунгита, данный минерал до сих пор остается загадкой для ученых. Исследователи отмечают, что органоминеральный комплекс шунгита представлен разнообразной смесью сложных веществ, которые выходят в раствор вместе с фуллеренами и определяют их свойства (Борисов, 1956; Калинин, Горлов, 1975; Коньков и др., 1995). Установлено, что фуллерены хорошо растворяются в органических растворителях – бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде, то есть в физиологически неприемлемых условиях. При этом фуллерены с большим трудом экстрагируются в воду; в то же время положительные свойства шунгитовой воды исследователи связывают именно с присутствием в ее составе гидратированных молекул фуллеренов C₆₀, заключенных в объемную оболочку из молекул воды. Отмечено, что гидратированные фуллерены обладают широким спектром биологического действия как *in vivo*, так и *in vitro* даже в крайне низких дозах, при полном отсутствии токсичности (Ширинкин и др., 2012; Мосин, Игнатов, 2013). Однако это несколько односторонняя трактовка, так как один элемент – фуллерен в водной оболочке не может быть причастен к целому спектру уникальных свойств шунгитовой породы.

Ранее при исследовании водных экстрактов шунгита с использованием методов масс-спектрометрии и хроматографии было показано, что, помимо фуллерена, а также макро- и микроэлементов, в составе щебня шунгита содержатся редкоземельные ультрамикроэлементы – лантаноиды. Были определены количественная и качественная характеристики по содержанию данных элементов в водных экстрактах шунгита (Пономарев и др., 2012), которые подтверждаются результатами исследований других авторов (Платонов и др., 2006; Хромушин и др., 2014). Не исключены взаимосвязи между положительными свойствами шунгита и присутствием в их составе

фуллеренов, однако действительные причины, объясняющие уникальные свойства данного минерала, до настоящего времени отсутствуют. В этой связи в наших исследованиях основное внимание акцентируется на редкоземельных ультрамикроэлементах – лантаноидах.

Данные литературы свидетельствуют о том, что в медицинской и ветеринарной практике находят применение препараты, содержащие лантаноиды. Установлено их влияние на различные процессы, необходимые для нормального развития и функционирования организма. Большой группой ученых выполнены исследования и разработано профилактическое средство против мастита коров, действующим веществом которого является азотнокислый церий. Авторами доказана эффективность препарата в борьбе с многими заболеваниями, в том числе и с маститной инфекцией, что открывает большие возможности его использования в ветеринарной практике (Бондаренко и др., 2018).

В области медицины также известны работы по использованию лантаноидов при различных заболеваниях. Экспериментально установлено, что при ишемии головного мозга лантана ацетат оказывает антикоагулянтный эффект, заключающийся в снижении скорости агрегации тромбоцитов и подавлении активности плазменных факторов свертывания крови (Гуляев, 2004).

В работе В.И. Цыдыпова (2004) приведены результаты исследований влияния лантана ацетата при экспериментальных повреждениях почек. Установлено, что лантана ацетат способен препятствовать развитию острой почечной недостаточности при воздействии токсических агентов и острой ишемии почек.

При исследовании фармакотерапевтической эффективности лантана ацетата на модели ДВС-синдрома Ж.П. Доржиевым (2004) обнаружено, что это соединение в дозе 3 мг/кг снижает степень тромбообразования, улучшает кровоснаб-

жение органов, способствуя обеспечению физиологического функционирования организма.

В обзоре литературы, представленном Н.С. Рукк с соавт. (2014), обобщены сведения за последние 30 лет о возможности применения в медицине комплексных соединений редкоземельных элементов с органическими лигандами, проявляющих противоопухолевую активность. Известно, что, попадая в организм человека, лантаноиды в большом количестве способны накапливаться в раковых опухолях и нарушать в них обмен кальция, магния и фосфора, с чем связано применение лантаноидов в онкологии в качестве радиоактивных изотопов.

В сообщении З.К. Зангиевой с соавт. (2013) приведены сведения о связи между присутствием лантаноидов в организме человека и заболеванием. Авторами выполнен сравнительный анализ микроэлементного состава 10 отделов головного мозга пациентов с диагнозом ишемический инсульт и пациентов, у которых ишемический инсульт не диагностирован. Установлено, что ишемические очаги характеризовались снижением уровней всех элементов первой группы периодической системы, начиная с меди. Обращает на себя внимание достоверное снижение содержания у пациентов четырех лантаноидов (La, Ce, Pr, Nd) в очагах ишемии в сравнении с составом зеркально соответствующих участков головного мозга пациентов контрольной группы. Авторы отмечают, что «лантаноиды могут оказывать нейропротекторное воздействие за счет антиоксидантного эффекта и модуляции активности кальциевых каналов, поэтому снижение уровней лантаноидов в ишемических очагах создает негативные условия для выживания нейронов».

Учитывая многочисленные сообщения в литературе о достоверно установленных бактерицидных свойствах шунгита, наше внимание было акцентировано именно на этой проблеме. Современные биотехнологии медицинского и ветеринарного направлений, связанные с выпуском различного рода противовирусных и противобактериальных препаратов, используют первичные и перевиваемые культуры клеток. Эффективность культивирования клеток обусловлена качеством питательной среды, ростовые свойства которой в значительной степени зависят от сыворотки крови животных. Чаще всего сыворотку получают из крови убойного скота различного вида и возраста. Такие сыворотки, как правило,

содержат контаминанты в виде различных вирусов, дрожжей, грибов, L-форм бактерий, микоплазм, нанобактерий, что отрицательно сказывается на росте и размножении собственно клеток, а также вирусов, репродуцируемых в клеточных культурах (Пономарев и др., 2006; Колокольцова, Сабурова, 2013). Более качественными являются сыворотки крови молодых животных и эмбриона коровы. Основным недостатком данных сывороток, кроме дефицитности и высокой стоимости, является контаминация вирусами, в частности пестивирусом (Готов и др., 2018).

При использовании шунгитовой породы для решения проблемы контаминации биологических жидкостей возникла проблема сильного варьирования минерального и химического состава щебня шунгита, что затрудняло или делало невозможным его использование. Принципиальным отличием нашего подхода от общеизвестных методов было то, что в опытах использовали не сам щебень шунгита, а полученный из него водный экстракт, содержащий макро-, микро- и ультрамикроразнообразие элементов – лантаноиды. Водный экстракт имеет преимущества в плане контроля, изменения концентрации элементов, очистки и удобства использования.

Ц е л ь р а б о т ы – получение очищенного, концентрированного и стерильного водного экстракта шунгита для ветеринарной и медицинской биотехнологии в плане очистки сыворотки крови крупного рогатого скота от контаминирующих микроорганизмов.

Для достижения цели выполнялись следующие задачи:

оптимизация технологии получения концентрированных водных экстрактов минерала шунгита;

определение методики очистки экстракта шунгита от оксидов макро- и микроэлементов;

установление возможности удаления органической составляющей из экстракта шунгита;

подтверждение солевого состава водного экстракта, используя методы масс-спектрометрии и кристаллоскопии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы. Для исследования использовали покупной камень – природный шунгит в виде щебня, изготовленный в соответствии с ТУ 5714-007-12862296-01 «Дробленные и молотые шунгиты Зажогинского месторождения». Из «Паспорта

безопасности» изготовителя следует, что данная горная порода не токсична, экологически безопасна и не требует утилизации. В одной партии шунгита средняя масса кусочков щебня с включением железа составляла $14 \pm 2,7$ г. Другая партия шунгита отличалась тем, что кусочки щебня были более мелкими ($1,8 \pm 0,5$ г) и в их составе просматривались включения, напоминающую слюду. В качестве экстрагента химических элементов использовали дистиллированную воду.

Метод масс-спектропии. Контроль минерального состава водного экстракта шунгита осуществляли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на приборе Elan DRCII («PerkinElmer SCIEX Instruments», США). Исследования проводились на базе химической лаборатории ФГБУ «ВНИИЗЖ» (г. Владимир, Россия) кандидатом химических наук И.В. Подколзиним.

Метод рН-метрии. Водородный показатель экстрактов шунгита контролировали на лабораторном рН-метре «Эксперт-001». Потенциометрический метод основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из индикаторного электрода и электрода сравнения.

Метод кристаллографии. Кристаллографические исследования выполняли с использованием стандартных стеклянных предметных стекол, термостата и оптического микроскопа «Olympus CX41» (Япония), укомплектованного «электронным окуляром» DCM300.

Контроль солесодержания. Для определения солесодержания в экстрактах шунгита использовали кондуктометр TDS/EC Meter (в микросименсах на сантиметр), показания которого основаны на прямой зависимости электропроводности раствора от количества растворенных в воде соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстрагирование химических элементов из шунгитовой породы. Особенностью шунгита является то, что экстракция микро-, макро- и ультрамикроэлементов зависит от кислотности среды. Полученный дробленный шунгит закисляет раствор до рН 2,8. Это обусловлено тем, что шунгиты Зажогинского месторождения содержат сульфиды, и кислотность водных растворов, настоянных на шунгите, объясняется образова-

нием серной кислоты и снижением рН среды. Минералы подвергаются растворению под действием кислоты. Это подтверждалось при использовании щебня шунгита с явно выраженными включениями железа. При контакте с водой из шунгита переходят в раствор до 60 химических элементов, в том числе и лантаноиды (Пономарев и др., 2017). Следует отметить, что железо выходит в двухвалентной форме и при рН 3 в водном растворе оно окисляется и выпадает в осадок.

При смене партии щебня шунгита, в котором включения были в виде конкреций, напоминающих слюду, оказалось, что водородный показатель водного раствора не снижался меньше рН 4,0–5,0, и активного растворения элементов не происходило. В емкость с дистиллированной водой помещали щебень шунгита, определяли рН и подкисляли водный раствор одной из минеральных кислот: соляной, азотной или серной до значения рН 2,0–2,5. Время экстракции составляло не менее 72 ч. Водные экстракты, приготовленные с различными подкислителями, различались между собой повышенным содержанием в растворах соответственно хлоридов, нитратов и сульфатов (Пономарев и др., 2016).

При определении солесодержания в экстрактах шунгита установлено, что в исходном экстрагенте – дистиллированной воде, электропроводность составляла 4–5 мкСм/см, а после экстрагирования – 1300–1500 мкСм/см.

Из результатов масс-спектрометрического анализа следует, что в процессе экстрагирования из твердого природного минерала шунгита в водную среду переходят макроэлементы, микроэлементы и редкоземельные ультрамикроэлементы – лантаноиды, следствием чего является образование водного раствора с рН 2,0–2,5, или так называемой «шунгитовой воды» (Пономарев и др. 2012).

Концентрирование химических элементов в составе экстракта шунгита. В целях получения более концентрированных растворов экстракта проводили выпаривание простым кипячением, а также с использованием вакуумного роторного испарителя типа RE-52AA с вместимостью колбы 2 л. В результате получали концентрированный в объемном соотношении 1/10 водный экстракт шунгита с рН 2,0–2,5 (табл. 2).

Таблица 2. Содержание ультрамикроэлементов – лантаноидов в водном экстракте шунгита до и после концентрирования (мкг/л)

Водный экстракт	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Исходный	12	24	4	18	4	1	5	0,6	3	0,6	1	0,1	0,8	0,1
10-кратный концентрат	95	197	30	144	33	7	43	5	23	4	10	1	6	0,8

Выход ультрамикроэлементов до и после выпаривания свидетельствует о фактической кратности концентрирования в 7,6 раза (потери $\geq 24\%$). Потери макро- и микроэлементов обусловлены образованием осадка в виде накипи, которую удаляли по окончании процесса кипячения.

Очистка экстракта шунгита нейтрализацией его кислотности. Идея очистки водных экстрактов шунгита возникла из известных из литературы сведений по очистке рудничных вод методом нейтрализации и осаждением металлов в виде гидроксидов с рН 8,5–10,5 (Булаев, Пименов, 2015). Данный подход использован при очистке водных экстрактов минерала шунгита от оксидов макро- и микроэлементов. Для нейтрализации кислотности водного экстракта с рН 2,0–2,5 в него добавляли небольшими порциями 10%-ный раствор NaOH/KOH с контролем величины рН на приборе «Эксперт».

Процесс нейтрализации сопровождается образованием быстро осаждающейся взвеси по всему объёму водного раствора уже при достижении рН 3,5–4,0 и выше (рис. 1).



Рис. 1. Отделение осадка в виде гидроксидов макро- и микроэлементов при нейтрализации кислотности экстракта шунгита

При взаимодействии со щелочами оксиды (см. табл. 1), экстрагированные из щебня шунгита, образуют соль и воду, что визуально отмечается по факту образования взвеси. В тоже время из данных литературы известно, что оксиды лантаноидов с растворами щелочей не взаимодействуют, то есть остаются в растворе (Рябчиков, Рябухин, 1966).

Данные одного из типовых опытов по проверке солесодержания образцов концентрированного экстракта до и после нейтрализации с удалением образовавшейся взвеси (конечный продукт), полученные с помощью прибора TDS/EC Meter, следующие:

№ 1 – исходный экстракт, рН 2,0 – 7750 мкСм/см;

№ 2 – после нейтрализации экстракта до рН 4,5 – 3100 мкСм/см;

№ 3 – после нейтрализации экстракта до рН 7,2 – 3050 мкСм/см;

№ 4 – после нейтрализации экстракта до рН 8,0 – 3150 мкСм/см;

№ 5 – после нейтрализации экстракта до рН 11,7 – 3400 мкСм/см.

Результаты контроля показали, что процесс нейтрализации завершается сохранением в экстракте до 41% от исходной концентрации минералов независимо от конечного значения рН. В табл. 3 приведены результаты контроля остаточных количеств макроэлементов в составе очищенного экстракта, на рис. 2 представлена гистограмма, отражающая количественное содержание лантаноидов в содержимом объединенного экстракта из образцов №№ 2–5, построенная на основании данных масс-спектрометрического анализа.

Феномен нейтрализации кислого раствора, настоящего на шунгите, с помощью доломита описан в литературе, когда при повышении рН с 3,0 до 7,4 изменяется состав раствора за счет перехода в осадок алюминия, железа, кобальта, меди, цинка и никеля, а также некоторого снижения в растворе концентрации лантаноидов (www/eko-prod.com/images/ШунгитВАгрономии.doc).

Таблица 3. Содержание химических элементов в водном экстракте шунгита до и после нейтрализации кислотности (мг/дм³)

Элемент	Водный экстракт шунгита	
	рН 2,0	рН 8,0
Железо (общее)	46,6	Не обнаружено
Ионы меди	0,67	0,099
Ионы цинка	33,4	0,28

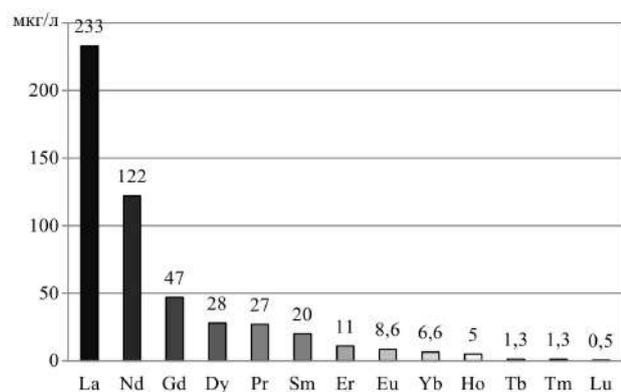


Рис. 2. Данные масс-спектрометрического анализа экстракта после нейтрализации кислотности

Фактически реакция нейтрализации кислотности водного экстракта шунгита позволяет провести его очистку от макро- и микроэлементов при сохранении большей части лантаноидов, которые всегда присутствуют вместе. Поскольку метод масс-спектрометрии для анализа не всегда доступен, для дополнительного доказательства присутствия в экстракте лантаноидов был использован метод кристаллоскопии.

Кристаллоскопические исследования экстрактов шунгита, полученных с различными подкислителями. Сущность метода кристаллоскопии заключается в следующем. Солевой раствор в объеме 100–200 мкл наносили на обезжиренную поверхность чистого предметного стекла. Вследствие свободного растекания жидкости и последующего ее высыхания за счет испарения водной фазы происходит образование твердой пленки или фации (Камакин и др., 2003). Испарение и сушку пленки проводили при комнатной температуре или в термостате при +37 °С. После высыхания раствора полученные кристаллограммы регистрировали с помощью тринокулярного микроскопа «Olympus CX41» (Япония), укомплектованного цифровой камерой DCM300.

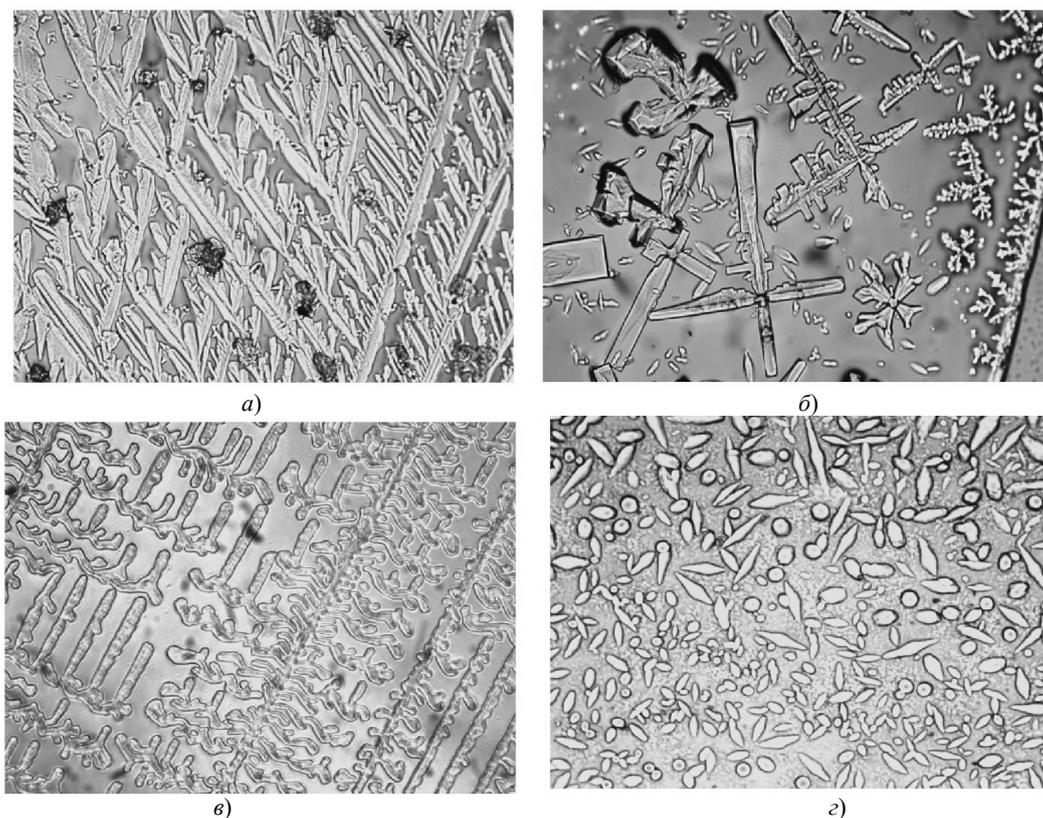


Рис. 3. Кристаллограммы водного экстракта шунгита закисленного собственными сульфидами (а), соляной кислотой (б), азотной кислотой (в), серной кислотой (г), $\times 200$

Дегидратация экстракта шунгита сопровождается образованием твердых пленок или фаций с характерными своеобразными структурами, специфика которых определяется качественным составом исследуемой жидкости. В процессе обезвоживания атомы и молекулы образуют кристаллические структуры с различной степенью упорядоченности, морфология которых отличается выраженным полиморфизмом (рис. 3). Известно, что одно и то же вещество обладает полиформизмом, то есть некоторые отличия во внутреннем строении обуславливают различия по кристаллическим формам (Карапетьянц, Дракин, 1978).

Очистка экстракта шунгита методом замораживания-оттаивания. В последнее время исследователи сходятся во мнении, что шунгитовые породы представляют собой окаменевшее вещество органических донных отложений высокого уровня карбонизации углерода (Хромуш-

кин и др., 2014). Ранее было отмечено, что наряду с минералами экстракт шунгита содержит и органические вещества, которые также должны быть удалены из конечного продукта (Пономарев и др., 2016). Экстракт шунгита, прошедший этап очистки нейтрализацией кислотности и осветленный центрифугированием, замораживали при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. После оттаивания в содержимом экстракта на дне ёмкости наблюдали образование осадка, который удаляли фильтрованием. Для целей кристаллоскопии проводили отделение осадка с переводом его в дистиллированную воду.

На рис. 4 представлены снимки кристаллограмм дегидратированного осадка, которые демонстрируют отсутствие кристаллических образований, характерных для солевых растворов. Кристаллы представлены аморфными образованиями, что отражает их органическое происхождение.

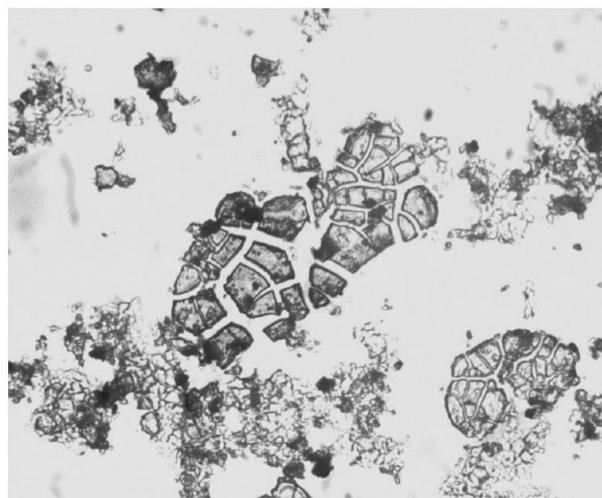


Рис. 4. Микрофотографии участков твердой пленки-фации дегидратированного раствора осадка, $\times 400$

Теоретические предпосылки механизма действия лантаноидов и практическое использование водного экстракта с лантаноидами. Водный экстракт минерала шунгита, подготовленный как описано выше, использовался в опытах по моделированию очистки питьевой воды, зараженной музейными культурами *Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis* и *Shigella sonnei* 2g (Пономарев и др., 2017;). Успешное удаление микроорганизмов из воды обусловлено феноменом комплексообразования, визуально отмечаемого по образованию взвеси в водной среде с последующим ее удалением фильтрованием

(Пономарев, 2018).

Механизм избирательного удаления микроорганизмов из зараженной воды обусловлен физико-химическим взаимодействием бактерий с высокоактивными катионами лантаноидов, вызывающими их комплексообразование. Высокая реакционная способность катионов лантаноидов обусловлена тем, что в нормальных условиях они трехвалентно положительные (Рябчиков, Рябухин, 1966). Катионы лантаноидов образуют химические связи с отрицательно заряженными фосфатными остатками клеточных мембран и нуклеиновых кислот с образованием сетки сцементированных друг с другом

молекул (Крисс, Яцемирский, 1966). Данный феномен является предпосылкой для обоснования избирательного комплексобразования микроорганизмов, содержащих ДНК или РНК.

Кроме того, очистка воды сопровождается обогащением её лантаноидами, которые, обладая антиоксидантными свойствами, способны замещать кальций в биосистемах, препятствуют свертыванию крови, предотвращают атеросклероз у подопытных животных, снижают кровяное давление и уровень холестерина (Иванов и др., 2009; Родионов И.В., www.rusnauka.com).

Впервые водный экстракт шунгита был использован для избирательного удаления микроорганизмов из содержимого сыворотки крови крупного рогатого скота, которая используется в биотехнологии как неотъемлемый компонент питательных сред. Свидетельством избирательного процесса удаления микрофлоры является сохранение на уровне интактной сыворотки компонентов белкового обмена, липидов, ферментов сыворотки, элементов электролитного состава, то есть тех компонентов, у которых отсутствуют отрицательно заряженные фосфатные группы (Патент, № 2664729).

Область применения водного экстракта минерала шунгита не исчерпывается приведенными примерами. Очевидно, что широкий спектр биологической активности этого минерала определяется не только фуллеренами, но и присутствием в его составе редкоземельных ультрамикроэлементов – лантаноидов.

ВЫВОДЫ

1. Предложен простой и доступный метод получения водного экстракта минерала шунгита, содержащего лантаноиды. Наиболее эффективно процесс экстракции химических элементов происходит в кислой зоне рН 2,0–2,5 с выходом водную среду порядка 60 элементов, от лития до урана.

2. Двухэтапная очистка экстракта путем нейтрализации кислотности раствором щелочи с удалением макро- и микроэлементов и последующим замораживанием-оттаиванием с удалением органической компоненты позволяет получить очищенный раствор, содержащий лантаноиды. Повышение концентрации солей в экстракте достигается путем выпаривания воды простым кипячением или в ротационном вакуумном испарителе.

3. Для визуального контроля наличия солей в водном экстракте используется известный метод

кристаллоскопии – испарение водной фазы из капли раствора, нанесенного на поверхность предметного стекла с образованием твердой пленки, в составе которой формируются кристаллы соли.

4. Высокая реакционная способность катионов лантаноидов обусловлена тем, что в нормальных условиях они трехвалентно положительные. На примере очистки воды и сыворотки крови установлен факт избирательной коагуляции бактериальных клеток, обусловленный реакцией комплексобразования катионов лантаноидов с остатками фосфорной кислоты в составе клеточных оболочек и в составе нуклеиновых кислот микроорганизмов. Компоненты сыворотки, у которых отсутствуют ДНК или РНК, не принимают участия в реакции комплексобразования, так как их содержание в исходной нативной сыворотке и в конечном продукте остаются неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

Бондаренко В.З., Скляр О.Д., Игнатова С.В., Федоров А.И., Искандарова Черных О.Ю., Лысенко А.А. Применение препарата изготовленного на основе редкоземельных элементов для профилактики и лечения маститов у коров. Ветеринария Кубани. 2018. № 4.

Булаев А.Г., Пименов Н.В. Биотехнологические методы очистки сточных вод цветной металлургии. Биотехнология. 2015. № 3. С. 8–29.

Глов А.Г., Глотова Т.И., Котенева С.В. О контаминации импортируемой фетальной сыворотки крови крупного рогатого скота пестivirusами как факторе распространения вирусной диареи в условиях глобализации: мини-обзор. Сельскохозяйственная биология. 2018. Т. 53, № 3. С. 248–257.

Гуляев С.М. Церебропротекторное действие лантана ацетат при экспериментальной ишемии головного мозга: автореф. дис. канд. мед. наук. Улан-Удэ. 2004. 21 с.

Доржиев Ж.П. Влияние лантана ацетата на систему гемостаза и его фармакотерапевтическую эффективность при ДВС-синдроме: автореф. дис. канд. мед. наук. Улан-Удэ. 2008. 18 с.

Зангиева З.К., Гусев Е.И., Громова О.А., Торшин И.Ю., Никонов А.А., Ракша А.П., Волков А.Ю. Сравнительный анализ микроэлементных профилей 10 отделов головного мозга при ишемическом инсульте и без ишемических повреждений. Земский Врач. 2013. 4(21). С. 21–30.

Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Успехи химии. 2009. 78 (9). С. 924–941.

Искандеров М.И. Биологические свойства препаратов на основе редкоземельных элементов. Ветеринария и кормление. 2016. № 3. С. 13–15.

Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества. М.: Высшая школа, 1978. 304 с.

Калинин Ю.К. Экологический потенциал шунгита. Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека: Материалы I Всероссийской научно-практической конференции, 3-5 октября 2006 г. Петрозаводск, 2007. С. 5–10.

Калинин Ю.К., Горлов В.И. Вещественный состав шунгитового вещества. Сб. научн. тр. Института геологии Кар. фил. АН СССР «Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования». Карелия. Петрозаводск, 1975. С.44–56.

Камакин Н.Ф., Мартусевич А.К., Кошкин А.Н. Перспективы развития кристаллографических методов исследования. Вятский медицинский вестник. 2003. № 3. С. 6–11.

Колокольцова Т.Д., Сабурова И.Н. Патологические аспекты микоплазменной контаминации клеточных культур. Патогенез. Изд.: ИП Иришкин Д.А., 2013. Т. 11, № 3. С. 29–31.

Коньков О.И., Теруков Е.И., Пфаундер Н. Фуллерены в шунгите. Физика твердого тела. 1995. Т. 36, № 10. С. 3169–3171.

Крисс Е.Е., Яцимирский К.Б. Взаимодействие нуклеиновых кислот с металлами. Успехи химии. 1966. Т.35. Вып.2. С. 349–365.

Кротоус В.А. Лечебные свойства шунгита. Петрозаводск. 2011. 30 с.

Мосин О.В., Игнатов И. Состав и структурные свойства фуллеренсодержащего минерала шунгита. Нано- и микросистемная техника. 2013. Т. 1. С. 32–40.

Патент № 2664729 РФ. Способ очистки сыворотки крови крупного рогатого скота от контаминирующих агентов / Пономарев А.П., Белик Е.В., Манин Б.Л., Коган М.М., опубл. 22.08.18.

Платонов В.В., Прокопченко Д.В., Проскураков В.А., Сычѳв А.И., Честнова Т.В., Швыкин А.Ю. Химический состав минерального вещества шунгитовой породы заюогинского месторождения Карельского Заюнежья. Вестник новых медицинских технологий. 2006. Т.13. № 4. С. 132.

Пономарев А.П., Манин Б.Л., Герасимов В.П. Исследование контаминации постоянных клеточных структур методом электронной микроскопии. Цитология. 2006. № 9. С. 792–793.

Пономарев А.П., Подколзин И.В., Амелин В.Г. Макро-, микро- и ультрамикрорэлементы в экстрактах из природного нанотехнологического минерала – шунгита. Нанотехнологии и охрана здоровья. 2012. № 2(11). С. 48–55.

Пономарев А.П., Большаков Д.С., Дынчик С.Д. Извлечение редкоземельных ультрамикрорэлементов – лантаноидов из природного нанотехнологического минерала шунгита. Научный журнал «Рухис». Санкт-Петербург. 2016. С. 10–19.

Пономарев А.П., Подолец А.А., Макина О.А. Использование водного экстракта минерала шунгита для удаления из воды бактериальной микрофлоры. Водоснабжение и санитарная техника. 2017. № 9. С.17–24.

Пономарев А.П. Водный экстракт минерала шунгита – комплексобразователь для микроорганизмов при очистке водных растворов. Водоснабжение и санитарная техника. 2018. № 7. С. 11–17.

Рукк Н.С., Апрышко Г.Н., Скрыбина А.Ю. Перспективность создания противоопухолевых лекарств на основе координационных соединений элементов ШВ-группы. Российский биотерапевтический журнал. 2014. № 2. С.47–50.

Родионов И.В. Имплантационные материалы с антисептическими и антитромбогенными свойствами. Режим доступа: http://www.rusnauka.com/2KAND_2009/Medecine/39495.doc.htm

Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука. 1966. 378 с.

Тремасова А.М., Ахметов Ф.Г., Коростылева В.П. Влияние шунгитов на иммунный статус телят. Проблемы ветеринарии санитарии, гигиены и экологии. 2011. № 3. С. 72–74.

Хромушин В.А., Честнова Т.В., Платонов В.В., Хадарцев А.А., Киреев С.С. Шунгиты, как природная нанотехнология (обзор литературы). Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. 2014. Т. 8. № 1. (Дата обращения 1.08.2018).

Цыдыпов В.И. Лантана ацетат при экспериментальных повреждениях почек: автореф. дис. канд. мед. наук. Улан-Удэ. 2004. 21 с.

Ширинкин С.В., Шапошников А.А., Волкова Т.О., Андриевский Г.В., Давыдовский А.Г. Гидратированный фуллерен как инструмент для понимания роли особых структурных свойств водной среды живого организма для его нормального функционирования. Научные ведомости. Естественные науки. 2012. № 9 (128). Вып. 19. С. 122–129.

www.eko-prod.com/images/ШунгитВАагрономии.doc

SHUNGITE ROCKS AS A SOURCE OF RARE-EARTH ULTRAMICRO-ELEMENTS – LANTOIDS

A.P. Ponomarev

Vladimir State University, Gorky str., 87, 600000, Vladimir, Russia

ABSTRACT. Shungite rocks in its composition contains a complex of substances, including minerals, chemical elements and organic substances. It is known that the dissolution of macro-, micro- and ultramicroelements - lanthanides is most effective in an acidic environment with a pH of 2.0-2.5. Upon receipt of “shungite water”, acidification of the extractant in the form of distilled water occurs either due to the sulfides present in the rubble of the shungite, or by adding one of the mineral acids. To increase the concentration of chemical elements, the extract in the form of an infusion was subjected to evaporation to obtain a given concentration. A method has been proposed and experimentally

developed for purifying the extract from macro- and microelements while maintaining the lanthanides by neutralizing the acidity and removing the organic component by the freeze-thaw method. The presence of chemical elements, including lanthanides, is confirmed by the method of mass spectrometry and crystalloscopy. In practical terms, the purified and concentrated schungite extract is used by us to purify water and blood serum from contaminating microorganisms. It is known that lanthanides have the ability to complex, forming chemical bonds with the negatively charged phosphoric acid residues that make up the cell walls of bacteria and nucleic acids to form a network of molecules that are cemented with each other. In addition, it is known that lanthanides have antioxidant properties, the ability to replace calcium in biosystems, prevent blood coagulation, prevent atherosclerosis in experimental animals. In this regard, obtaining a simple and affordable way of an aqueous extract of the mineral schungite containing lanthanides, has scientific and practical value.

KEYWORDS: lanthanides, schungite, water extract, concentration, crystalloscopy, complexation.

REFERENCES

- Bondarenko V.Z., Sklyarov O.D., Ignatova S.V., Fedorov A.I., Iskandarova Chernyh O.Yu., Lysenko A.A. *Primenenie preparata izgotovlennogo na osnove redkozemel'nyh elementov dlya profilaktiki i lecheniya mastitov u korov Veterinariya Kubani.* 2018. № 4.
- Bulaev A.G., Pimenov N.V. *Biotechnological methods of wastewater treatment non-ferrous metallurgy.* *Biotechnology.* 2015, 3:8–29 (in Russ.).
- Glotov A.G., Glotova T.I., Koteneva S.V. *On contamination of imported fetal cattle blood serum with pestiviruses as a factor in the spread of viral diarrhea in the context of globalization: a mini-review.* *Agricultural biology.* 2018, 53(3):248–257 (in Russ.).
- Gulyaev S.M. *Cerebroprotektornoe dejstvie lantana acetat pri eksperimental'noj ishemii golovnogo mozga: av-toref. dis. kand. med. nauk.* Ulan-Ude. 2004. 21 s.
- Dorzhiev ZH.P. *Vliyanie lantana acetata na sistemu gemostaza i ego farmakoterapevticheskuyu effektivnost' pri DVS-sindrome: avtoref. dis. kand. med nauk.* Ulan-Ude. 2008. 18 s.
- Iskanderov M.I. *Biological properties of preparations based on rare earth elements.* *Veterinary and feeding.* 2016, 3:13–15 (in Russ.).
- Ivanov V.K., Shcherbakov AB, Usatenko A.V. *Structurally sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide.* *Successes chemistry.* 2009, 78(9):924–941 (in Russ.).
- Kalinin Yu.K. *Ecological potential of schungite // Shungits and human life safety: Proceedings of the 1st All-Russian Scientific and Practical Conference, October 3-5, 2006, Petrozavodsk, 2007:5–10 (in Russ.).*
- Kalinin Yu.K., Gorlov V.I. *The material composition of schungite substance // Scientific. works of the Institute of Geology Kar. Phil. Academy of Sciences of the USSR «Shungites of Karelia and the ways of their integrated use». Coll. scientific tr. / Karelia.* Petrozavodsk, 1975, 44–56 (in Russ.).
- Kamakin N.F., Martusevich A.K., Koshkin A.N. *Prospects for the development of crystallographic research methods.* *Vyatka medical messenger.* 2003, 3:6–11 (in Russ.).
- Karapetiyants M.Kh., Drakin S.I. *The structure of the substance . M.: Higher school, 1978. 304 p (in Russ.).*
- Khromushin V.A., Chestnova T.V., Platonov V.V., Khadartsev A.A., Kireev S.S. *Shungits, as a natural nanotechnology (literature review) // Bulletin of new medicines technology. Electronic edition.* 2014, 8(1) (The date of circulation is 1.08.2018).
- Kolokoltsova T.D., Saburina I.N. *Pathological aspects of mycoplasma contamination of cell cultures. Pathogenesis. Publisher: IP Irishkin DA.* 2013, 11(3):29–31 (in Russ.).
- Konkov OI, Terukov EI, Pfaunder N. *Fullerenes in schungite.* *Solid State Physics.* 1995, 36(10):3169–3171 (in Russ.).
- Kriss E.E., Yacimirsky K.B. *The interaction of nucleic acids with metals.* *Successes chemistry.* 1966, 35(2):349–365 (in Russ.).
- Krotos VA *Medicinal properties of schungite.* Petrozavodsk. 2011. 30 p (in Russ.).
- Mosin OV, Ignatov I. *Composition and structural properties of the fullerene-containing schungite mineral. Nano-and microsystem technology.* 2013, 1:32–40 (in Russ.).
- Pat.2664729 Russian Federation, IPC G01N 33/49. *The method of purification of blood serum of cattle from contaminating agents / Ponomarev A.P., Belik E.V., Manin B.L., Kogan M.M. ; applicant and patentee LLC NPP «BIOHIMSERSVIS». № 2017117994; claim 05.05.17; publ. 08.22.18, Byul. №24 (in Russ.).*
- Platonov V.V., Prokopchenkov D.V., Proskuryakov V.A., Sychev A.I., Chestnova T.V., Shvykin A.Yu. *The chemical composition of the mineral substance of schungite rock of the zzhoginsky deposit of the Karelian Zaonezhie. Bulletin of new medical technologies.* 2006, 13(4): 132 (in Russ.).
- Ponomarev A.P. *Aqueous extract of schungite mineral – complexing agent for microorganisms during the purification of aqueous solutions. Water supply and sanitary equipment.* 2018, 7:11–17 (in Russ.).

Ponomarev A.P., Manin B.L., Gerasimov V.II. The study of contamination of permanent cellular structures by electron microscopy. *Cytology*. 2006, 9:792–793 (in Russ.).

Ponomarev A.P., Podkolzin I.V., Amelin V.G. Macro-, micro- and ultramicroelements in extracts from a natural nanotechnological mineral – shungite. *Nanotechnology and health*. 2012, 2(11):48–55 (in Russ.).

Ponomarev, A.P., Bolshakov, D.S., Dynchik, S.D. Extraction of rare-earth ultramicroelements – lanthanides from natural nanotechnological schungite mineral. *Scientific journal «Pyxis»*. St. Petersburg. 2016:10–19 (in Russ.).

Ponomarev, A.P., Podolets, A.A. Makina O.A. Using an aqueous extract of schungite mineral to remove bacterial microflora from water. *Water supply and sanitary equipment*. 2017, 9:17–24 (in Russ.).

Rodionov I.V. Implant materials with antiseptic and antithrombogenic properties. [Http://www.rusnauka.com/2KAND_2009/Medecine/39495.doc.htm](http://www.rusnauka.com/2KAND_2009/Medecine/39495.doc.htm) (Appeal Date 11/22/2018)

Rukk N.S., Apyrshko G.N., Skryabina A.Yu. The prospect of creating anticancer drugs based on coordination compounds of the elements of the IIIB group. *Russian Biotherapeutic Journal*. 2014, 2:47–50 (in Russ.).

Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. Analytical chemistry of rare-earth elements and yttrium. M.: Science, 1966. 378 s. (in Russ.).

Shirinkin S.V., Shaposhnikov A.A., Volkova T.O., Andrievsky G.V., Davydovsky A.G. Hydrated fullerene as a tool for understanding the role of particular structural properties of the aquatic environment of a living organism for its normal functioning // *Scientific statements. Natural Sciences*. 2012, 9(128), 19:122–129.

Tremasova A.M., Akhmetov F.G., Korostyleva V.P. The effect of schungite on the immune status of calves. *Problems of veterinary sanitation, hygiene and ecology*. 2011, 3:72–74 (in Russ.).

Цыдыпов В.И. Лантана ацетат при экспериментальных поврзхдениях почек: автореф. дис. канд. мед. наук. Улан-Уде. 2004. 21 с.
www.eko-prod.com/images/Schungite_in_agronomy.doc (in Russ.).

Zangieva Z.K., Gusev E.I., Gromova O.A., Torshin I.Yu., Nikonov A.A., Raksha A.P., Volkov A.Yu. Comparative analysis of microelement profiles of 10 brain sections with ischemic stroke and without ischemic damage. *Zemsky Doctor*. 2013, 4(21):21–30 (in Russ.).