



Экологически безопасный сорбент для ликвидации последствий разлива нефти

Н. Н. Гибадуллина^{1✉}, А. Г. Бадамшин², Э. М. Сунагатова¹, А. С. Губа³

¹Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия, e-mail: hetcom@anrb.ru

²ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, Россия

³ООО «СамараНИПИнефть», Самара, Россия

Поступила в редакцию: 22.03.2023; после доработки: 02.05.2023 г.; принята в печать: 12.05.2023 г.

Аннотация – Термообработкой смеси шунгита и мха сфагнового при температуре от 20 до 165°C получен сорбент, обладающий практически 100% плавучестью в природной и искусственной воде и сорбирующий как нефть, так и ионы тяжелых металлов. Определены сорбционные характеристики сорбента по отношению к нефти, ионам мышьяка(III) и ртути(II). Полученный сорбент перспективен для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности.

Ключевые слова: адсорбция, нефть, ионы тяжелых металлов, сорбент.

Technologies for elimination of chemical hazards

Environmentally Friendly Sorbent for Oil Spill Response

Natalia N. Gibadullina^{1✉}, Alexander G. Badamshin², Elina M. Sunagatova¹, and Alexei S. Guba³

¹Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia, e-mail: hetcom@anrb.ru

²RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russia

³SamaraNIPIneft LLC, Samara, Russia

Received: March 22, 2023; Revised: May 2, 2023; Accepted: May 12, 2023

Abstract – By heat treatment of a mixture of shungite and sphagnum moss at a temperature of 20 to 165°C, a sorbent was obtained that has almost 100% buoyancy in natural and artificial water and absorbs both oil and heavy metal ions. The sorption characteristics of the sorbent with respect to oil, arsenic(III) and mercury(II) ions were determined. The obtained sorbent is promising for liquidation of emergency oil spills on the water surface.

Keywords: adsorption, oil, heavy metal ions, sorbent.

ВВЕДЕНИЕ

Разливы нефти при разработке и эксплуатации нефтегазовых месторождений относятся к одним из опасных по своим последствиям чрезвычайным ситуациям [1–3]. Особое негативное последствие, как для человека, так и для окружающей среды представляет попадание нефти и нефтепродуктов в водные и почвенные объекты в результате аварийных разливов, приводящих к изменениям в экосистеме и необратимым последствиям для почв, флоры и фауны в областях разлива [2–5]. Необходимо отметить, что повышенную опасность для почвенно-грунтовых вод представляют нефтепромысловые амбары, пруды отстойники, шламовые амбары, сооруженные для хранения отходов бурения, являющихся источником токсичных веществ и относящихся к III или IV классу опасности в зависимости от степени негативного воздействия на окружающую среду в соответствии с Приказом Федеральной службы по надзору в сфере природопользования от 22 мая 2017 г. N 242 «Об утверждении Федерального классификационного каталога отходов» [6–8]. Экологическую опасность представляют минерализованные попутные пластовые воды (до 70 г/л) и аварийные выбросы буровых шламовых растворов при нефтегазовом бурении скважин, которые приводят к засолению территории кустовых площадок концентрированными нефтесодержащими пластовыми водами, содержащими тяжелые металлы – свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), цинк (Zn) и никель (Ni) [4, 5]. Загрязнение грунтовых вод растворимыми солями данных металлов в результате техногенеза провоцируют многие заболевания [9]. Загрязнение территории нефтепромыслов и вод Каспийского моря находится в тесной связи с химическим составом нефти и пластовых вод, минералогическим составом почвообразующих пород [4]. В работе [5] показано, что содержание Cd, Pb, Zn и Ni на площадках буровых скважин находится в прямой зависимости от концентрации в почве разлитой нефти.

Выделяют четыре основных метода устранения нефтеразливов: механический сбор, сжигание на месте разлива, применение сорбентов, химических диспергаторов и консорциума углеводородокисляющих микроорганизмов [10–16]. Одним из наиболее перспективных методов очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов является сорбция на различных природных и синтетических сорбентах [11–14]. Положительными достоинствами адсорбционной очистки загрязненных вод сорбентами являются достаточно высокая степень очистки, экономичность и возможность многократного использования сорбента. При толщине нефтяной пленки менее 1–2 мм для качественного удаления нефтяных загрязнений, как правило, целесообразно применение нефтесорбирующих материалов и диспергаторов [13–16].

Одним из актуальных и перспективных направлений, развиваемых в последние годы, является создание углерод-кремнеземных сорбентов, отличающихся от углеродных материалов и силикагелей структурно-функциональными свойствами, повышенной адсорбционной селективностью по отношению к определенным органическим и неорганическим соединениям и

возможностью регулирования химической природы поверхности данных композитных материалов [17–23]. Углерод-кремнеземные композиты сочетают в себе как свойства гидрофобных углеродных соединений с высокой удельной поверхностью, так и силикагелей, признанных эффективными сорбционными материалами [17, 23]. Неполлярная углеродная компонента эффективно адсорбирует из водной фазы органические соединения (нефтепродукты, углеводороды, поверхностно-активные вещества), а кремнеземная часть извлекает из водной фазы ионы металлов по механизму ионного обмена. Данный класс сорбентов актуален для применения при таком антропогенном воздействии на окружающую среду как загрязнение нефтью. При разливах нефти наряду с нефтяными углеводородами в природу поступают тяжелые металлы и природные радионуклиды, которые, попадая в воду и почву, включаются в биосферный круговорот, и представляют экологическую опасность, в том числе как источники внешнего и особенно внутреннего облучения [24]. Известен углеродсодержащий силикат для дезактивации водных, паводковых, ливневых, техногенных растворов путем сорбционного извлечения из них радионуклидов [25].

Природное возобновляемое органоминеральное сырье – рисовая шелуха [26], торф [27], целлюлоза [28], лигнин [29] и сапропель [30] наиболее перспективно для создания широкого спектра доступных «зеленых» углерод-кремнеземных сорбентов для очистки водных сред, обладающих разнообразной адсорбционной активностью [26–32].

Целью настоящей работы является получение нового сорбента на основе мха сфагнового [33] и шунгита [34–36] и изучение закономерностей сорбции ионов тяжелых металлов и нефти из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали государственный стандартный образец (ГСО) Мышьяк(III) 7264-96 (концентрация $0,1 \text{ г/дм}^3$) и ГСО Ртуть 7263-96 (концентрация 1 г/дм^3) производства ООО «Уральский завод химической продукции», мох сфагновый [33] и высушенный при 150°C в вакууме минерал шунгит, содержащий углерод (30,0% масс.), SiO_2 (57,0% масс.), TiO_2 (0,2% масс.), Al_2O_3 (4,0% масс.), FeO (0,6% масс.), Fe_2O_3 (1,49% масс.), MgO (1,2% масс.), MnO (0,15% масс.), K_2O (1,5% масс.), S (1,2% масс.) [34–36].

Удельную поверхность образца сорбента $S_{\text{уд}}$ определяли методом БЭТ, основанным на измерении равновесной адсорбции азота при 77 К [37]. Расчет $S_{\text{БЭТ}}$ проводили в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0 = 0,05–0,33$ по изотерме адсорбции с использованием объемной вакуумной статической автоматизированной установки Fisons Sorptomatic-1900. Элементный состав сорбента определяли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL OptimX. Съемка проводилась при напряжении на трубке 25 кВ с силой тока 2 мА в вакууме. Последовательно снимались три скана на кристаллах LiF 200, PET, AX 06 при помощи сцинтилляционного и проточно-пропорционального детектора. ИК спектр сорбента регистрировали на спектрометре Фурье-спектрометре Advance Bruker Vertex 70V в области

4000–400 см^{-1} (таблетка с KBr). Размеры частиц сорбента регистрировали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTecplus.

Углерод-кремнеземный сорбент. Тщательно перемешали 5 г шунгита и 5 г предварительно высушенного мха сфагнового (~1 мм). Термическую обработку полученной смеси проводили в кварцевом реакторе в токе аргона при температуре от 20 до 165°C со скоростью подъема температуры 5 град·мин⁻¹. Полученный порошок темно-коричневого цвета измельчали в шаровой мельнице, промывали дистиллированной водой (3×15 мл) и сушили в вакууме при 100°C. Получили 8,6 г сорбента. Для работы использовали сорбент фракционного состава 0,04–0,06 мм, имеющий следующие характеристики: удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 6,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; объем пор $V_{\text{пор}}$ по бензолу 0,028 $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ — 200°C; насыпная плотность 0,86 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; влажность 4%. Сорбционная емкость сорбента по нефти, которую определяли по ГОСТ 33627-2015 «Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов», составила 4,3 г/г.

Адсорбция нефти из водных нефтесодержащих растворов. К 50 мл природной воды, содержащей 0,16 г товарной нефти плотностью $d^{25} = 0,817 \text{ г/мл}$ Ярудейского месторождения, добавляли 2 г сорбента и перемешивали при 20°C в течение 2 ч. Отделяли сорбент и анализировали водный раствор на содержание нефти гравиметрически (ПНД Ф 14.1:2.116-97). Адсорбция составила 49 мг/г.

Определение плавучести сорбента проводили на природной пресной воде и искусственной морской воде следующего состава: NaCl – 26,518; MgCl_2 – 2,447; MgSO_4 – 3,305; CaCl_2 – 1,141; KCl – 0,725; NaHCO_3 – 0,202; NaBr – 0,083 г/л [38].

Влияние сорбента на биодеструкцию нефти Ярудейского месторождения. К 40 г почвы добавляли 5 г легкой, малосмолистой, парафинистой нефти Ярудейского месторождения (содержание парафинов 11%, смол 1,5%, асфальтенов менее 0,1%, температура застывания 7°C) и 2 г сорбента и тщательно перемешивали. На протяжении всего опыта температуру почвы поддерживали 20°C. Почву перемешивали с периодичностью 1 раз в 7 суток в течении 45 дней. О биоразложении углеводов нефти судили по остаточному содержанию нефтепродуктов в почве и динамике численности микроорганизмов [17]. Степень биодеструкции нефти в опыте с применением сорбента составила 11% (4,4 г), контрольный опыт без сорбента – 1,5% (0,6 г).

Адсорбция тяжелых металлов. Растворы тяжелых металлов с концентрацией от 5 до 500 мг/дм^3 готовили из ГСО ионов мышьяка(III) и ртути(II) разбавлением дистиллированной водой непосредственно перед экспериментом. Сорбцию проводили в статистических условиях.

К 100 мл раствора мышьяка(III) или ртути(II) добавили 0,2 г сорбента и интенсивно перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 ч. После достижения сорбционного равновесия через 3 ч растворы фильтровали через фильтр «синяя лента». Равновесную концентрацию ионов ртути в растворе определяли на фотоколориметре КФК-2 при 490 нм ($l = 1 \text{ см}$) [39]. Равновесную

концентрацию ионов мышьяка в растворе на анализаторе жидкости «ФЛЮОРАТ®-02» [40]. Математическая обработка полученных результатов (вычисление средних значений, расчёт случайных погрешностей с доверительной вероятностью 0,95) проведена с использованием программы EXCEL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработку смеси шунгита и мха сфагнового проводили от 20 до 165°C со скоростью подъема температуры 5 град·мин⁻¹. В этих условиях происходит как испарение, так и дегидратация воды в гидроксилсодержащих соединениях сфагнового мха, что приводит к улучшению гидрофобных свойств сорбционной поверхности образующегося сорбента. Благодаря этому увеличивается сорбционная способность сорбента по отношению к нефти и его плавучесть на водной поверхности – важные свойства сорбента для сбора нефти на воде.

Полученный сорбент имеет следующие характеристики: $S_{уд} = 6,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; объем пор ($V_{пор}$) по бензолу $0,028 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ – 200°C; насыпная плотность $0,86 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$; влажность 4%. Сорбционная емкость сорбента по нефти – 4,3 г/г. Микроанализ с помощью EDX показал, что сорбент содержит С (51%), SiO₂ (27%) и Al₂O₃ (3%). В ИК спектре полученного образца наблюдаются полосы поглощения в области ~1620 и 2800-3010 см⁻¹ характерные для валентных колебаний связей С=С и С-Н. Кроме того, при 1085 см⁻¹ проявляется интенсивная полоса поглощения, характерная для асимметричных валентных колебаний группы Si–O–Si. По классификации ГОСТ 12.1.007.76 сорбент относится к классу малоопасных веществ.

Данный вид сорбентов перспективен для применения при таком антропогенном воздействии на окружающую среду как аварийный разлив нефти на водной поверхности. Исследование плавучести сорбента и его насыщенного нефтью образца на моделях минеральной природной воды и искусственной морской воды показало их высокую плавучесть (~ 98%) в течение 14 суток (рис. 1). Сорбент эффективно сорбирует нефть (4,3 г/г) и может находиться на поверхности морской воды во взвешенном состоянии, не давая нефти осесть на морское дно, тем самым способствуя биоразложению нефти под действием природного консорциума нефтеокисляющих микроорганизмов [3]. Динамическое равновесие наступает после 5 – 10 мин контакта сорбента с нефтью.

Исследование влияния сорбента на биодеструкцию легкой, малосмолистой, парафинистой нефти Ярудейского месторождения в нефтезагрязненной почве при 20°C в течении 45 дней показало, что сорбент способствует биоразложению нефтяных углеводородов. Степень биодеструкции нефти в опыте с применением сорбента составила 11%, без сорбента – 1,5%.

Среди микроэлементов-экотоксикантов большую опасность представляют соединения тяжелых металлов – кадмия, свинца, мышьяка и

ртути, которые оказывают токсическое действие на нефтеокисляющие микроорганизмы, ингибируя, таким образом, процесс деструкции нефти [41].

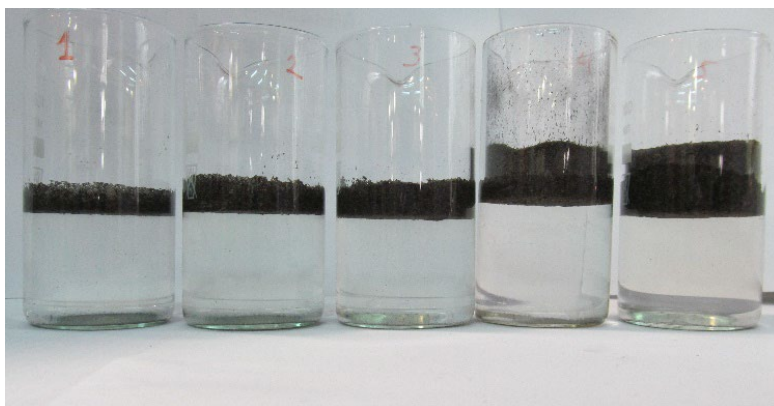


Рис. 1. Плаваемость сорбента в искусственной морской воде в количестве от 0,32 до 2,94 г через 14 суток.

Fig. 1. Buoyancy of the sorbent in artificial sea water in an amount of 0.32 to 2.94 g after 14 days.

Одно из решений этой проблемы – применение сорбентов. В работах [7, 18–20] нами было показано, что в среде, содержащей нефть, свинец, мышьяк и ртуть в концентрациях, превышающих предельно допустимую, применение углерод-кремнезёмного сорбента ингибирует негативное воздействие тяжелых металлов на консорциум нефтеокисляющих микроорганизмов и биодеструкция нефти успешно протекает.

В связи с этим нами изучены сорбционные свойства сорбента по отношению к мышьяку(III) и ртути(II), которые оценивали по результатам их извлечения в статических условиях при температуре 20°C из модельных растворов на основе дистиллированной воды. Исследование сорбционных характеристик сорбента показало, что он обладает достаточно высокими емкостными характеристиками. По результатам опытов по сорбции ионов ртути и мышьяка, были построены изотермы адсорбции Ленгмюра в координатах $A = f(C_{\text{равн.}})$ и $1/A = f(1/C_{\text{равн.}})$, где $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация ионов металлов в мг/мл, A – адсорбция в мг/г (рис. 2 – 3). Согласно классификации Чарльза Гильса они относятся к классу L (изотермы Ленгмюра): величина адсорбции (A) возрастает с увеличением равновесной концентрации ($C_{\text{равн.}}$) и постепенно приближается к максимальной сорбционной ёмкости [42]. Определенная графическим способом максимальная сорбционная ёмкость сорбента составила для Hg – 141 и As – 89 мг/г. Для оценки достоверности рассчитали коэффициенты аппроксимации R , значения которых для мышьяка и ртути равны 0,9933 и 0,9984 соответственно (рис. 2 – 3b).

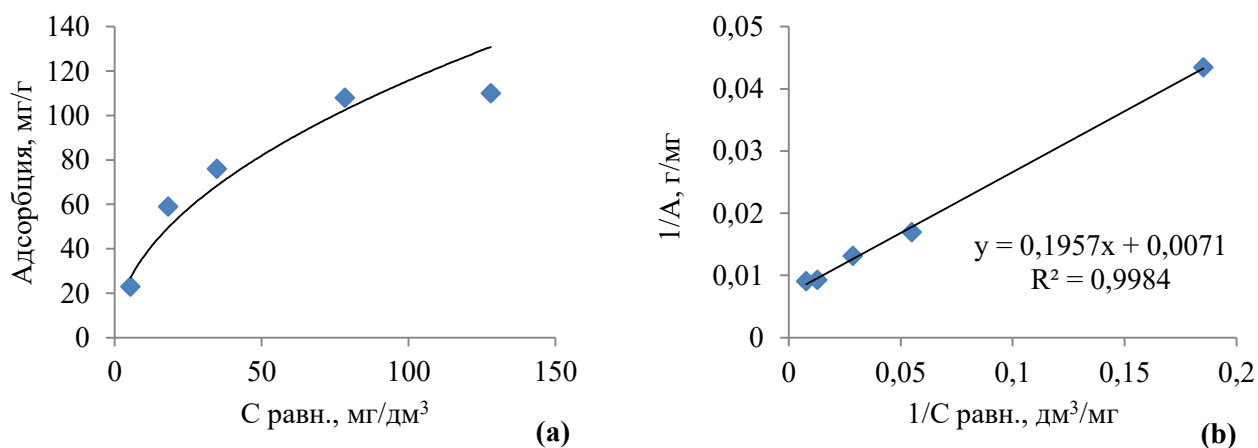


Рис 2. Изотерма адсорбции (а) и линейная корреляция изотермы Ленгмюра (b) для Hg^{2+} .

Fig.2. Adsorption isotherm (a) and linear correlation of Langmuir isotherm (b) for Hg^{2+} .

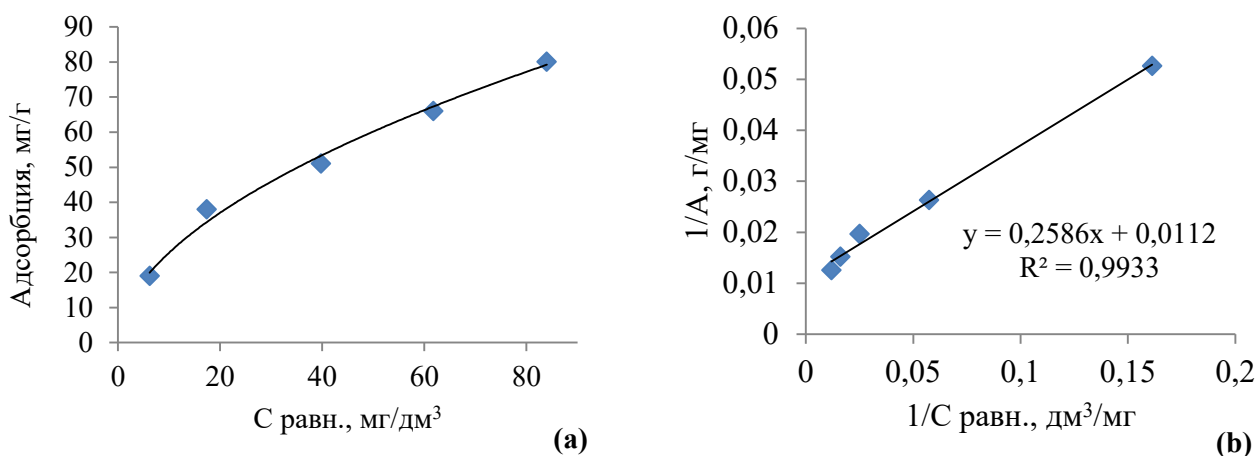


Рис 3. Изотерма адсорбции (а) и линейная корреляция изотермы Ленгмюра (b) для As^{3+} .

Fig.3. Adsorption isotherm (a) and linear correlation of Langmuir isotherm (b) for As^{3+} .

После сбора нефти, насыщенный нефтью сорбент может быть размещен на специальных полигонах с промышленными отходами для последующего биоразложения или применен в качестве сырья в производстве асфальтобетонных смесей для дорожных покрытий [43].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, сорбент, полученный на основе шунгита и мха сфагнового, сорбирует нефть, обладает плавучестью в морской воде и достаточно высокими ёмкостными характеристиками по отношению к ртути и мышьяку.

Работа выполнена в рамках Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН по теме «Синтез биологически активных веществ на основе природных соединений. Создание экологически чистых материалов и технологий» № 122031400260-7.

ACKNOWLEDGEMENT

The work was carried out within the framework of the State Assignment of the UFIC UFRC RAS on the topic “Synthesis of biologically active substances based on natural compounds. Creation of environmentally friendly materials and technologies” No. 122031400260-7.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. РБК. Разливы нефти: почему они случаются так часто и можно ли их предотвратить. <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (дата обращения 20.03.2023).
2. Дитц Л.Ю., Дудина Т.Н., Цускман Е.И., Катункина Е.В. (2020). Геоэкологические проблемы территорий нефтедобычи. *Успехи современного естествознания*, 3, 72–77. <https://doi.org/10.17513/use.37348>
3. Murphy D., Gemmell B., Vaccari L., Li Ch., Bacosa H., Evans M., Gemmell C., Harvey T., Jalali M., Niepa T.H.R. (2016). An in-depth survey of the oil spill literature since 1968: Long term trends and changes since Deepwater Horizon. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.028>
4. Досбергенов С.Н. (2014). Содержание тяжелых металлов в грунтовых водах месторождений «Караарна» и «Восточная Кокарна». *Гидрометеорология и экология*, 2, 130–139.
5. Лавриненко И.А., Лавриненко О.В. (1998). Аккумуляция растениями тяжелых металлов в условиях нефтезагрязнения. *Сибирский экологический журнал*, 3-4, 299–309.
6. Васильев А.В., Тупицына О.В. (2014). Экологическое воздействие буровых шламов и подходы к их переработке. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 16(5), 308–313.
7. Губа А.С., Бахтизин Р.Н., Аблеев Р.И., Фахреева А.В., Мусин Ф.Ф., Докичев В.А. (2021). Разработка техногенного грунта на основе бурового шлама, образованного в процессе строительства скважин Винно-Банновского нефтяного месторождения Самарской области. *SOCAR Proceedings*, 2, 095–104. <https://doi.org/10.5510/OGP20210100486>
8. Семёнычев В.Г., Крючков В.Н., Мазлова Е.А. (2015). Оценка воздействия буровых отходов на морскую экосистему как среду обитания гидробионтов. *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 8, 18–21.
9. Горелов А. (2009). *Экология*. М.: МГУ.
10. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. (2022). *Ликвидация аварийных разливов нефти. сорбционная очистка поверхности акваторий от нефтяных загрязнений: учеб. пособие*. Москва, МГУ.
11. Давыдова О.А., Лукьянов А.А., Ваганова Е.С., Шушкова И.В., Кочеткова К.В., Фаизов Р.Р., Гусева И.Т. (2014). Физико-химические аспекты загрязнения и очистки поверхностных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов природными сорбентами. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*, 16(4), 523–525.
12. Гридин О.М., Арнс В.Ж., Гридин А.О. (2000). Семь раз отмерить. Рекламные иллюзии и реальные перспективы применения нефтяных сорбентов. *Нефтегазовая вертикаль*, 9, 28–32.

13. Bakhiiia T., Romanchuk A.Y., Maslakov K.I., Averin A.A., Kalmykov S.N. (2022). Use of reduced graphene oxide to modify melamine and polyurethane for the removal of organic and oil wastes. *Energies*, 15(19), 7371. <https://doi.org/10.3390/en15197371>
14. Сироткина Е.Е. (2005). Материалы для адсорбционной очистки воды от нефти и нефтепродуктов. *Химия в интересах устойчивого развития*, 13, 359–377.
15. Wang A., Li Y., Yang X., Bao M., Cheng H. (2017). The enhanced stability and biodegradation of dispersed crude oil droplets by Xanthan Gum as an additive of chemical dispersant. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.001>
16. Pedigo S. (2011). Oil spill eater II: передовая технология ликвидации последствий разлива нефти. *Нефтегазовые технологии*, 10, 4–11.
17. Латыпова Д.Р., Бадамшин А.Г., Кулешов С.П., Тимашев Э.О., Кульницкий Б.А., Томилов Ю.В., Нифантьев Н.Э., Докичев В.А. (2015). Новый высокоэффективный углерод-кремнеземный сорбент. *Журнал прикладной химии*, 88, 1282–1287.
18. Пат. 2564839 РФ, 2015.
19. Пат. 2612286 РФ, 2017.
20. Пат. 2615526 РФ, 2017.
21. Wiśniewska M., Wawrzekiewicz M., Onysko M., Medykowska M., Nosal-Wiercińska A., Bogatyrov V. (2021). Carbon-silica composite as adsorbent for removal of hazardous C.I. basic yellow 2 and C.I. basic blue 3 dyes. *Materials (Basel)*, 14(12), 3245. <https://doi.org/10.3390/ma14123245>
22. Ngernyen Y., Siriketh T., Manyuen K., Thawngen P., Rodtoem W., Wannuea K., Knijnenburg J.T.N., Budsareechai S. (2022). Easy and low-cost method for synthesis of carbon–silica composite from vinasse and study of ibuprofen removal. *Journal of Carbon Research*, 8, 51. <https://doi.org/10.3390/c8040051>
23. Wu T., Ke Q., Lu M., Pan P., Zhou Y., Gu Z. Cui G.; Lu H. (2022). Recent advances in carbon-silica composites: preparation, properties, and applications. *Catalysts*, 12(5), 573. <https://doi.org/10.3390/catal12050573>
24. Шрамченко А.Д., Чепенко Б.А. (2000). *Информационно-аналитический обзор зарубежных публикаций по тематике обращения с радиоактивными отходами (веществами и материалами), содержащими природные радионуклиды, в нефтяной и газовой промышленности*. М.
25. Пат. 2389094 РФ, 2010.
26. Арефьева О.Д., Ковехова А.В., Земнухова Л.А., Моргун Н.П. (2022). Применение углеродсодержащего сорбента из плодовых оболочек риса для удаления фенола из водных растворов. *Химическая безопасность*, 6(2), 132–147. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008>
27. Дремичева Е.С. (2022). Изучение механизмов сорбции ионов тяжелых металлов при их индивидуальном и совместном присутствии в модельных растворах. *Химическая безопасность*, 6(1), 47–62. <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21003>
28. Wu X., Gao P., Zhang X., Jin G., Xu Y., Wu Yu. (2014). Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite. *Applied Clay Science*, 95, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.010>
29. Baklanova O.N., Plaksin G.V., Drozdov V.A. Duplyakin V.K., Chesnokov N.V., Kuznetsov B.N. (2003). Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon*, 41(9), 1793–1800. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00149-0)
30. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. (2010). Углеродминеральный сорбент из сапропеля для комплексной очистки сточных вод. *Химия в интересах устойчивого развития*, 18(2), 189–195.
31. Бодоев Н.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Бальбурова Т.А. (2004). Активированные угли из химически модифицированных сапропелитов. *Журнал прикладной химии*, 77(5), 754–759.

32. Angelova D., Uzunov I., Uzunova S., Gigova A., Minchev L. (2011). Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chemical Engineering Journal*, 172(1), 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.114>
33. Томсон А.Э., Наумова Г.В. (2009). *Торф и продукты его переработки*. Нац. акад. наук Беларуси, Институт природопользования. Минск: Беларус. навука.
34. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т. (2006). Состав и сорбционные свойства шунгитового материала. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 6(5), 748–763.
35. Скоробогатов Г.А., Бахтияров А.В., Ашмарова Ю.А. (2012). Ионообменные свойства шунгитов, контактирующих с водой. *Экологическая химия*, 21(2), 125–129.
36. Скоробогатов Г.А., Гончаров Г.Н., Ашмарова Ю.А. (2012). Ионообменные и адсорбционные свойства карельских шунгитов, контактирующих с водой. *Экологическая химия*, 21(1), 10–16.
37. Грег С., Синг К. (1984). *Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость*. Пер. с англ. под ред. Чмутова К.В. М.: Мир.
38. Скорчеллетти В.В., Гурович Е.И. (1952). *Коррозия металлов*. Ленинград; М.: Госхимиздат.
39. ПНД Ф 14.1:2:3.172-2000. «Методика выполнения измерений концентрации ртути выполнения измерений массовой концентрации ртути общей в сточных, природных поверхностных и подземных водах фотометрическим методом с дитизином».
40. Методика М 01-26-2006. Методика измерений массовой концентрации мышьяка в пробах питьевой воды флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "Флюорат-02".
41. Худокормов А.А., Карасёва Э.В., Самков А.А., Волченко Н.Н., Карасёв С.Г., Батина Е.В. (2012). Влияние источника углерода на устойчивость к тяжёлым металлам штаммов нефтеоокисляющих актинобактерий, используемых в процессах биоремедиации. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*, 83(9), 119–128.
42. Парфит Г., Рочестер К. (1986). *Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел*. М.: Мир.
43. Гафаров И.Г., Мишулин Г.М., Литвинова С.М., Шайхиев И.Г. (2011). Утилизация сорбентов на основе рисовой лузги, насыщенных нефтепродуктами. *Известия вузов. Пищевая технология*. 1, 106–107.

References:

1. RBC. Oil spills: why they happen so often and can they be prevented. <https://trends.rbc.ru/trends/green/5fb2784e9a79477fa024d069> (accessed 20.03.2023).
2. Dietz, L.Yu., Dudina, T.N., Tsuskman, E.I. & Katunkina, E.V. (2020). Geoecological problems of oil production territories. *Uspekhi Sovremennogo Estestvoznaniya = The Successes of Modern Natural Scien.*, 3, 72–77 (in Russ.). <https://doi.org/10.17513/use.37348>
3. Murphy, D., Gemmell, B., Vaccari, L., Li, Ch., Bacosa, H., Evans, M., Gemmell, C., Harvey, T., Jalali, M. & Niepa, T.H.R. (2016). An in-depth survey of the oil spill literature since 1968: Long term trends and changes since deepwater horizon. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1–2), 371–379. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.028>
4. Dosbergenov, S.N. (2014). The content of heavy metals in the groundwater of the «Karaarna» and «East Kokarna» deposits. *Gidrometeorologiya i e`kologiya = Hydrometeorology and ecology*, 2, 130–139 (in Russ.).
5. Lavrinenko, I.A. & Lavrinenko, O.V. (1998). Accumulation by plants of heavy metals in the conditions of oil pollution. *Sibirskij e`kologicheskij zhurnal = Siberian ecological journal*, 3-4, 299–309 (in Russ.).
6. Vasilyev, A.V. & Tupitsina, O.V. (2014). Ecological impact of drilling sludges and approaches to it treatment. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo czentra Rossijskoj akademii nauk =*

Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 16(5), 308–313 (in Russ.).

7. Guba, A.S., Bakhtizin, R.N., Ableev, R.I., Fakhreeva, A.V., Musin, F.F. & Dokichev, V.A. (2021). Development of technogenic soil based on drill cuttings formed during the construction of wells at the Vinno-Bannovskoye oil field in the Samara region. *SOCAR Proceedings*, 2, 095–104. <https://doi.org/10.5510/OGP20210100486>
8. Semenychev V.G., Kryuchkov V.N., Mazlova E.A. (2015). Assessment of the impact of drilling waste on the marine ecosystem as a habitat for hydrobionts. *Zashhita okruzhayushhej sredy` v neftegazovom komplekse = Environmental protection in the oil and gas industry*, 8, 18–21 (in Russ.).
9. Gorelov, A. (2009). *Ecology*. M.: MSU (in Russ.).
10. Kulakova, I.I. & Lisichkin, G.V. (2022). Elimination of emergency oil spills. sorption cleaning of the surface of water areas from oil pollution. Moscow, MSU (in Russ.).
11. Davydova, O.A., Lukyanov, A.A., Vaganova, E.S., Shushkova, I.V., Kochetkova, K.V., Faizov, R.R. & Guseva, I.T. (2014). Physical and chemical aspects of pollution and purification of surface waters from heavy metals and oil products by natural sorbents. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo czentra Rossijskoj akademii nauk = Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 16(4), 523–525 (in Russ.).
12. Gridin, O.M., Arens, V.Zh. & Gridin, A.O. (2000). Measure seven times. Advertising illusions and real prospects for the use of oil sorbents. *Neftegazovaya vertikal` = Oil and gas vertical*, 9, 28–32 (in Russ.).
13. Bakhiiia, T., Romanchuk, A.Y., Maslakov, K.I., Averin, A.A. & Kalmykov, S.N. (2022). Use of reduced graphene oxide to modify melamine and polyurethane for the removal of organic and oil wastes. *Energies*, 15(19), 7371. <https://doi.org/10.3390/en15197371>
14. Sirotkina, E.E. (2005). Materials for adsorption purification of water from oil and oil products. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 13, 359–377 (in Russ.).
15. Wang, A., Li, Y., Yang, X., Bao, M. & Cheng, H. (2017). The enhanced stability and biodegradation of dispersed crude oil droplets by Xanthan Gum as an additive of chemical dispersant. *Marine Pollution Bulletin*, 118(1-2), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.001>
16. Pedigo, S. (2011). Oil spill eater II: advanced oil spill response technology. *Neftegazovy`e tekhnologii = Oil and gas technologies*, 10, 4–11 (in Russ.).
17. Latypova, D.R., Badamshin, A.G., Kuleshov, S.P., Timashev, E.O., Kulnitsky, B.A., Tomilov, Yu.V., Nifantiev, N.E. & Dokichev, V.A. (2015). New high-efficiency carbon-silica sorbent. *Russ. J. Appl. Chem.*, 88, 1428–1433. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090074>
18. Pat. 2564839 Russian Federation, 2015.
19. Pat. 2612286 Russian Federation, 2017.
20. Pat. 2615526 Russian Federation, 2017.
21. Wiśniewska, M., Wawrzkieicz, M., Onyszko, M., Medykowska, M., Nosal-Wiercińska, A. & Bogatyrov, V. (2021). Carbon-silica composite as adsorbent for removal of hazardous C.I. basic yellow 2 and C.I. basic blue 3 dyes. *Materials (Basel)*, 14(12), 3245. <https://doi.org/10.3390/ma14123245>
22. Ngernyen, Y., Siriketh, T., Manyuen, K., Thawngen, P., Rodtoem, W., Wannuea, K., Knijnenburg, J.T.N. & Budsareechai, S. (2022). Easy and low-cost method for synthesis of carbon-silica composite from vinasse and study of ibuprofen removal. *C*, 8, 51. <https://doi.org/10.3390/c8040051>
23. Wu, T., Ke, Q., Lu, M., Pan, P., Zhou, Y., Gu, Z., Cui, G. & Lu, H. (2022). Recent advances in carbon-silica composites: preparation, properties, and applications. *Catalysts*, 12(5), 573. <https://doi.org/10.3390/catal12050573>

24. Shramchenko A.D. & Chepenko B.A. (2000.) *Information and analytical review of foreign publications on the subject of radioactive waste management (substances and materials) containing natural radionuclides in the oil and gas industry*. M. (in Russ.).
25. Pat. 2389094 Russian Federation, 2010.
26. Arefieva, O.D., Kovekhova, A.V., Zemnukhova, L.A. & Morgun, N.P. (2022). The use of a carbon-containing sorbent from the fruit shells of rice for the removal of phenol from aqueous solutions. *Khimicheskaya bezopasnost` = Chemical Safety Science*, 6(2), 132–147 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.2.23008>
27. Dremicheva, E.S. (2022). Study of the mechanisms of sorption of heavy metal ions in their individual and joint presence in model solutions. *Khimicheskaya bezopasnost` = Chemical Safety Science*, 6(1), 47–62 (in Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2022.1.21003>
28. Wu, X., Gao, P., Zhang, X., Jin, G., Xu, Y. & Wu, Yu. (2014). Synthesis of clay/carbon adsorbent through hydrothermal carbonization of cellulose on palygorskite. *Appl. Clay Sci.*, 95, 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.03.010>
29. Baklanova, O.N., Plaksin, G.V., Drozdov, V.A. Duplyakin, V.K., Chesnokov, N.V. & Kuznetsov, B.N. (2003). Preparation of microporous sorbents from cedar nutshells and hydrolytic lignin. *Carbon.*, 41(9), 1793–1800. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00149-0)
30. Kovalenko, T.A. & Adeeva, L.N. (2010). Carbon-mineral sorbent from sapropel for complex wastewater treatment. *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*, 18(2), 189–195 (in Russ.).
31. Bodoev, N.V., Kucherenko, V.A., Shendrik, T.G. & Balburova, T.A. (2004). Activated carbons prepared from chemically modified sapropelites. *Russ. J. Appl. Chem.* 77(5), 750–755. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000038805.09069.7c>
32. Angelova, D., Uzunov, I., Uzunova, S., Gigova, A. & Minchev, L. (2011). Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. *Chem. Eng. J.*, 172(1), 306–311. <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2011.05.114>
33. Thomson, A.E. & Naumova, G.V. (2009). *Peat and products of its processing*. National acad. Sciences of Belarus, Institute of Nature Management. Minsk: Belarus. science (in Russ.).
34. Golub, S.L., Ul'yanov, A.V., Buryak, A.K., Lugovskaya, I.G., Anufrieva S.I. & Dubinchuk, V.T. (2006). Composition and sorption properties of shungite material. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy = Sorption and chromatographic processes*, 6(5), 748–763 (in Russ.).
35. Skorobogatov, G.A., Bakhtiarov, A.V. & Ashmarova, Yu.A. (2012). Ion-exchange properties of shungites in contact with water. *Ekologicheskaya khimiya = Environmental Chemistry*, 21(2), 125–129 (in Russ.).
36. Skorobogatov, G.A., Goncharov, G.N. & Ashmarova, Yu.A. (2012). Ion-exchange and adsorption properties of Karelian shungites in contact with water. *Ekologicheskaya khimiya = Environmental Chemistry*, 21(1), 10–16 (in Russ.).
37. Gregg, S.J. & Sing, K.S.W. (1967). *Adsorption, surface area and porosity*. London; New York: Acad. press.
38. Scorcelletti, V.V. & Gurovich, E.I. (1952). *Corrosion of metals*. Leningrad; M.: Goskhimizdat (in Russ.).
39. PND F 14.1:2:3.172-2000. "Methodology for measuring the concentration of mercury for measuring the mass concentration of total mercury in waste, natural surface and underground waters by the photometric method with dithizone" (in Russ.).
40. Method M 01-26-2006. Method for measuring the mass concentration of arsenic in drinking water samples by the fluorimetric method on the Fluorat-02 liquid analyzer (in Russ.).
41. Khudokormov, A.A., Karaseva, E.V., Samkov, A.A., Volchenko, N.N., Karasev, S.G. & Batina, E.V. (2012). Effects of carbon source to resistance of heavy metals of oil-destructive strains actinobacteria used for bioremediation. *Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*. 83(9), 454–463.

42. Parfit, G. & Rochester, K. (1986). *Adsorption from solutions on the surface of solids*. М.: Mir (in Russ.).
43. Gafarov I.G., Mishulin G.M., Litvinova S.M., Shaikhiev I.G. (2011). Utilization of sorbents based on rice husks saturated with oil products. *Izvestiya vuzov. Pishchevaya tekhnologiya = Izvestiya vuzov. Food technology*. 1, 106–107(in Russ.).