

На правах рукописи

ГЕРЦЕН МАРИЯ МИХАЙЛОВНА

**СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНОГЛИН НА ОСНОВЕ
БЕНТОНИТА И ПАВ РАЗНЫХ ТИПОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ТЯЖЕЛЫМ
МЕТАЛЛАМ**

1.5.15. Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2025

Работа выполнена на кафедре химии, а также в лаборатории биогеохимии ФГБОУ ВО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

Научный руководитель:

Переломов Леонид Викторович,

Кандидат биологических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого»

Официальные оппоненты:

Пинский Давид Лазаревич,

Доктор биологических наук, профессор, Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований» Российской академии наук, Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения

Ладонин Дмитрий Вадимович,

Доктор биологических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», факультет почвоведения, кафедра химии почв

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Защита диссертации состоится 20 января 2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета ПДС 0800.002 ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» по адресу: 115093, г. Москва, Подольское шоссе, д. 8/5, к. 1096.

С диссертацией можно ознакомиться в УНИБЦ (Научной библиотеке) ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы» по адресу: 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, дом 6 и на сайте <http://dissovet.rudn.ru>

Объявление о защите и автореферат диссертации размещены на сайтах: <http://vak2.ed.gov.ru> и <http://dissovet.rudn.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ПДС 0800.002
кандидат биологических наук

Аникина Елизавета Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Загрязнение объектов биосферы тяжелыми металлами вследствие индустриального развития человечества представляет собой одну из наиболее серьезных экологических проблем современности (*Добровольский В.В., 1983; Motuzova G.V. et al., 2014; Naidu R., 2024*). Металлы не подвержены биологическому или химическому разложению, а лишь претерпевают трансформацию соединений, что обуславливает их длительное присутствие в экосистемах. Многочисленные исследования показали, что накопление тяжелых металлов в почве приводит к рискам для её плодородия и качества, токсическим эффектам для почвенной биоты, нарушению экологических функций почв (*Kabata-Pendias A., 2010; Violante A. et al., 2010; Minkina T.M. et al., 2014; Kolesnikov S.I. et al., 2022 и др.*).

Решение этой проблемы включает в себя изучение возможных механизмов детоксикации соединений тяжелых металлов в объектах окружающей среды, а также поиск и разработку эффективных с точки зрения ёмкости поглощения и селективности природосообразных и недорогих ремедиантов, которые бы снижали подвижность и биологическую доступность металлов в экосистемах. В качестве материалов, которые могут быть использованы для ремедиации химически загрязненных почв, грунтов и очистки загрязненных вод, всё чаще рассматриваются природные и модифицированные глинистые минералы с расширяющейся структурной ячейкой (*Sarkar B. et al., 2019; Perelomov L.V. et al., 2021*).

Степень разработанности темы. Различные физические и химические способы модификации глин могут значительно улучшить их сорбционные свойства и расширить их применение для новых сорбатов и в новых условиях. В настоящее время ведутся активные исследования сорбционных свойств глинистых минералов, модифицированных органическими веществами (органоглин), их сорбционной эффективности, прочности связывания поллютантов, оптимизируются методики их синтеза и применения (*Theng B.K.D., 2012; Hacedкин B.B. и др., 2012; Jiménez-Castañeda M. and Medina D., 2017; Perelomov L.V. et al., 2024*). Органические вещества модифицируют поверхность глинистых минералов за счет образования с ними как химических соединений, так и межмолекулярных агломератов, построенных за счёт водородных связей и других дальнедействующих сил (Ван-дер-Ваальсовых, магнитных), а также коагуляционных взаимодействий (*Parmar S. P. et al., 2022*). Количественные показатели и механизмы взаимодействия тяжелых металлов с органоглинами, представляющими сложные продукты межфазного взаимодействия глинистых минералов и органических веществ, в настоящее время изучены недостаточно.

Одними из наиболее эффективных и часто используемых органических модификаторов слоистых силикатов являются поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые могут быть как синтезированы химическим путем, так и получены из растительного сырья, что значительно увеличивает их доступность. Особый интерес с научной и с практической точки зрения представляет использование в качестве модификаторов амфотерных ПАВ (ЦПАВ), имеющих как катионную, так и анионную функциональные группы, и неионогенных ПАВ (НПАВ), которые формально не диссоциируют в водной среде.

Целью работы является изучение сорбционных свойств органоглин на основе бентонита и амфотерных и неионогенных поверхностно-активных веществ по отношению к катионам свинца и оценка их токсического воздействия на микроорганизмы и сельскохозяйственные растения.

В задачи исследований входило:

- Разработать оптимальные методы синтеза и получить органоглины на основе бентонита и поверхностно-активных веществ различных типов (катионных, анионных, амфотерных, неионогенных);
- Оценить поглотительную способность синтезированных органоглин по отношению к катионам свинца и отобрать из них наиболее эффективные по сравнению с исходным минералом;
- Изучить свойства и количественные характеристики адсорбции катионов свинца синтезированными органоглинами с наибольшей поглотительной емкостью (на основе ряда амфотерных и неионогенных ПАВ) с использованием различных адсорбционных моделей – Ленгмюра, Фрейндлиха, Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ);
- Оценить токсическое действие исследованных органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами свинца на автохтонные почвенные микроорганизмы, сельскохозяйственные растения и при помощи специального биосенсора.

Научная новизна:

- Впервые установлено, что эффективными модификаторами бентонита для увеличения сорбционной емкости минерала по отношению к катионам свинца выступили амфотерные ПАВ: кокоамфодиацетат динатрия и кокоиминодипропионат натрия, а также неионогенные ПАВ: алкилполиглюкозид, кокамид диэтаноламин, лаураминоксид.

- Современными методами изучены физико-химические свойства синтезированных органоглин, обладающих повышенной емкостью поглощения по отношению к катионам свинца;

- Получены количественные характеристики адсорбции катионов свинца синтезированными органоглинами на основе амфотерных и неионогенных ПАВ с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ. Показано, что для описания адсорбции свинца синтезированными органоглинами на основе амфотерных ПАВ адекватно применимы модели Ленгмюра и Фрейндлиха; для органоглин на основе неионогенных ПАВ – модели Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ;

- На основе экспериментальных данных рассмотрены возможные механизмы взаимодействия синтезированных органоглин и катионов тяжелых металлов (на примере катионов свинца);

Оценена токсичность синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами свинца по отношению к различным тест-объектам: автохтонным почвенным бактериям, кресс-салату, редису. На основании микробиологических, фитотоксических и инструментальных (биосенсорных) исследований выявлено, что минимальной токсичностью обладают органоглины на основе алкилполиглюкозида (НПАВ) (для всех тестов), кокоамфодиацетата динатрия (ЦПАВ) (фитотестирование – оценка всхожести (редис), оценка морфометрических характеристик, биосенсорный метод) и кокамида диэтаноламина (НПАВ) (биосенсор тест-системы «Эколюм»).

Теоретическая и практическая значимость. Полученные результаты реакций между слоистыми силикатами и амфифильными органическими веществами с различной длиной углеродной цепи и разными функциональными группами, а также между синтезированными органоглинами и катионами металла могут служить модельными представлениями о межфазных взаимодействиях, протекающих в природных биокосных системах.

Органоглины на основе бентонита и ряда амфотерных и неионогенных ПАВ могут быть использованы в качестве сорбентов для иммобилизации тяжелых металлов в загрязненных почвах и грунтах и очистки загрязненных вод при соблюдении требований к токсичности ремедиантов.

Изученные особенности химических и физико-химических взаимодействий между

глинистыми минералами и амфотерными и неионогенными ПАВ, влияния свойств исходных компонентов и условий синтеза на свойства конечного адсорбента позволяют получать органоглины с заданными сорбционными свойствами.

Методология и методы исследования. Для выполнения работы применялись современные физико-химические методы анализа и методы математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эффективными модификаторами бентонита для увеличения им сорбционных свойств по отношению к катионам свинца являются амфотерные ПАВ: кокоамфодиацетат динатрия, кокоиминодипропионат натрия и неионогенные ПАВ: алкилполиглюкозид, кокамид диэтаноламин и лаураминоксид;
2. По величине максимальной (предельной) адсорбции по уравнению Ленгмюра исходный минерал и синтезированные органоглины образуют следующий возрастающий ряд: органоглина с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) < бентонит и органоглина с лаураминооксидом (НПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (НПАВ). Максимальные значения R для органоглин на основе амфотерных ПАВ получены при описании процесса сорбции моделью Ленгмюра (0,99) и моделью Фрейндлиха (0,98 – 0,99), для органоглин на основе неионогенных ПАВ – моделью Ленгмюра (0,98 – 0,99), Фрейндлиха (0,99) и БЭТ (0,99).
3. На способность катионов свинца к адсорбции на синтезированных органоглинах влияют общие химические свойства и структура ПАВ, используемых для модификации;
4. Предполагается, что, исходя из физико-химического подхода, основным механизмом поглощения свинца органоглинами является обменная адсорбция. Исходя из химического подхода, органоглины на основе амфотерных ПАВ могут поглощать катионы свинца по механизмам электростатического притяжения, ионного обмена, комплексообразования и образования нерастворимых осадков; органоглины на основе неионогенных ПАВ – по механизмам комплексообразования (включая хелатирование) и образования нерастворимых химических осадков.
5. На основании микробиологического и фитотоксического теста минимальной токсичностью по отношению к тест-объектам (автохтонные почвенные бактерии, изученные сельскохозяйственные растения) обладают органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ) и кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ). По изменению люминесценции бактерий тест-системы “Эколюм” невысокое превышение индекса токсичности наблюдается у органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ), органоглины с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) и органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ).

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается значительным объемом материала лабораторных экспериментов, проанализированного различными современными физико-химическими методами, подтверждается публикациями в рецензируемых журналах, индексируемых отечественными и международными базами данных, в том числе рекомендованных ВАК РФ. Исследования выполнены с использованием современного оборудования, средств измерения и анализа. Результаты обработаны с применением методов математической статистики.

Апробация результатов. Результаты диссертационной работы были доложены на конференциях различного уровня: VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Техногенная и природная безопасность. Медицина катастроф» (Саратов, 2023), Всероссийской научно-практической конференции с

международным участием «Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем» (Киров, 2023), Всероссийской научной конференции «Агрохимическая наука – синтез академических знаний и практического опыта» (Москва, 2023), VIII международной научно-практической конференции «Экологическая геология: теория, практика и региональные проблемы» (Воронеж, 2023), Всероссийской научной конференции «Современные проблемы естественных наук и фармации» (Йошкар-Ола, 2024), Международной научно-практической конференции молодых учёных «Современные проблемы экологии и наук о Земле» (Гомель, 2024), Международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород, 2024), Международной молодежной научной школе «Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки» (Геленджик, 2024), Международной конференции молодых ученых: биоинформатиков, биотехнологов, биофизиков, вирусологов и молекулярных биологов в рамках форума «OpenBio» (Новосибирск, 2024).

Автор работы являлся обладателем гранта фонда содействия инновациям (2019), гранта Правительства Тульской области в сфере науки и техники «Проекты молодых ученых» (2021), дважды лауреатом стипендии Правительства РФ (2020/2021, 2021/2022), Президента РФ ((2020/2021, 2021/2022)), лауреатом стипендии правительства Тульской области (2022), лауреатом премии правительства Тульской области (2021), премии правительства Тульской области «Научно-техническое творчество и учебно-исследовательская деятельность» (2021), победителем конкурса «Наука будущего – наука молодых» (2022), лауреатом премии «Идеи для будущего» (2022), лауреатом международной премии по композитным материалам «АКСАЛИТ» (2023).

Личный вклад автора состоял в постановке цели и задач диссертационной работы, самостоятельном выполнении экспериментальных исследований, обработке результатов, их интерпретации и практической апробации.

Публикации. По итогам исследований было опубликовано 25 научных работ, включая 4 статьи в журналах, входящих в базу данных международных индексов научного цитирования Scopus, 1 статью в журнале, входящем в базу данных RSCI, 1 статью в журнале, входящем в Перечень ВАК, 2 базы данных.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 136 страницах печатного текста, содержит 22 таблицы, 25 рисунков. Список литературы включает 216 источников, из них 187 на иностранном языке.

Конкурсная поддержка работы. Работа выполнена при поддержке государственного задания по теме: «Иммобилизация тяжелых металлов продуктами взаимодействий слоистых силикатов с почвенным органическим веществом и микроорганизмами» (Соглашение на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 073-00033-24-01 от 9.02.2024 с Минпросвещения России).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении изложены актуальность, научная новизна и практическая значимость, дана общая характеристика диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе на основе анализа литературных источников приведена общая характеристика неорганических поллютантов – тяжелых металлов, рассмотрено их влияние на экосистемы, представлены основные способы ремедиации загрязненных объектов окружающей среды (Minkina T. et al., 2014). Особое внимание уделено современным физико-химическим методам ремедиации почвенных и водных экосистем

с применением сорбентов, в частности, природных глин (Zhang T. et al, 2021). Основными свойствами слоистых силикатов для поглощения поллютантов являются их высокая удельная поверхность, связанная с малым размером частиц и наличием различных пор, достаточно широкое распространение отложений и обусловленная этим низкая стоимость. Однако разнообразие состава, структурных и текстурных характеристик природных глинистых минералов, гидрофильный характер их поверхностей ограничивают их использование в практике охраны природы из-за низкой селективности и слабого взаимодействия с слабополярными и неполярными веществами (del Mar Orta M. et al., 2020). Последнее ограничение особенно актуально в условиях реальных загрязнений, представляющих собой сложную смесь неорганических и органических поллютантов. Данная проблема может быть решена путем направленной модификации слоистых силикатов органическими поверхностно-активными веществами и получения органоглин с заданными свойствами (Perelomov L. et al, 2021, 2024).

Во второй главе приведены характеристики объектов исследований и описание использованных методов исследований. Для синтеза органоглин использовали бентонит Саригюхского месторождения (Армения). Методом рентгенодифрактометрического анализа установлено высокое содержание в исходном бентоните монтмориллонита (12,49 Å), незначительные примеси кварца (3,32 Å) и полевых шпатов (3,20 Å). По данным производителя (BentoGroupMinerals, Москва, Россия), он характеризуется следующим оксидным составом: SiO₂ - 58,3%, Al₂O₃ – 14,3%, Fe₂O₃ – 4,4%, MgO – 3,6%, Na₂O – 2,3%, K₂O – 1,2%, CaO – 2,1%. Емкость катионного обмена минерала составляет 105 мг экв/100 г. Суспензия исходного бентонита в воде имеет слабощелочной характер (pH= 8,4). pH солевой вытяжки – 9,8.

Для модификации бентонита использовали коммерческие препараты ПАВ (ГК ЕТС, Москва, Россия). Состав исходного бентонита и синтезированных органоглин был изучен методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия), ИК-спектроскопией с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра ФСМ-2202 («ИНФРАСПЕК», Санкт-Петербург, Россия), методом элементного анализа на CHN-анализаторе Sundry SDCHN636 («Hunan Sundry Science and Technology Co», Чанша, КНР), методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Bettersizer 2600 (Bettersize Instruments Ltd, Dandong, Liaoning, China).

По данным ИК-спектроскопии в спектре исходного бентонита наблюдались характерные полосы поглощения: 978 и 1197 см⁻¹, относящиеся к группам Si–ОН и фрагментам Si–O–Si. Полосы в области 798–838 см⁻¹ обусловлены колебаниями связи Si–O– в тетраэдрах –O–Si–O–. Полосы в интервале 3000–3700 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям группы ОН⁻ в свободной или связанной воде. Полоса 2512 см⁻¹ отвечает хелатному Н-мостику группы –ОН. Также наблюдается характерная полоса поглощения Al–O в Al₂O₃ (1111 см⁻¹), валентные колебания Si–O–Al (645–669 см⁻¹). В ИК-спектрах образцов бентонита, обработанных амфотерными и неионными ПАВ, сохраняются полосы поглощения исходной формы минерала. Однако, уменьшается интенсивность линий свободных –ОН групп, что, вероятно, связано с распределением молекул ПАВ в межслоевом пространстве бентонита и вытеснением находящейся там воды. Полосы поглощения в областях 1465 см⁻¹, 2853–2927 см⁻¹ характеризуют колебания групп CH₂, 1378 см⁻¹ – CH₃, что свидетельствует о наличии в структуре модифицированного минерала органических соединений. Полосы поглощения 1542 см⁻¹, 1320 см⁻¹, 1583 см⁻¹ относятся к аминогруппам и карбоксильным группам. Для органоглин, синтезированных с участием неионогенных ПАВ, наблюдается сдвиг полосы гидрокислов в область 1608 см⁻¹, карбонилы –C=O – 1718 см⁻¹, а также полосы поглощения 2855–2929 см⁻¹, принадлежащие асимметричным и симметричным

валентным колебаниям CH_2 – группы адсорбированных ПАВ (Tabak, A., 2011, Kumar, A., 2020).

Результаты элементного анализа представлены в таблице 1. Они показывают значительное увеличение содержания углерода в органоглинах по сравнению с исходным минералом, коррелирующее с количеством атомов углерода в углеводородных радикалах соответствующих ПАВ.

Таблица 1 – Элементный состав исходного бентонита и синтезированных органоглин использованных, % (масс)

Образец	С	Н	N
Бентонит	0,40	0,81	0,04
Амфотерные ПАВ, использованные для синтеза органоглин			
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	2,46	1,07	0,27
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	2,84	0,96	0,18
Неионогенные ПАВ, использованные для синтеза органоглин			
Органоглина с лаураминоксидом	4,80	1,37	0,38
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	8,95	1,99	0,57
Органоглина с алкилполиглюкозидом	2,06	0,84	0,02

Методом лазерной дифракции определены размеры частиц исходного бентонита и синтезированных органоглин (1,19 мкм – 22,8 мкм).

Третья глава посвящена исследованию сорбционных свойств бентонита и синтезированных органоглин по отношению к катионам свинца. Использование для синтеза органоглин широкого спектра катионных и анионных ПАВ уменьшало емкость поглощения ими катионов. Увеличение было достигнуто только при использовании ряда амфотерных и неионогенных ПАВ, которые описаны в работе.

Изучение адсорбции свинца синтезированными органоглинами проводили в статических сорбционных экспериментах. Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на поверхности исходного бентонита и синтезированных органоглин аппроксимировали моделями Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Модель Ленгмюра. Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов Pb^{2+} бентонитом и его модификациями с участием амфотерных и неионогенных ПАВ относятся к L-форме по классификации Джайлса (рисунок 1, таблица 2).

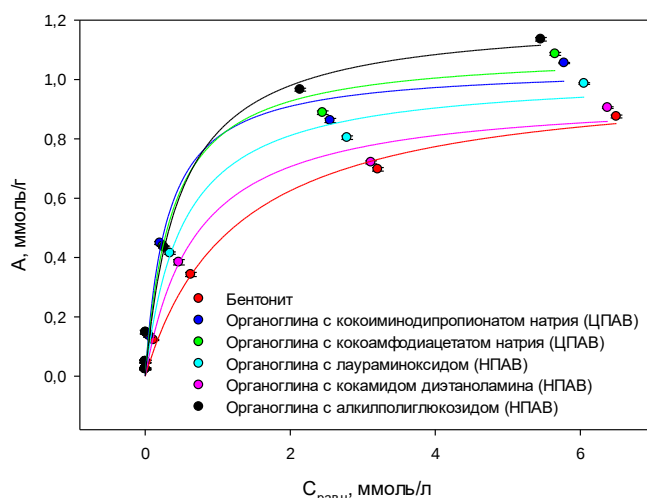


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированных ПАВ формах бентонита

Установлено, что высокие коэффициенты корреляции (выше 0,98) показывают применимость модели Ленгмюра для описания адсорбции ионов свинца на поверхности исходного бентонита и органоглин. По величине максимальной адсорбции (A_∞) исследуемые сорбенты с участием амфотерных ПАВ образуют ряд: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия. Параметр K_L , характеризующий прочность связи между ионом металла и функциональными центрами на сорбирующей поверхности,

увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия.

Таблица 2 – Сорбционные параметры по уравнению Ленгмюра

Сорбент	R	A_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль
Бентонит	0,99	$1,02 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,04$
С участием амфотерных ПАВ			
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	0,99	$1,05 \pm 0,07$	$3,36 \pm 0,01$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	0,99	$1,10 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,09$
С участием неионогенных ПАВ			
Органоглина с лаураминооксидом	0,98	$1,02 \pm 0,04$	$1,94 \pm 0,02$
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	0,98	$0,95 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,06$
Органоглина с алкилполиглюкозидом	0,99	$1,21 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$

В случае модификации неионогенными ПАВ сорбенты по величине A_{∞} можно расположить в ряд: органоглина с кокамидом диэтаноламина < бентонит < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом. Несмотря на то, что максимальная расчетная адсорбция органоминерального комплекса с участием кокамида диэтаноламина меньше, чем у бентонита, при относительно низких концентрациях металла он поглощается этой органоглиной достаточно эффективно (рисунок 1). По величине K_L сорбенты образуют ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом.

По величине максимальной адсорбции органоглины, синтезированные на основе как амфотерных, так и неионогенных ПАВ, образуют общий возрастающий ряд: органоглина с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) ≤ бентонит < органоглина с лаураминооксидом (НПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (НПАВ).

Модель Фрейндлиха. Изотермы Фрейндлиха и параметры этой модели показаны на рисунке 2 и в таблице 3.

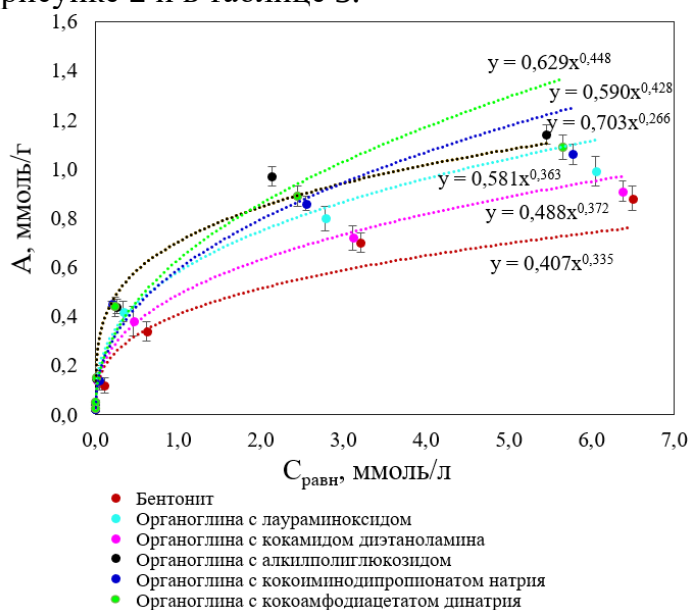


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции Фрейндлиха ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной ПАВ формах бентонита

Исходя из коэффициентов корреляции, модель Фрейндлиха также подходит для описания процессов адсорбции ионов свинца на поверхности органоглин. K_F , являющаяся мерой поглотительной способности, при модификации амфотерными ПАВ увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (таблица 3). В случае модификации неионогенными ПАВ анализируемые сорбенты по величине K_F можно расположить в ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом.

Таблица 3 – Сорбционные параметры по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	R	K_f , л/ммоль	1/n
Бентонит	0,99	$0,407 \pm 0,004$	$0,335 \pm 0,003$
С участием амфотерных ПАВ			
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	0,98	$0,590 \pm 0,006$	$0,428 \pm 0,003$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	0,99	$0,629 \pm 0,008$	$0,448 \pm 0,005$
С участием неионогенных ПАВ			
Органоглина с лаураминооксидом	0,99	$0,581 \pm 0,003$	$0,363 \pm 0,002$
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	0,99	$0,488 \pm 0,008$	$0,372 \pm 0,004$
Органоглина с алкилполиглюкозидом	0,99	$0,703 \pm 0,004$	$0,266 \pm 0,003$

Величина безразмерного параметра $1/n$ позволяет выявить энергетическую неоднородность реакционных центров на сорбирующей поверхности. При величине $1/n$, приближающейся к 0, возрастает неоднородность сорбционных центров, к 1 или выше – уменьшается. Указанный параметр для анализируемых сорбентов варьирует в диапазоне от $0,335 \pm 0,003$ до $0,448 \pm 0,005$ и демонстрирует увеличение неоднородности сорбционной поверхности при модификации минерала.

Модель БЭТ. Результаты эксперимента по изучению адсорбции ионов свинца на глинах также были аппроксимированы уравнением БЭТ в линейной форме (рисунок 3, таблица 4).

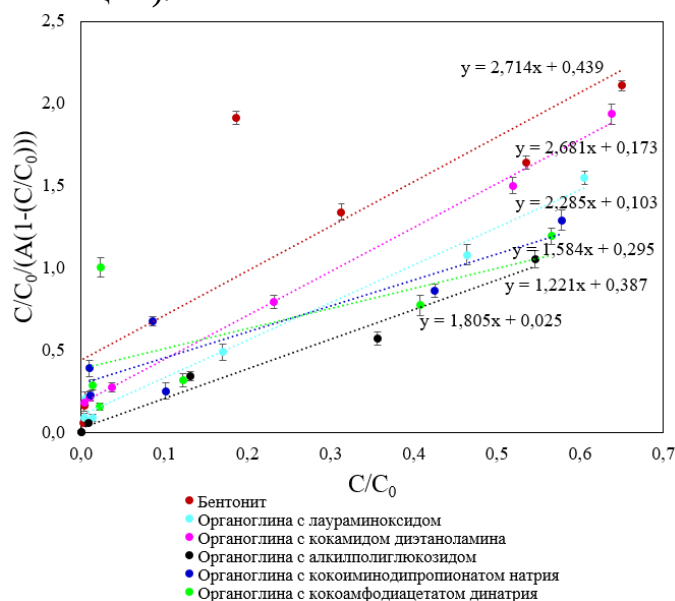


Рисунок 3 – Изотермы адсорбции БЭТ ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной ПАВ формах бентонита

Установлено, что коэффициенты корреляции при описании процесса сорбции уравнением БЭТ для бентонита и органоглин на основе амфотерных ПАВ ниже, чем при описании моделями Фрейндлиха и Ленгмюра, что, вероятно, обусловлено стехиометрическими особенностями распределения молекул самих сурфактантов в межслоевом пространстве глин, влияющими на дальнейшее взаимодействие катионов свинца с поверхностью сорбента. По величине максимальной адсорбции из уравнения БЭТ (A_∞) исследуемые сорбенты с участием амфотерных ПАВ расположены в ряду: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия.

В случае модификации неионогенными ПАВ анализируемые сорбенты по величине A_∞ можно расположить в ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом.

Таблица 4 – Сорбционные параметры по уравнению БЭТ

Сорбент	R	A_{∞} , ммоль/г	$c \cdot 10^{-3}$
Бентонит	0,83	$0,317 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,001$
С участием амфотерных ПАВ			
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	0,92	$0,532 \pm 0,004$	$0,006 \pm 0,002$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	0,67	$0,622 \pm 0,003$	$0,004 \pm 0,002$
С участием неионогенных ПАВ			
Органоглина с лаураминоксидом	0,99	$0,419 \pm 0,002$	$0,023 \pm 0,004$
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	0,99	$0,350 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,001$
Органоглина с алкилполиглюкозидом	0,99	$0,546 \pm 0,003$	$0,073 \pm 0,006$

По величине максимальной адсорбции (A_{∞}) исследуемые сорбенты синтезированные на основе как амфотерных, так и неионогенных ПАВ, образуют общий возрастающий ряд: бентонит < органоглина с лаураминоксидом (НПАВ) < органоглина с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (НПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ).

Константа уравнения БЭТ – c , характеризующая соотношение энергии межмолекулярных взаимодействий между сорбентом (исходными и модифицированными глинами) и ионами Pb^{2+} , увеличивается в ряду: органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) < бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) < органоглина с лаураминоксидом (НПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (НПАВ). Причем для всех органоглин значения c меньше 1. При значениях $c < 1$ ещё до завершения образования монослоя на адсорбированных молекулах начинается формирование полимолекулярного слоя.

Таблица 5 – Энергия Гиббса

Сорбент	ΔG^0 , кДж/моль
Бентонит	-4,8
С участием амфотерных ПАВ	
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	-4,4
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	-3,4
С участием неионогенных ПАВ	
Органоглина с лаураминоксидом	-7,8
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	-6,9
Органоглина с алкилполиглюкозидом	-10,6

По константе уравнения БЭТ, представляющей собой соотношение констант равновесия, рассчитывали стандартную энергию Гиббса (таблица 5). Полученные отрицательные значения указывают на то, что процесс адсорбции катионов Pb^{2+} как на исходной форме бентонита, так и на синтезированных органоглинах, протекает самопроизвольно в направлении образования продуктов реакции.

Определение дзета-потенциала исходного бентонита и органоглин. В таблице 6 представлено изменение показателя дзета-потенциала исходного бентонита и его модифицированных

вариантов, полученных при использовании рассматриваемых амфотерных и неионогенных ПАВ.

Таблица 6 – Дзета-потенциал исходного бентонита и синтезированных органоглин

Сорбент	ζ , мВ
Бентонит	-37±1
С участием амфотерных ПАВ	
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	- 68±2
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	-73±1
С участием неионогенных ПАВ	
Органоглина с лаураминоксидом	-49±2
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	-64±2
Органоглина с алкилполиглюкозидом	-70±3

Дзета-потенциал исходного бентонита составил -37±1 мВ, что свидетельствует об устойчивости к агрегации его отрицательно заряженных частиц (*Heurtault B., et. al., 2003*). Модификация бентонита использованными амфотерными и неионогенными ПАВ сопровождается увеличением отрицательных значений дзета-потенциала (-49±2 – -73±1 мВ), что свидетельствует о росте стабильности суспензии и увеличении возможности потенциального электростатического взаимодействия с положительно заряженными катионами свинца.

Возможные механизмы сорбции катионов свинца на синтезированных органоглинах. В случае модификации амфотерными ПАВ наблюдаемое снижение pH равновесного раствора при адсорбции катионов свинца может свидетельствовать об обменном характере адсорбции металлов органоглинами. Как правило, добавление солей, содержащих катионы с более высокой валентностью (менее гидратированных), может вытеснять ионы водорода и других металлов с поверхности мицелл (*Sofroniou, C.; Chazapi, I., et al, 2019*).

В бентоните постоянный отрицательный заряд достаточно высок и составляет 90–95% от общего заряда поверхности. Эта высокая плотность отрицательного заряда обусловлена существенной степенью изоморфного замещения, где Fe^{2+} или Mg^{2+} замещают Al^{3+} в октаэдрическом слое, а некоторые ионы Al^{3+} замещают ионы Si^{4+} в тетраэдрическом слое. Эти постоянные заряды, в основном, расположены на базальной поверхности (*Sarkar P., 2023*). Положительно заряженные фрагменты амфотерных ПАВ взаимодействуют с отрицательно заряженными группами на поверхности бентонита, при этом их собственные анионные фрагменты остаются вакантными и могут взаимодействовать с катионами свинца. При этом, каждая молекула использованного амфотерного ПАВ обладает двумя анионными карбоксильными группами.

Органоглины, синтезированные с неионогенными ПАВ, являются примером органоминеральных комплексов, образование которых основано не на ионном обмене, а на других механизмах, поскольку эти ПАВ не диссоциируют в воде на ионы. Молекулы неионогенных ПАВ взаимодействуют с силикатом посредством своих функциональных групп через молекулы воды, связанные с обменными катионами глинистых минералов водородными связями (*Andrunik, M., 2019*). Неионогенные ПАВ могут адсорбироваться на поверхности минерала благодаря сочетанию дальнедействующих сил (электростатического притяжения, сил Ван-дер-Ваальса и слабых С-Н...О связей (*Law, J.P., 1966*)).

На наш взгляд, основным механизмом взаимодействия органоглин на основе неионогенных ПАВ с катионами свинца является образование комплексных соединений (в том числе хелатных) между структурами молекул адсорбированного глиной ПАВ и катионом.

Известно, что при $\text{pH} > 6$ возможен переход катионов свинца в комплекс $\text{Pb}(\text{OH})^+$ или осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (рисунок 4) (Минеев В.Г., 2005). Таким образом, в условиях нашего эксперимента также возможно образование нерастворимых осадков.

Гипотетические процессы поглощения Pb^{2+} на синтезированных органоглинах можно представить следующим образом (рисунок 4).

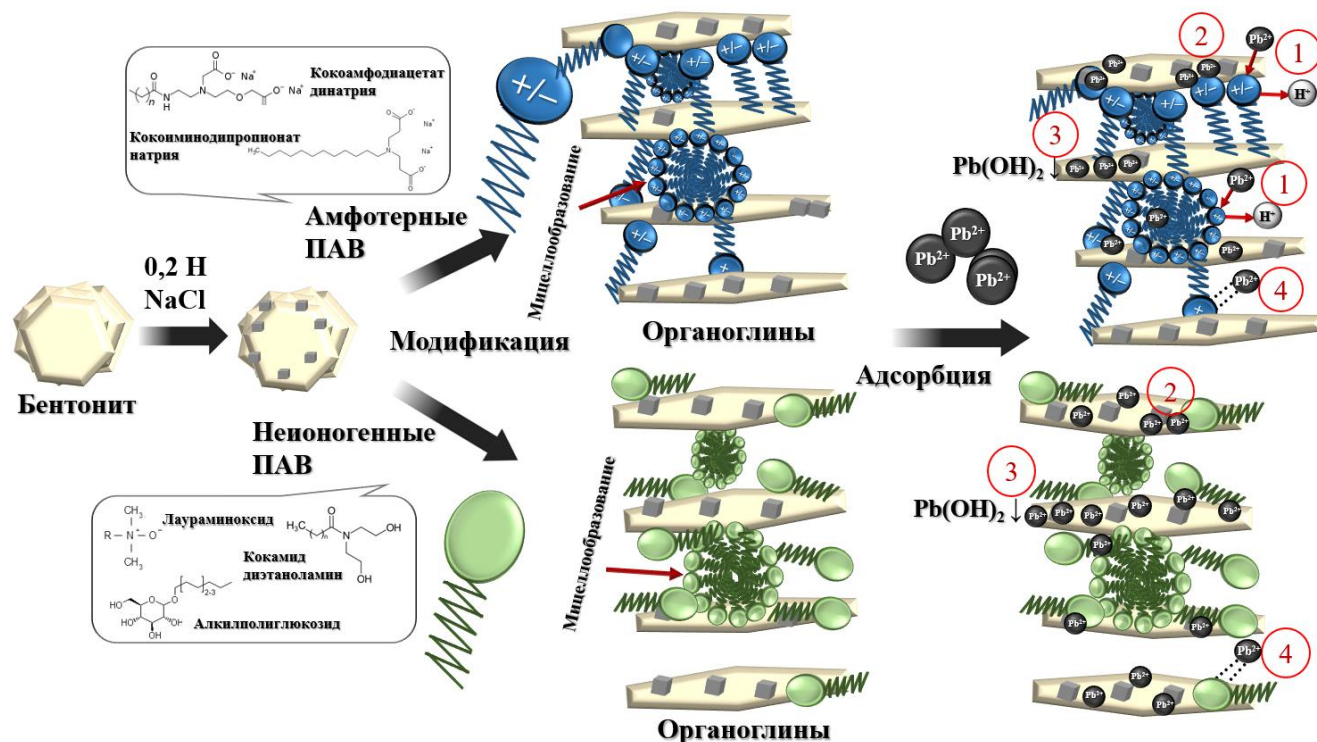


Рисунок 4 – Схематичное изображение возможных механизмов сорбции катионов Pb^{2+} на органоглинах, модифицированных амфотерными и неионогенными ПАВ: 1 – ионный обмен; 2 – комплексообразование; 3 – осаждение; 4 – дальние действующие силы (физическая адсорбция)

В четвертой главе проводится оценка токсического действия синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на различные биологические тест-объекты. В качестве тест-объектов были использованы почвенные микроорганизмы, сельскохозяйственные растения (кресс-салат, редис). Также токсичность была оценена с использованием биотеста «Эколюм» (прибор «Биотокс-10», Москва, Россия).

Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами на автохтонные почвенные микроорганизмы *in vitro*. Для изучения токсичности органоглин в отношении почвенной микрофлоры производилось совместное культивирование синтезированных сорбентов со смешанной суспензией микроорганизмов из образцов верхнего горизонта серой лесной пахотной почвы (Тульская обл.).

При проведении колониеобразующего теста *in vitro* оценивали рост почвенных микроорганизмов с помощью внутреннего способа внесения органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} (1 и 3% от объема среды) в агаризованную среду ГРМ. Бактерии вносили через 20 мин после застывания среды и культивировали 48 часов при 28 – 30°C. В зависимости от вида ПАВ-модификатора, полученные органоглины оказывали различное влияние на численность КОЕ (рисунок 5). Минимальное число КОЕ соответствует варианту с добавлением раствора нитрата свинца в питательную среду – $1,1 \cdot 10^6$ КОЕ/мл. В контроле (бентонит) – $10,4 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (1%) и $9,6 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (3%).

Внесение органоглин уменьшает число КОЕ по сравнению с контролем; величина уменьшения численности определяется применяемым ПАВ.

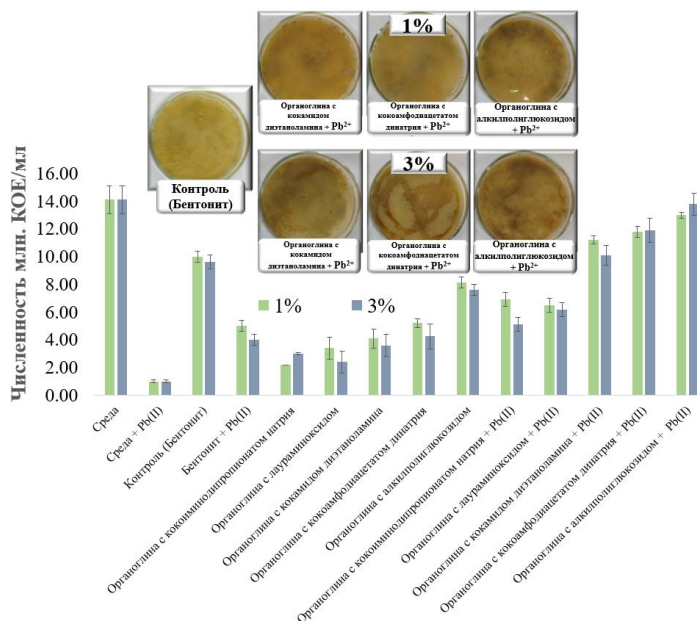


Рисунок 5 – Внешний вид колоний микроорганизмов и число КОЕ/мл при различных вариантах эксперимента (1, 3 % бентонита / органоглин / продуктов их взаимодействия с Pb^{2+})

микроорганизмов при культивировании в течение 58 часов при 30°C на жидкой среде ГРМ прирост биомассы, в целом, коррелирует с данными по численности КОЕ: максимальные значения соответствуют варианту с использованием продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} – прирост относительно контроля (чистый бентонит) $164 \pm 4 \%$ (8 ч культивирования), $170 \pm 5 \%$ (58 ч культивирования) (1%), $133 \pm 3 \%$ (8 ч культивирования), $260 \pm 3 \%$ (58 ч культивирования) (3%).

Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с $Pb(II)$ на сельскохозяйственные растения in vitro.

Для изучения токсического действия синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с катионом свинца проводили фитотестирование с использованием в качестве тест-объектов кресс-салата (*Lepidium sativum* L.) и редиса (*Raphanus sativus* L.). Органоглины в количестве 10 г помещали в чашки Петри, затем проводили высев кресс-салата или редиса по 20 семян на чашку. Растения выращивали в течение недели при температуре 25°C, влажности на уровне 60% и освещении фотолампой (цикл свет-темнота 16/8 ч, ФФП – 35 мкмоль/с, 660 нм, 24 В). Через 3 – 5 суток производили учёт проросших семян для определения энергии прорастания и всхожести. По истечению 7 суток с момента посева измеряли длину корней, стеблей и биомассу проростков.

Установлено, что статистически значимое (b) (по t-критерию Стьюдента) снижение энергии прорастания и всхожести кресс-салата по сравнению с контролем не обнаружено ни у одного образца органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} : энергия прорастания увеличивалась на $3 \pm 1 \%$ – $10 \pm 2 \%$, всхожесть – на $3 \pm 1 \%$ – $10 \pm 2 \%$ относительно контроля (не статистически значимое снижение всхожести: для органоглины с лаураминоксидом и продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия – на $4 \pm 1 \%$). Следует отметить, что энергия

прорастания снижается в варианте внесения свинца и бентонита. В случае редиса статистически значимое снижение энергии прорастания наблюдалось только у продукта взаимодействия органоглины с кокамидом диэтанолamina с Pb^{2+} : энергия прорастания семян, в сравнении с контролем (бентонит), уменьшалась на $10 \pm 2 \%$; уменьшение всхожести – у органоглины с кокоиминодипропионатом натрия – на $11 \pm 2 \%$ и продуктом ее взаимодействия с Pb^{2+} – на $17 \pm 3 \%$ и продуктом взаимодействия органоглины с лаураминооксидом и Pb^{2+} – на $11 \pm 2 \%$. Остальные варианты органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} незначительно влияли (в пределах допустимых погрешностей) на изменение посевных качеств редиса (рисунок 6).

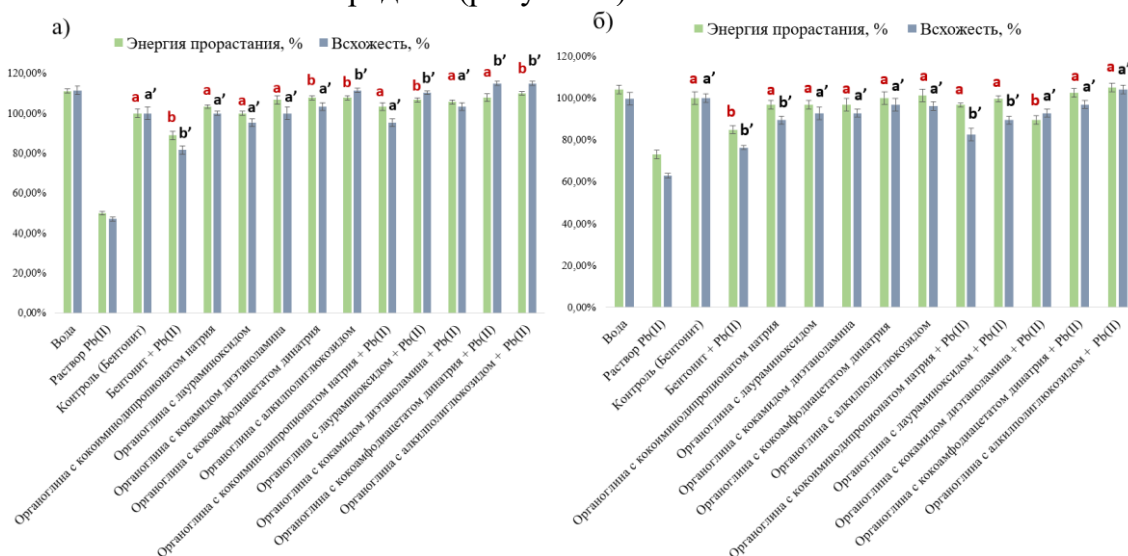


Рисунок 6 – Влияние органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на посевные качества семян

а) кресс-салата; б) редиса относительно контроля (чистый бентонит). Варианты, не имеющие значимых различий от контроля – **a, a'**, имеющие значимые различия – **b, b'**

Изучение морфометрических характеристик тест-объектов показало различное влияние анализируемых сорбентов: для кресс-салата длина корня изменялась от $1,2 \pm 0,1$ см до $10,6 \pm 0,5$ см в зависимости от варианта эксперимента; от $12,6 \pm 0,2$ см до $8,7 \pm 0,2$ см для редиса. Длина гипокотыля кресс-салата изменялась от $2,89 \pm 0,06$ см до $5,98 \pm 0,05$ см, для редиса: от $2,4 \pm 0,2$ см до $3,5 \pm 0,1$ см (рисунок 7).

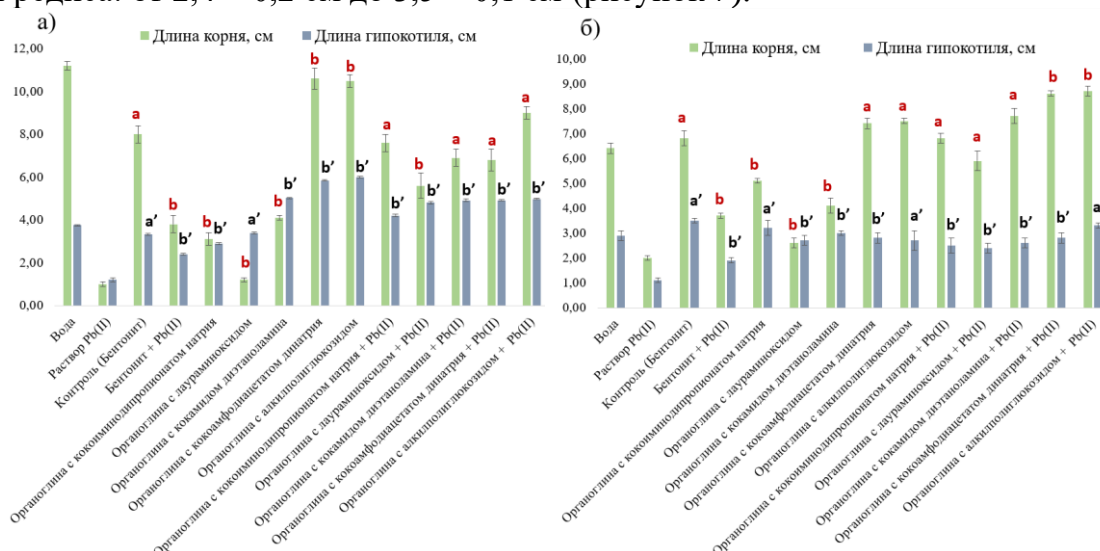


Рисунок 7 – Влияние органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на морфометрические характеристики семян а) кресс-салата; б) редиса. Варианты, не имеющие значимых различий от контроля – **a, a'**, имеющие значимые различия – **b, b'**

Статистически значимое (b) (по t-критерию Стьюдента) уменьшение длины корня кресс-салата по сравнению с контролем наблюдалось для органоглины с кокоиминодипропионатом натрия: на 61 % ниже относительно контроля, органоглины с лаураминооксидом – на 85%, органоглины с кокамидом диэтаноламина – на 49 % и продукта взаимодействия органоглины с лаураминооксидом и Pb^{2+} – на 30 %; статистически значимое увеличение длины корня характерно для органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия – на 33 %, органоглины с алкилполиглюкозидом – на 31 % относительно контроля. Уменьшение длины гипокотилия кресс-салата наблюдалось только в случае органоглины с кокоиминодипропионатом натрия: на 12,5 % ниже контроля. Остальные варианты адсорбентов увеличивали длину гипокотилия на 26 – 79 % относительно исходного бентонита.

В случае редиса статистически значимое уменьшение длины корня по сравнению с контролем наблюдалось для органоглины с кокоиминодипропионатом натрия: на 25%, органоглины с лаураминооксидом – на 62%, органоглины с кокамидом диэтаноламина – на 25%. Статистически значимое увеличение длины корня характерно для продукта взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия с Pb^{2+} , органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} – на 27 % выше относительно контроля. Уменьшение длины гипокотилия редиса наблюдалось у органоглины с лаураминооксидом – на 23 %, органоглины с кокамидом диэтаноламина – на 14 %, органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия – на 20 %, а также продуктов взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия – на 29 % ниже чистого бентонита, органоглины с лаураминооксидом – на 31 %, органоглины с кокамидом диэтаноламина – на 26% и органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и Pb^{2+} – на 20 % ниже контроля.

Анализ биомассы проростков, измеренной на 7е сутки выращивания, показал схожую тенденцию влияния внесенных сорбентов, что и анализ морфометрических характеристик.

Оценка токсического действия органоглин и их комплексов с тяжелыми металлами с помощью биотеста "Эколюм". Для каждой органоглины были последовательно проведены измерения на токсичность водных вытяжек (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10)) из трех пар образцов («контрольный / экспериментальный») биосенсором тест-системы «Эколюм». Токсичность образца оценивали по относительной разнице в интенсивности биолюминесценции контрольного и экспериментального образцов и расчету индекса токсичности (Т) по формуле:

$$T = \frac{I_k - I_0}{I_k} \cdot 100\%$$

где I_k – интенсивность люминесценции контрольного образца бактерий, I_0 — интенсивность люминесценции бактерий после добавления водной вытяжки исследуемого образца. При превышении индекса токсичности более 20% образец считают токсичным, при превышении 50% – высокотоксичным. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты анализа образцов, полученных биосенсорным методом

Образец	T, %
Бентонит (контроль)	0
Бентонит + Pb^{2+}	18±1
Раствор Pb^{2+}	51±2
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	24±1
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	12±2
Органоглина с лаураминооксидом	29±1

Органоглина с кокамидом диэтаноламина	16±2
Органоглина с алкилполиглюкозидом	13±1
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия + Pb ²⁺	0
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия + Pb ²⁺	0
Органоглина с лаураминооксидом + Pb ²⁺	0
Органоглина с кокамид диэтаноламином + Pb ²⁺	0
Органоглина с алкилполиглюкозидом + Pb ²⁺	0

**Красным цветом выделены органоглины, обладающие токсичностью*

Данным методом установлено, что токсичными являются следующие органоглины: органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) и органоглина с лаураминооксидом (НПАВ). Невысокое повышение индекса токсичности наблюдается у органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ), органоглины с кокамидом диэтаноламина (НПАВ), органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ). Исходный бентонит и продукты взаимодействия органоглин с катионом Pb²⁺ не токсичны по отношению к люминесцентным бактериям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе бентонита и органических модификаторов, в качестве которых выступали амфотерные и неионогенные ПАВ, были синтезированы органоглины. Подобрана оптимальная по балансу реагентов и временным затратам методика синтеза органоглин, в результате которой минералы сохраняют свою исходную структуру.

2. Свойства исходного филлосиликата и разработанных органоглин охарактеризованы современными физико-химическими методами анализа: методом элементного анализа, рентгеновской дифрактометрии, ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции. По данным ИК-спектроскопии установлено, что при модификации амфотерными и неионогенными ПАВ не происходит замещения уже имеющихся полос поглощения, а наблюдается изменение их интенсивности: снижение поглощения в длинноволновой области гидроксильных за счет распределения молекул ПАВ в межслоевом пространстве бентонита и вытеснением находящейся там воды. Кроме того, появляются новые характерные полосы поглощений различных аминзамещенных групп, карбоксилатов и карбонильных.

3. Сорбционные свойства исходной формы бентонита и синтезированных органоглин изучены различными сорбционными моделями (Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ). Установлено, что максимальные значения коэффициентов корреляции для органоглин на основе амфотерных ПАВ получены при описании процесса сорбции моделью Ленгмюра (0,99) и моделью Фрейндлиха (0,99), для органоглин на основе неионогенных ПАВ – моделью Ленгмюра (0,98 – 0,99), моделью Фрейндлиха (0,98 – 0,99) и моделью БЭТ (0,99).

4. Установлено, что максимальное значение предельной адсорбции катионов свинца наблюдалось у органоглины с алкилполиглюкозидом – $1,21 \pm 0,05$ ммоль/г (по уравнению Ленгмюра). Константа Ленгмюра, характеризующая прочность связи катионов свинца с органоминеральным комплексом изменяется в ряду: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина (неионогенным ПАВ) < органоглина с лаураминооксидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (амфотерным ПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (амфотерным ПАВ). Максимальное значение K_L для органоглины с кокоиминодипропионатом натрия составляет $3,36 \pm 0,01$ л/ммоль.

5. По уравнению Фрейндлиха определена величина параметра $1/n$, которая для анализируемых сорбентов варьирует в диапазоне от $0,335 \pm 0,003$ до $0,448 \pm 0,005$, что указывает на увеличение неоднородности сорбционного слоя. K_f , являющаяся мерой поглотительной способности сорбента, изменяется в ряду: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия < органоглина с алкилполиглюкозидом.

6. По величине максимальной адсорбции (A_∞), согласно уравнению БЭТ, исследуемые сорбенты расположены в ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминооксидом < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с алкилполиглюкозидом < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия.

7. По параметрам уравнения БЭТ рассчитана энергия Гиббса, имеющая отрицательные значения для всех анализируемых образцов, показывающая самопроизвольность протекания процесса адсорбции в прямом направлении. Отрицательные значения дзета-потенциала синтезированных органоглин увеличиваются по модулю по сравнению с исходным бентонитом (-49 ± 2 до -73 ± 1 мВ) и находятся в связи со значениями предельной адсорбции, что свидетельствует о росте стабильности суспензий и увеличении возможности электростатического взаимодействия органоглин с положительно заряженными катионами свинца. На основе значения дзета-потенциала, структурных формул, использованных для синтеза органоглин ПАВ и литературных данных сделаны предположения о возможных механизмах увеличения максимальной адсорбции свинца органоглинами на основе амфотерных и неионогенных сурфактанов.

8. Проведена оценка токсического действия разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия со свинцом на автохтонные почвенные микроорганизмы серой лесной почвы. Установлено, что при 1 % и 3 % содержании органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} минимальной токсичностью обладают органоглины на основе алкилполиглюкозида (НПАВ) и кокоамфодиацетата динатрия (ЦПАВ).

9. Проведенная оценка фитотоксичности разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия со свинцом на сельскохозяйственные растения – кресс-салат (*Lepidium sativum*) и редис (*Raphanus sativus* L.), показала, что наиболее чувствительными параметрами при фитотестировании являются длина корня и биомасса растения. Наименьшей токсичностью обладают, аналогично экспериментам с почвенными бактериями, органоглины на основе алкилполиглюкозида (НПАВ) и кокоамфодиацетата динатрия (ЦПАВ). Нагрузка нитратом свинца изученных органоглин несколько снижала их токсичность и даже в некоторых случаях обладала стимулирующим эффектом.

10. Биосенсорным методом бактериальной тест-системы “Эколюм” установлено, что проявление токсичности характерно для органоглины с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) и органоглины с лаураминооксидом (НПАВ) ($T > 20$ %). Невысокое повышение индекса токсичности наблюдается у органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ), органоглины с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) и органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ) (T от 12 до 16 %). Продукты взаимодействия органоглин с катионом Pb^{2+} не токсичны по отношению к люминесцентным бактериям.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу данных международных индексов научного цитирования Scopus

1. **Gertsen M.**, Perelomov L., Kharkova A., Burachevskaya M., Hemalatha S., Atroshchenko Y. Removal of lead cations by novel organoclays derived from bentonite and amphoteric and nonionic surfactants // *Toxics*. – 2024. – V. 12, № 10. – 713. (Q1).
2. Perelomov L., **Gertsen M.**, Burachevskaya M., Hemalatha S., Vijayalakshmi A., Perelomova I., Atroshchenko Y. Organoclays Based on Bentonite and Various Types of Surfactants as Heavy Metal Remedants // *Sustainability*. – 2024. – V. 16, № 11. – 4804. (Q1).
3. Dudnikova T., Burachevskaya M., Minkina T., Mandzhieva S., Zamulina I., Perelomov L., **Gertsen M.** Sorption Properties of Bentonite-Based Organoclays with Amphoteric and Nonionic Surfactants in Relation to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons // *Minerals*. – 2024. – V. 14, № 11. – 1132. (Q2).
4. Kharkova A.S., Medvedeva A.S., Kuznetsova L.S., **Gertsen M.M.**, Kolesov V.V., Arlyapov V.A., Reshetilov A.N. A “2-in-1” Bioanalytical System Based on Nanocomposite Conductive Polymers for Early Detection of Surface Water Pollution // *Polymers*. – 2024. – V. 16, № 10. – 1431. (Q1).

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий ВАК

5. Лаврова Т.В., Харьков А.С., **Герцен М.М.** Формирование рецепторной системы на основе микроорганизмов активного ила для оценки БПК // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. – 2024. – № 1. – С. 63–76.

Статьи, опубликованные в журналах, входящих в базу данных RSCI

6. Переломов Л.В., Герцен М.М., Бурачевская М.В., Переломова И.В., Атрощенко Ю.М. Поглощение тяжелых металлов органоглинами на основе бентонита и поверхностно-активных веществ разных типов // *Агрохимия*. – 2025. – № 2. – С. 92-104.

Интеллектуальная собственность:

7. Показатели адсорбции бенз(а)пирена различными органоглинами: свидетельство о регистрации базы данных RU 2024624375, 14.10.2024. Заявка от 25.09.2024 / Атрощенко Ю.М., Барахов А.В., Бурачевская М.В., **Герцен М.М.**, Дудникова Т.С., Козьменко С.В., Меженков А.А., Минкина Т.М., Переломов Л.В.; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО "Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого"
8. Показатели адсорбции нафталина различными органоглинами: свидетельство о регистрации базы данных RU 2024624376, 14.10.2024. Заявка от 26.09.2024 / Атрощенко Ю.М., Барахов А.В., Бурачевская М.В., **Герцен М.М.**, Дудникова Т.С., Козьменко С.В., Меженков А.А., Минкина Т.М., Переломов Л.В.; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО "Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого"

Сорбционная способность органоглин на основе бентонита и ПАВ разных типов по отношению к тяжелым металлам

На основе бентонита и органических модификаторов (амфотерных и неионогенных ПАВ), были синтезированы органоглины – эффективные сорбенты тяжелых металлов. Свойства органоглин изучены современными физико-химическими методами: методом элементного анализа, рентгеновской дифрактометрией, ИК-Фурье спектроскопией, лазерной дифракцией. Сорбционные свойства исходной формы бентонита и синтезированных органоглин изучены экспериментально. Полученные данные аппроксимированы различными сорбционными моделями (Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ). Установлено, что максимальное значение предельной адсорбции катионов свинца наблюдалось у органоглины с алкилполиглюкозидом – $1,21 \pm 0,05$ ммоль/г (по уравнению Ленгмюра) и органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (по уравнению БЭТ) – $0,622 \pm 0,003$ ммоль/г. Сделаны предположения о возможных механизмах адсорбции катионов свинца разработанными сорбентами: ионный обмен (для органоглин на основе амфотерных ПАВ), комплексообразование, осаждение, физическая адсорбция (для органоглин на основе амфотерных и неионогенных ПАВ).

Проведенная оценка токсического действия разработанных органоглин и продуктов их взаимодействия со свинцом на различные тест-объекты (автохтонные почвенные микроорганизмы, кресс-салат, редис, люминесцентные бактерии) позволила установить, что на основании микробиологического и фитотоксического метода минимальной токсичностью по отношению к тест-объектам обладают органоглины с алкилполиглюкозидом и кокоамфодиацетатом динатрия. По изменению люминесценции бактерий тест-системы “Эколюм” установлено, что токсичными являются органоглина с кокоиминодипропионатом натрия и органоглина с лаураминоксидом.

Gertsen Maria Mikhailovna

Sorption capacity of organoclays based on bentonite and different types of surfactants in the relation to heavy metals

Based on bentonite and organic modifiers (amphoteric and nonionic surfactants), effective sorbents of heavy metals - organoclays were synthesized. Their properties have been investigated using modern physicochemical techniques, such as elemental analysis, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and laser diffraction.

The sorption characteristics of both initial bentonite and synthesized organoclays have been experimentally studied. Data obtained have been fitted to various sorption models, including Langmuir, Freundlich, and BET. It has been found that the maximum adsorption capacity for lead ions is observed in organoclay with alkyl polyglucoside (1.21 ± 0.05 mmol/g according to Langmuir) and in organoclay with disodium cocoamphodiacetate (0.622 ± 0.003 mmol/g as determined by BET). Assumptions were made about the possible mechanisms of lead cation adsorption by the developed sorbents, including ion exchange (for organoclays based on amphoteric surfactants), complexation, precipitation, and physical adsorption (for both amphoteric and non-ionic surfactant-based organoclays). The conducted assessment of the toxic effect of the developed organoclays and products of their interaction with lead on various test objects (autochthonous soil microorganisms, watercress, radish, luminescent bacteria) allowed us to establish that, based on the microbiological and phytotoxic method, organoclays with alkyl polyglucoside and disodium cocoamphodiacetate have minimal toxicity with respect to test objects. Based on the change in the luminescence of bacteria of the “Ecolum” test system, it was established that organoclay with sodium cocoiminodipropionate and organoclay with lauramine oxide are toxic.