

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тульский государственный педагогический
университет им. Л.Н. Толстого»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат биологических наук, доцент
Переломов Леонид Викторович

Тула – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	6
ВВЕДЕНИЕ	7
1.1 Негативное воздействие тяжелых металлов на объекты окружающей среды и здоровье человека	14
1.2 Современные технологии ремедиации экосистем, загрязненных тяжелыми металлами	16
1.2.1 Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод	17
1.2.1.1 Мембранная фильтрация.....	17
1.2.1.2 Фотокаталитические технологии.....	20
1.2.1.3 Электрохимическая очистка	21
1.2.1.4 Химическая очистка	23
1.2.1.5 Физико-химическая очистка	24
1.2.2 Ремедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами	27
1.3 Строение и химический состав глинистых минералов	31
1.3.1 Строение слоистых силикатов.....	31
1.3.2 Характеристики слоистых силикатов	33
1.3.3 Классификация слоистых силикатов. Минералы с расширяющейся структурной ячейкой.	36
1.4 Основные механизмы взаимодействия тяжелых металлов с глинистыми минералами.....	38
1.5 Химическая модификация глинистых минералов, синтез органоглин ..	39
1.6 Модификация глинистых минералов поверхностно-активными веществами	41
1.6.1 Классификация поверхностно-активных веществ и их использование для синтеза органоглин	42

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО МИНЕРАЛА И СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНОГЛИН	45
2.1 Объекты исследования.....	45
2.1. Синтез органоглин	46
2.2 Определение физико-химических характеристик исходных и модифицированных глинистых минералов	48
2.2.1 Рентгеноструктурный анализ исходного бентонита	48
2.2.2 ИК-Фурье спектроскопия исходного бентонита и синтезированных органоглин.....	48
2.2.3 Определение рН солевой вытяжки исходного бентонита и синтезированных органоглин.....	49
2.2.4 Определение дзета-потенциала электрокинетическим методом	49
2.2.5 Определение размера частиц исходного бентонита и синтезированных органоглин методом лазерной дифракции	50
2.2.6 Определение элементного анализа исходного бентонита и синтезированных органоглин.....	50
2.3 Изучение сорбционных свойств исходного бентонита и синтезированных органоглин по отношению к катионам свинца.....	50
2.4 Определение токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами Pb^{2+} по отношению к различным тест-объектам	51
2.4.1 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами Pb^{2+} на автохтонные почвенные микроорганизмы <i>in vitro</i>	52
2.4.2 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионом Pb^{2+} на сельскохозяйственные растения	55

2.4.3 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионом Pb^{2+} с помощью биотеста "Эколюм"	57
2.5 Физико-химические характеристики исходного минерала и синтезированных органоглин	57
2.5.1 Рентгеноструктурный анализ	57
2.5.2 ИК-спектроскопия	58
2.5.3 Кислотно-основные свойства исходного бентонита и синтезированных органоглин	60
2.5.4 Дзета-потенциал исходного бентонита и синтезированных органоглин..	61
2.5.5 Размер частиц исходного бентонита и синтезированных органоглин	62
2.5.6 Элементный состав исходного бентонита и синтезированных органоглин	63
ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИСХОДНОГО БЕНТОНИТА И ОРГАНОГЛИН С УЧАСТИЕМ СУРФАКТАНТОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ СВИНЦА	64
3.1 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе катионных ПАВ.....	64
3.2 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе анионных ПАВ	65
3.3 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе амфотерных ПАВ	68
3.4 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе неионогенных ПАВ	77
3.5 Возможные механизмы сорбции катионов свинца на синтезированных органоглинах	85

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНОГЛИН И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА РАЗЛИЧНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ ... 90

4.1 Токсическое действие синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на автохтонные почвенные микроорганизмы *in vitro*

91

4.1.1 Токсичность синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на основе колониеобразующего теста 92

4.1.2 Оценка влияния синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на биомассу микроорганизмов 95

4.4 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с $Pb(II)$ на сельскохозяйственные растения 99

4.3 Определение интегральной токсичности органоглин и продуктов их взаимодействия с $Pb(II)$ биосенсорным методом 108

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 111

Список сокращений

ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия

ПАВ – поверхностно-активные вещества

АПАВ – анионные поверхностно-активные вещества

ДДС – додецилсульфат натрия

ИК – инфракрасная спектроскопия

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

КПАВ – катионные поверхностно-активные вещества

ММТ – монтмориillonит

НПАВ – неионогенные поверхностно-активные вещества

ПДК – предельно-допустимые концентрации

ТМ – тяжелые металлы

УФ – ультрафиолетовый

ЦПАВ – цвиттер-ионные (амфотерные) поверхностно-активные вещества

ЧАС – четвертичные аммонийные соли

ЕКО – емкость катионного обмена

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Загрязнение объектов биосферы тяжелыми металлами (ТМ) 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 по 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 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*). Различные физические и химические способы модификации глин могут значительно улучшить их сорбционные свойства и расширить 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;*

Наседкин В.В. и др., 2012; Jiménez-Castañeda M. and Medina D., 2017; Perelomov L.V. et al., 2024). Органические вещества модифицируют поверхность глинистых минералов, образуя с ними новые группы соединений за счет водородных связей или Ван-дер-Ваальсовых сил (*Parmar S. P. et al., 2022*). В настоящее время мало информации о количественных показателях и механизмах реакций катионов тяжелых металлов с органо-минеральными системами.

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 (АПАВ), 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 получения и синтезировать с их использованием 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, микроорганизмы биосенсора и сельскохозяйственные растения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Эффективными модификаторами, повышающими сорбционные свойства бентонита, 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 лаураминоксидом (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 (0,99), для органоглин на основе неионогенных ПАВ – моделью Ленгмюра (0,98 – 0,99) и моделью 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 метода 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 у органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ), органоглины с кокамидом диэтаноламина (НПАВ) и органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ).

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 применима модель Ленгмюра и Фрейндлиха; для органоглин на основе неионогенных ПАВ – модель 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 очистки загрязненных вод при соблюдении требования к отсутствию 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 получить органоглины с заданными сорбционными свойствами.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов исследований обеспечивается значительным объемом экспериментального

материала, 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), XIII Международной биогеохимической школе-конференции «Эволюция биосферы, биогеохимические циклы и биогеохимические технологии: связь фундаментальных и прикладных исследований» (Пушино, 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 и их интерпретации.

Публикации. По итогам исследований были опубликованы 32 научные работы, включая 7 статей в журналах, входящих в базы данных международных индексов научного цитирования Scopus и Web of Science, 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК.

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, заключенным с Минпросвещения России).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Негативное воздействие тяжелых металлов на объекты окружающей среды и здоровье человека

Активное использование тяжелых металлов в промышленности, быту, сельском хозяйстве, медицине и других областях привели к их широкому распространению в окружающей среде, что вызывает серьезные опасения относительно их воздействия на состояние экосистем и здоровье человека. В отличие от органических загрязнителей, соединения тяжелых металлов могут сохраняться в объектах окружающей среды длительное время, не подвержены биологическому или химическому разложению, а претерпевают только трансформацию соединений. Основным аккумулятором ТМ в окружающей среде является почвенный покров, обладающий, благодаря наличию в своем составе органического вещества и различных вторичных минералов, значительной емкостью поглощения по отношению к соединениям металлов. Многочисленные исследования свидетельствуют о значительном накоплении тяжелых металлов в почве и связанных с этим рисках для плодородия и качества почвы, активности микроорганизмов и ферментов [38, 131, 136, 203]. Паттнаик и Эквинуддин [154] показали, что активность почвенных ферментов уменьшается при высоком содержании Ni, Cu, Cr, Co, Mn и Zn. Снижение активности ферментов происходит в следующем порядке: уреаза > кислая фосфатаза $\geq$ дегидрогеназа > β -глюкозидаза $\geq$ щелочная фосфатаза [154]. На биологическую доступность и подвижность ТМ в почве оказывают влияние такие физико-химические свойства почв как pH, электропроводность, емкость катионного обмена, а также микробиологические и биологические условия [174].

Основным источником тяжелых металлов в поверхностных водах являются сточные воды промышленных предприятий, в меньшей степени - муниципальные сточные воды и дождевые стоки [212]. Изменение химического состава поверхностных вод также зависит от их состава и

естественных биогеохимических процессов [48]. Особенности ландшафта, окружающего водоем или водоток (леса, сельскохозяйственные земли, и застроенные территории) значительно влияют на концентрацию тяжелых металлов в воде [208]. Большинство известных случаев специфических острых отравлений людей тяжелыми металлами (болезнь итай-итай, болезнь Минамата и др.) связаны именно с их содержанием в воде и миграцией по пищевым сетям в организм человека [146].

Длительность нахождения промышленных аэрозолей, содержащих тяжелые металлы, в атмосфере составляет от 1 до 28 (в среднем, около 5) суток [8]. Таким образом, соединения металлов могут распространяться на значительные расстояния. Скорости переноса ТМ между различными компонентами биосферы и их поступление в результате добычи полезных ископаемых приведены в таблице 1.1 [25].

Таблица 1.1 – Скорости переноса ТМ между компонентами биосферы (тонн в год)

Металл	Суша- атмосфера	Океан- атмосфера	Суша - реки	Реки - океан	Разработка месторождений
Mn	622	5	$3,8 \cdot 10^3$	300	$2,5 \cdot 10^4$
Fe	$1,6 \cdot 10^4$	50	$1,6 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^5$
Zn	380	5	300	550	$4 \cdot 10^3$
Cd	5	0,5	0,4	3,7	7,7
Pb	408	5	56	110	$3,3 \cdot 10^4$

Превышение скорости добычи металла над естественным переносом с поверхности суши в реки на порядок свидетельствует о глобальной потенциальной опасности загрязнения суши данным элементом.

Токсичность ТМ для живых организмов зависит от ряда факторов, среди которых – доза, путь попадания в организм, формы соединений, а также возраст, пол, генетика и состояние здоровья людей, подвергшихся воздействию. Многие тяжелые металлы считаются системными токсикантами, которые вызывают множественные повреждения органов даже при низких уровнях воздействия. По данным Международного агентства по изучению рака, ТМ также классифицируются как человеческие канцерогены (известные или вероятные) [187].

В таблице 1.2 отображены основные заболевания, вызываемые воздействием тяжелых металлов на организм.

Таблица 1.2 – Распространенные заболевания, вызываемые тяжелыми металлами (Pb, Hg, Cu, Cd, Cr, Sb и Zn)

Тяжелый металл	Заболевания, вызванные воздействием тяжелых металлов
Pb	Анемия, нефропатия, болезни сердца, заболевания нервной системы [122]
Hg	Болезнь Минамата, гепатопатия, кожные заболевания, заболевания органов пищеварения и дыхания [79]
Cu	Гепатоцирроз печени, острый гастроэнтерит [209]
Cd	Почечная недостаточность, заболевания костей и пищеварительной системы [147]
Cr	Диабет, гипертония, почечная недостаточность, респираторные заболевания, опухоли [59]
Sb	Заболевания кожи, болезни сердца, гепатопатии, заболевания нервной системы [92]
Zn	«Литейная лихорадка», желудочно-кишечные расстройства [127]

1.2 Современные технологии ремедиации экосистем, загрязненных

тяжелыми металлами

При загрязнении экосистем тяжелыми металлами изменяются масштабы и структура биогеохимических циклов этих элементов. Методы ремедиации экосистем от загрязнения направлены на восстановление этих циклов, что может достигаться как выведением из экосистем избытка поступивших металлов, так и их прочной иммобилизацией в пределах экосистемы на длительное время.

1.2.1 Удаление ионов тяжелых металлов из сточных вод

Сточные воды металлургической, машиностроительной, химической, горнодобывающей промышленности и ряда других производств часто содержат в своем составе большое количество ионов тяжелых металлов [161]. Прямой сброс промышленных сточных вод в природные водоемы представляет серьезную угрозу для экосистем, в то время как сброс в канализационную систему может ухудшить эффективность последующей биологической и химической обработки сточных вод [87]. Поэтому актуальной задачей является поиск и внедрение эффективных технологий очистки сточных вод, что позволит минимизировать их негативное влияние на окружающую среду [188]. В настоящее время распространены следующие основные технологии очистки сточных вод от тяжелых металлов:

1.2.1.1 Мембранная фильтрация

Мембранная фильтрация – процесс разделения веществ в растворах на полупроницаемых мембранах. Процессы, связанные с мембранной фильтрацией, подразделяются на ультрафильтрацию, обратный и прямой осмос, электродиализ и нанофильтрацию [41].

Ультрафильтрация. Данный метод используется для удаления растворенных и коллоидных частиц. В ходе него поток воды под давлением пропускают через мембранный фильтр. Ввиду разности молекулярных масс растворенного вещества и растворителя, а также разного давления по обе стороны мембраны происходит очистка воды как от неорганических, так и от

органических загрязнителей. Для повышения эффективности удаления разработаны две разновидности этой технологии - мицеллярно-усиленная и полимерно-усиленная ультрафильтрация. Принцип метода мицеллярно-усиленной ультрафильтрации заключается в изменении молекулярного или коллоидного состояния растворенных низкомолекулярных веществ с дальнейшим отделением ассоциированной формы на крупнопористой мембране. Метод полимерно-усиленной ультрафильтрации предполагает использование различных полимерных материалов в структуре мембран для улавливания ионов тяжелых металлов и связывания их в макромолекулярные комплексы, удерживаемые порами мембран. В таблице 1.3 представлена эффективность удаления тяжелых металлов в зависимости от разновидности мембраны, используемой в каждом методе.

Таблица 1.3 – Эффективность удаления тяжелых металлов мембранными технологиями

Тип ультрафильтрации	Мицеллярно-усиленная ультрафильтрация			Полимерно-усиленная ультрафильтрация			
	Cd (0,4 мМ) [98]	Ni (1 мМ) [67]	Zn (0,5 мМ) [117]	Pb (0,02 - 0,03 мМ) [80]	Cd (10 мМ) [75]	Cu (2,5 мМ) [56]	Cr (15 мМ) [46]
Тяжелый металл и его концентрация в растворе							
Мембрана	Полисульфон	Поликарбонат	Регенерированная целлюлоза	Керамика	Полисульфон	Керамика	Полиэфирсульфон

Эффективность удаления	92%	98%	99%	99%	99%	99,5%	99,5%
---------------------------	-----	-----	-----	-----	-----	-------	-------

Несмотря на высокую эффективность удаления тяжелых металлов данными методами, основным недостатком ультрафильтрации является высокая стоимость оборудования и трудность выбора подходящих водорастворимых полимерных макролигандов для полимерно-усиленной ультрафильтрации [168].

Обратный осмос – процесс удаления солей тяжелых металлов под давлением с использованием полупроницаемой мембраны (размер пор – около 0,1 нм), пропускающей только меньшие по размеру частицы. Данной технологией можно извлекать 95–99% неорганических солей тяжелых металлов. Однако основным недостатком систем обратного осмоса является быстрый износ мембран [199]. Известно применение процесса обратного осмоса для удаления ионов Ni^{2+} , Cr^{6+} и Cu^{2+} из сточных вод гальванического производства с эффективностью удаления около 99 % при содержании 0,8 мМ, 0,9 мМ, 0,7 мМ соответственно [149].

Прямой осмос – процесс, основанный на использовании мембраны для балансировки селективности и потока проникающей воды. В данном процессе полупроницаемая мембрана отделяет исходный раствор от раствора с более высокой концентрацией солей, который находится под более высоким осмотическим давлением. Из-за разницы осмотического давления вода переносится из исходного раствора в солевой, тем самым удерживая растворенные загрязняющие вещества на стороне подачи [93]. Система прямого осмоса экологична и не требует использования гидравлического давления. Тем не менее, данная технология имеет ограничения, такие как непрерывная замена солевого раствора и изнашиваемость мембраны [65].

Электродиализ представляет собой процесс мембранного разделения, при котором ионы растворенного вещества перемещаются через мембрану под воздействием электрического поля. Градиент электрического потенциала

служит движущей силой данного процесса. Под влиянием электрического поля катионы направляются к отрицательно заряженному электроду (катоде), а анионы – к положительно заряженному электроду (аноду). При этом электрическое поле не затрагивает незаряженные молекулы. При применении неселективных мембран, проницаемых для ионов, возможно разделение растворов электролитов.

Электродиализ может быть использован для удаления ионов Ni^{2+} , Pb^{2+} , K^{+} с эффективностью 97-100% при их концентрации в растворе 5 мМ с помощью гетерогенной катионообменной мембраны (состоящей из гидрогеля на основе 2-акриламида-2-метилпропансульфоновой кислоты и ПВХ) [143]. Электродиализ обеспечивает высокую степень очистки воды при отсутствии токсичных химических реагентов, позволяет работать в широком диапазоне pH. Недостатком является быстрое загрязнение и изнашивание мембран и их высокая стоимость.

Наночелчтрация. Данная технология используется для концентрирования компонентов с молекулярной массой > 1000 Да и удаления растворенных веществ размером $0,0005 - 0,007$ мкм и молекулярной массой < 200 Да [199]. Таким образом, рабочий диапазон наночелчтрации находится между процессами ультрачелчтрации и обратного осмоса [81]. Мембраны данной системы состоят из многослойной тонкой пленки отрицательно заряженных полимерных композитов. Известно применение наночелчтрационных мембран, содержащих $\text{CeO}_2/\text{Ce}_7\text{O}_{12}$ и полиэтилечсульфон, синтезированных путем инверсии фаз и использованных для извлечения ионов Fe^{3+} (1,8 мМ), Al^{3+} (3,7 мМ), Co^{2+} (1,7 мМ), Cd^{2+} (8,9 мМ) и Cu^{2+} (1,6 мМ) с эффективностью до 98% [100].

1.2.1.2 Фоточелчтраческие технологии

Фоточелчтрализ является несложным по аппаратурному оформлению процессом очистки сточных вод от тяжелых металлов, основанном на применении УФ-облучения и полупроводников (TiO_2) [45]. В этом процессе выполняется последовательно: фотогенерация носителей заряда, разделение

носителей заряда, диффузия к поверхности фотокатализатора и восстановление металла на поверхности фотокатализатора [141]. Сточные воды можно очищать с использованием наружного двойного солнечного фотокаталитического процесса с применением плоского пластинчатого коллектора для удаления до 93,5% Cu^{2+} (0,5 мМ), 99,6% – Fe^{3+} (0,5 мМ) и до 99,4% – Zn^{2+} (0,5 мМ) [148]. При облучении видимым светом синтезированный наностержень TiO_2 , легированный родием/сурьмой, использовался для удаления Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и органических загрязнителей из сточных вод с эффективностью до 70% [72]. Изготовленный бионаноккомпозит на основе серебра использовался в процессе фотокаталитического окисления для удаления до 97% Cu^{2+} (концентрация в растворе - 0,39 мМ), 88% – Pb^{2+} (0,12 мМ), 89% – Cd^{2+} (0,22 мМ) [111]. Несмотря на то, что данная технология демонстрирует высокую степень удаления тяжелых металлов, основными причинами ее недостаточной распространенности являются низкая пропускная способность, сильная зависимость от pH и недостаточная эффективность в присутствии катионов разных металлов [63].

1.2.1.3 Электрохимическая очистка

Наиболее часто используемыми электрохимическими технологиями очистки сточных вод от тяжелых металлов являются электроосаждение, электрокоагуляция, электрофлотация и электроокисление.

Метод *электроосаждения* эффективно удаляет ионы тяжелых металлов в значительных концентрациях из сточных вод. В процессе осаждения металлические ионы осаждаются в виде Me^0 на катодах, что создает возможность их дальнейшего применения. Шлам, требующий дальнейшей переработки, при данной технологии не образуется. При использовании стальных катодов и плотности электрического тока 1,7 А/м², авторы [113] достигли относительно высокой степени очистки от Cr^{6+} – более 80 % (4 – 70 мМ). Недостатком технологии является высокая чувствительность к сторонним компонентам сточных вод [161].

В методе *электрокоагуляции*, в основном, используются нетоксичные стальные (железные) или алюминиевые электроды [137]. При электролизе происходит электролитическое растворение анода, при котором в очищаемую воду с анода переходят катионы, превращающиеся в гидроксиды или соли, обладающие коагулирующей способностью. Образованные коагулянты реагируют с анионами солей тяжелых металлов, присутствующими в сточных водах. Необходимость частой замены анода из-за его растворения является недостатком данной технологии.

Коагулянты образуются *in situ* за счет анодного окисления, что считается еще одним преимуществом методов электрокоагуляции по сравнению с другими технологиями. Установлено, что более высокая эффективность удаления и более низкое потребление энергии достигаются при использовании переменного, а не постоянного, тока. Кроме того, повышение температуры, напряжения и pH сокращает продолжительность очистки.

В процессе *электрофлотации* ионы металлов прикрепляются к пузырькам H_2 или O_2 , которые образовались на электродах флотационной ячейки, и, затем, всплывают на поверхность [176]. Зарождение пузырьков происходит на поверхности электродов из сильно пересыщенных растворов [24]. Они удаляются с электрода силами плавучести или при смещении слоя жидкости. При электрофлотации размер пузырьков зависит от природы материала электрода и его активности. Кроме того, на размер пузырьков влияет pH раствора – в нейтральной или щелочной средах образуются более мелкие пузырьки водорода, по сравнению с кислой средой. В отличие от водорода, пузырьки кислорода достигают минимального размера в кислой среде, увеличиваясь в диаметре по мере увеличения pH. Необходимость непрерывного контроля pH среды является недостатком данного метода. Белкасем и др. [49] установили, что удаление ионов железа (8,9 мМ), никеля (8,4 мМ), меди (7,8 мМ), цинка (7,7 мМ), свинца (2,4 мМ) и кадмия (4,5 мМ) с помощью алюминиевых электродов может достигать 99% [71].

Электроокисление для очистки сточных вод от тяжелых металлов заключается в приложении внешнего источника энергии к электрохимической ячейке, содержащей одну или несколько пар электродов. На катоде протекает реакция восстановления, а на аноде – окисления. Электроокисление может устранить загрязнения тяжелыми металлами на границе раздела анод/водный раствор (прямое окисление) и через анодно-генерируемые промежуточные продукты, например, активные формы кислорода, такие как гидроксильные радикалы и активные формы хлора (непрямое окисление) из сточных вод. Эффективность непрямого окисления хлором зависит от концентрации NaCl и не зависит от силы тока [81]. В качестве анодов широко используются Pt, Au, Mn, алмаз, легированный бором, оксиды металлов (SnO_2 , PbO_2 , Ti/TiO_2 , IrO_2 , Sb_2O_5 , RuO_2) [110]. Из-за высокой стоимости анодных материалов данный метод необходимо интегрировать в другие современные технологии очистки сточных вод.

1.2.1.4 Химическая очистка

Реагентное осаждение широко используется в промышленности и считается одним из наиболее эффективных методов очистки сточных вод. Данный процесс представляет собой удаление тяжелых металлов под действием химических реагентов: NaOH, Na_2CO_3 , Ca(OH)_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и т.д. [115]. В данном методе ионы тяжелых металлов переводятся, как правило, в гидроксидные соединения путем повышения pH усредненных стоков до pH их гидратообразования с последующим осаждением и дальнейшей фильтрацией.

Одним из наиболее перспективных реагентов для очистки стоков с концентрацией тяжелых металлов более 1000 мг/л является известь или нерастворимые гидроксиды (Mg(OH)_2 , Fe(OH)_3) [193]. При их использовании эффективность удаления ионов Zn^{2+} (концентрация в растворе 6,9 мМ), Cd^{2+} (1,3 мМ), Mn^{2+} (19,7 мМ), Cu^{2+} (0,25 мМ) достигала 96 – 99 % при pH 9,5 – 11 [152]). Удаление катионов Cu^{2+} (концентрация 0,13 мМ), Zn^{2+} (0,18 мМ), Mn^{2+} (0,6 мМ), Fe^{3+} (7,2 мМ) и Al^{3+} (4 мМ) из сточных вод с помощью последовательного осаждения с NaOH достигало 97 – 99% [126]. Основные

недостатки: высокий расход реагентов, невозможность повторного использования очищенной воды и низкая экологическая эффективность [135].

1.2.1.5 Физико-химическая очистка

Метод очистки сточных вод при помощи *ионного обмена* основан на замещении одних ионов (токсичных), связанных с функциональными группами ионообменного материала, на другие (нетоксичные). При этом происходит извлечение из воды токсичных ионов тяжелых металлов, переходящих в фазу ионообменного материала, а в водную фазу переходят ионы, не представляющие опасности для экосистемы. Механизм ионного обмена определяется, в основном, электростатическими силами [21]. Материалы твердых ионообменных частиц могут быть как природными (например, неорганические цеолиты), так и синтетическими (органические смолы). Обычно в качестве ионообменных материалов используются цеолиты или глины. Показано удаление самых разнообразных ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}) из сточных вод методом ионного обмена [43, 54, 66, 77]. Эффективность удаления металлов данным методом зачастую зависит от химической селективности ионообменника. Например, полимеры с сульфонатными, амино-, тиоловыми или амидными функциональными группами применяются для очистки воды от ионов кадмия и никеля [60, 124]. Наличие в ионообменнике карбоксильных групп способствует удалению из сточных вод ионов Cd, Ni, Cu и Pb [116, 182]. Ионообменные процессы применимы, в основном, для очистки сточных вод с общим содержанием металлов до 2000 – 3000 мг/л [14].

Процесс *адсорбции* – самопроизвольное увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности адсорбента посредством сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз [3, 28]. Механизм адсорбции определяется физико-химическими свойствами адсорбента и тяжелых металлов, а также условиями процесса (температурой, количеством адсорбента, значением pH и начальной концентрацией ионов металлов).

Преимуществами данный метода являются низкие эксплуатационные расходы и высокая эффективность [210].

Наиболее распространенными адсорбентами тяжелых металлов являются активированный уголь, филлосиликаты, цеолиты, хитозан, гуминовые препараты [76, 85, 134, 157, 162]. В последнее время широко используется биочар, получаемый из различных природных источников, например, древесины или сельскохозяйственных отходов [55]. Метод позволяет достигать степень очистки сточных вод от 95% и более [194].

Нанопористые адсорбенты на основе углерода, особенно активированные угли, углеродные нанотрубки и графен, широко используются в технологиях удаления тяжелых металлов благодаря высокой площади поверхности ($500\text{--}1500\text{ м}^2/\text{г}$) [109]. Однако современные методы модификации поверхности углеродных сорбентов требуют использования высоких температур или давления, а также токсичных химических реагентов.

Известно применение сорбентов на основе хитозана [140]. Хитозан – это природный полимер, содержащий amino- и гидроксогруппы [144], способные связываться с катионами тяжелых металлов. Однако он обладает низкой механической прочностью и низкой стабильностью [191].

В настоящее время для очистки сточных вод все большую популярность приобретает биосорбция – процесс адсорбции веществ из раствора биологическими материалами с использованием физико-химических путей поглощения, таких как электростатические силы и обмен ионов [20]. Биосорбция основана на ионных взаимодействиях между живыми клетками или поверхностью их мертвой биомассы и ионами металлов. Функциональные группы клеточных стенок бактерий, включая карбоксильные, фосфатные, аминные и гидроксильные, отвечают за процесс связывания катионов металлов [195]. Эффективность биосорбции зависит от разнообразия структур клеточной стенки [30]. В таблице 1.4 представлены количественные характеристики биосорбции ТМ различными бактериями.

Таблица 1.4 – Количественные характеристики биосорбции ТМ различными бактериями

Бактериальные биосорбенты	Металл и его концентрация	Эффективность биосорбции (%)
<i>Cellulosimicrobium</i> sp. (KX710177)	Cr (50 – 300 мг/л)	62,28 – 84,62 [52]
<i>Aeribacillus pallidus</i> MRP280	Pb (100 мг/л)	96,78 [165]
<i>Bacillus</i> sp. PZ-1	Pb (50-500 мг/л)	>90 [166]
<i>Arthrobacter viscosus</i>	Pb (100 мг/л)	97 [96]
<i>Arthrobacter</i> sp. 25	Pb (108,79 мг/л)	86,25 [104]
<i>Pseudomonas</i> sp. I3	Pb (0,2 – 2 мг/л)	до 98,96 [119]
<i>Bacillus badius</i> AK	Pb (100 мг/л)	60 [196]
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Cd, Pb (1 – 5 мг/л)	87 (Cd); 98,5 (Pb) [108]
<i>Micrococcus luteus</i> DE2008	Pb (10 мг/г), Cu (3 мг/г)	36,07 (Pb); 25,42 (Cu) [160]
<i>Pseudomonas azotoformans</i> JAW1	Cd, Cu, Pb (100–1000 мг/л.)	98,57 (Cd); 69,76 (Cu); 78,23 (Pb) [61]

При правильном подборе бактериальных штаммов, очистка эффективна в широком диапазоне условий (температуры, pH, солености, наличия различных сопутствующих поллютантов в растворе).

Для удаления тяжелых металлов из сточных вод также широко распространено применение в качестве адсорбентов природных глинистых минералов (слоистых силикатов) [213] и цеолитов (каркасных силикатов [183]. Применение глинистых минералов является эффективным благодаря их высокой удельной поверхности, связанной с малым размером частиц, низкой стоимости и достаточно широкому распространению отложений. Филлосиликаты имеют на своей поверхности разнообразные активные центры, среди которых Ван Ольфен [192] различал следующие:

- 1) кислотные центры Бренстеда или доноры протонов, образованные взаимодействием адсорбированных или межслоевых молекул воды;
- 2) кислотные центры Льюиса или акцепторы электронов, возникающие из-за дегидроксилирования;
- 3) окислительные центры, образующиеся из-за присутствия некоторых катионов в октаэдрических позициях или из-за адсорбированного кислорода на поверхности;
- 4) восстановительные центры, образующиеся из-за присутствия некоторых катионов;
- 5) поверхностные гидроксильные группы, в основном, находящиеся на краях, связанные с Si^{4+} , Al^{3+} или другими октаэдрическими катионами. Краевые гидроксильные группы активны для различных типов взаимодействий.

1.2.2 Ремедиация почв, загрязненных тяжелыми металлами

Описанные методы очистки сточных вод от тяжелых металлов в значительной степени применимы и для очистки почвенных растворов при учете специфики их состава, свойств и нахождения в почвенной системе.

Основные методы ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами, предполагают использование четырех групп методов: физических, химических, физико-химических и биологических (таблица 1.5), которые также могут использоваться в сочетании друг с другом.

Таблица 1.5 – Сравнение различных способов ремедиации почвенных экосистем, загрязненных тяжелыми металлами [29]

Группа методов	Технологии	Преимущества	Недостатки
Физические [74]	Механическое удаление	Простота и доступность	Является только предварительной частью большинства распространенных систем ремедиации почв, т.к. не решает проблему непосредственно очистки удаленной части почвы
	Замена почвы	Требует меньше энергии и практически не приводит к вторичному загрязнению, подходит для небольших, но сильнозагрязненных территорий	Данные методы изменяют свойства почв, требуются площади для захоронения удаляемой почвы и дорогостоящее оборудование
	Витрификация (высокотемпературная обработка)	Эффективный метод удаления легкоподвижных форм тяжелых	Высокая стоимость, изменение биологических и отчасти химических свойств почв,

	загрязненной почвы)	металлов с высокой степенью очистки	неприменимость для почв с высоким содержанием влаги и органических веществ
Химические [53]	Промывка почвы	Высокая скорость ремедиации и степень удаления ТМ	Применяется как предварительный процесс уменьшения объема исходной загрязненной почвы, требует дополнительных методов
	Реагентное растворение (<i>in situ</i>)	Быстрота и эффективность очистки, нетрудоемкий процесс	Присутствие химических реагентов изменяет свойства почвы, при использовании органических агентов вызывает вторичное загрязнение, влияющее на биоразнообразие экосистем
Биологические [39, 58, 163]	Микробиологическая ремедиация	Эффективность даже при низких концентрациях поллютантов, мягкое воздействие на среду обитания	Длительность процесса деконтаминации; риски, связанные с токсичностью метаболитов, превосходящие иногда токсичность исходных

			поллютантов; метод неэффективен в неоднородных и слабопроницаемых почвах, а также в случае нахождения поллютанта в разнообразных формах, особенно, в малоподвижных соединениях
	Фиторемедиация	Мягкое воздействие на среду обитания; не требуется дорогое оборудование (простота применения обеспечивается традиционными агротехническими приемами)	Лимитируется величиной слоя почвы в пределах ризосферы, максимальным количеством металлов, которое может быть поглощено растениями; длительная технология (от нескольких месяцев)
Физико-химические [142, 151, 206]	Электрокинетическая ремедиация	Высокая степень контроля перемещения поллютантов; быстрота и эффективность очистки	Необходима высокая влажность почвы; дорогостоящее оборудование

	Сорбционные технологии	Высокая степень удаления ТМ; простота применения	Часто высокая стоимость сорбентов (особенно синтетического происхождения); возможность десорбции
--	------------------------	--	--

Ремедиация почв, загрязненных ТМ, при помощи адсорбционных технологий заключается в иммобилизации соединений металлов на поверхности адсорбентов, что значительно уменьшает их подвижность и биологическую доступность на определенное время.

Слоистая организация, высокая удельная поверхность, химическая и механическая устойчивость, а также способность ряда минералов к набуханию и наличие реактивных функциональных групп, обуславливающих заряд поверхностей, делают глинистые минералы великолепными адсорбентами. Преимущества глин как адсорбирующих материалов также связаны с их естественным происхождением, широким распространением, низкой токсичностью и простой добычей, что придаёт им экономическую привлекательность.

1.3 Строение и химический состав глинистых минералов

1.3.1 Строение слоистых силикатов

Глинистые минералы являются основным компонентом мелкозернистых осадков и горных пород (глинистых пород, сланцев, аргиллитов, глинистых алевроитов, глинистых илов). Они являются важным компонентом почв, озерных, эстуарных, дельтовых и океанических отложений. Они также присутствуют почти во всех осадочных породах, выходы которых покрывают приблизительно 75% поверхности суши Земли [99].

По своему составу они представляют вторичные водные силикаты, алюмосиликаты и ферросиликаты, главным образом алюминия и магния [4]. Кристаллические структуры глинистых минералов представляют собой комбинации двух типов координационных многогранников – тетраэдров и октаэдров [24].

Тетраэдр представляет собой четырехгранник, в вершинах которого находятся ионы кислорода, а в центре — ионы кремния, которые могут изоморфно замещаться Al или другими ионами. Грани тетраэдра по своей форме близки к равносторонним треугольникам. Сочленяясь через атомы кислорода в общих вершинах, тетраэдры образуют двумерную гексагональную тетраэдрическую сетку. Поверхность тетраэдрической сетки, на которую выходят основания тетраэдров, называется силоксановой. В водной среде при определенных значениях pH находящиеся на поверхности тетраэдрической сетки кислороды могут быть частично протонированы, в этом случае группа Si-OH на поверхности глинистых частиц называется силанольной.

Октаэдр с гранями в форме равносторонних треугольников, в вершинах которого находятся гидроксильные группы и (или) ионы кислорода, а в центре, главным образом, - катионы алюминия (а также магния и других катионов). Октаэдры, сочленяясь в пространстве через 2 общие вершины, т. е. через общие ребра, также дают двумерную структуру — гексагональную октаэдрическую сетку. Группы Al-OH октаэдров, выходящие на поверхность, называются алюминольными [24].

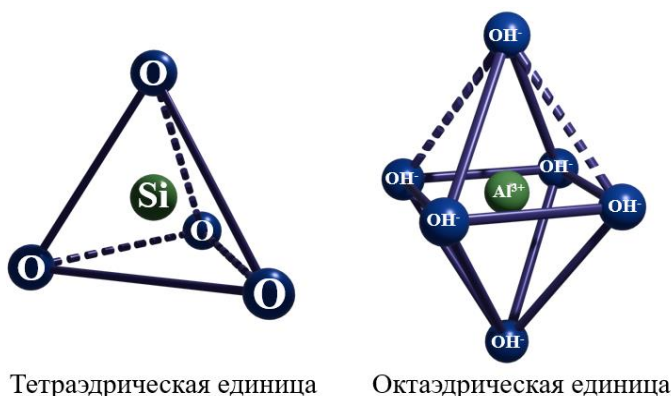


Рисунок 1.1 – Строение тетраэдрической и октаэдрической единицы

Кристаллические решетки глинистых минералов состоят из закономерного сочетания тетраэдрических и октаэдрических сеток, которое называется пакетом, пространства между пакетами называются межпакетными промежутками (межпакетным пространством).

Изоморфное замещение. Различия в составе глинистых минералов часто возникают в результате замещения ионов внутри структуры минерала. При выветривании происходит замещение Si^{4+} , Al^{3+} и Mg^{2+} другими катионами со сравнимыми ионными радиусами в соответствующих тетраэдрических и октаэдрических слоях. Следовательно, в центре тетраэдра происходит замещение Si^{4+} на Al^{3+} без изменения основной структуры минерала. Кроме того, в октаэдре катионы Al^{3+} и Mg^{2+} могут быть замещены такими ионами, как $\text{Fe}^{3+/2+}$ и Zn^{2+} (ионный радиус = 0,074 нм). Данный процесс известен как изоморфное замещение, при котором один структурный катион заменяется другим аналогичного размера, что является основной причиной как отрицательных, так и положительных зарядов в глинистых минералах. Например, замещение одного Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрической единице создает один отрицательный заряд. Замена катиона с более низкой валентностью катионом с более высокой валентностью (Fe^{2+} на Fe^{3+}) приводит к возникновению одного положительного заряда. В большинстве почв суммарный отрицательный заряд после замещения превышает положительный заряд [71].

1.3.2 Характеристики слоистых силикатов

Способность к набуханию. Набухание заключается в разделении слоев до межслоевого расстояния равновесия. Такое свойство набухания связано с гидрофильностью поверхности глин, обусловленной наличием гидратируемых катионов в межслоевых пространствах [110]. Интенсивность набухания зависит, в основном, от заряда кристаллической решетки, а также природы компенсирующих катионов, энергии их гидратации, ионной силы

окружающего раствора и общего количества воды. Таким образом, способность к набуханию не является характеристикой, общей для всех слоистых силикатов. В случае слюд, расположение изоморфных замещений в тетраэдрическом слое, а также сильный дефицит заряда создают прочные связи между компенсирующими ионами и слоями, препятствующими гидратации катионов. В смектитах октаэдрические замещения способствуют набуханию, поскольку сила взаимодействия между слоями и компенсаторными катионами снижается.

Емкость катионного обмена (ЕКО). Емкость катионного обмена соответствует количеству одновалентных катионов, которые могут заместить компенсирующие ионы глинистых минералов. Последние локализуются на внешних поверхностях частиц, а также между отдельными слоями (пакетами) [193]. ЕКО обычно выражается в миллиэквивалентах поглощенного катиона на 100 г прокаленной глины (мэкв/100 г).

Причинами, обуславливающими способность глинистых минералов к катионному обмену, могут являться:

1. плоские дефекты кристаллических структур – нарушение связей на краях алюмокремниевых групп, вызывающее увеличение числа некомпенсированных зарядов, которые уравниваются адсорбированными катионами;
2. точечные и линейные дефекты кристаллов (дислокации). Примером точечного дефекта являются замещения внутри структуры четырехвалентного кремния в тетраэдрических слоях алюминием и трехвалентного алюминия в октаэдрических слоях катионами низшей валентности, обычно магнием, вызывающие появление некомпенсированных отрицательных зарядов в структурной ячейке некоторых глинистых минералов;
3. замещение обменного водорода на поверхности минерала на катионы.

Основной вклад в формирование ионообменной емкости глинистых минералов вносит нарушение связей кристаллической решетки [2].

Удельная площадь поверхности. В безводном состоянии слои глины соединены между собой, но в присутствии воды у некоторых групп минералов они могут раздвигаться (набухать), что делает доступными первоначально соприкасающиеся базальные поверхности. Эти поверхности составляют внутреннюю поверхность минерала. Наружные базальные поверхности и краевые поверхности слоев составляют внешнюю поверхность глины. В таблице 1.6 представлены значения удельной площади поверхности некоторых глинистых минералов.

Таблица 1.6 – Удельная площадь поверхности некоторых слоистых силикатов [169]

Глины	Внутренняя поверхность (м ² /г)	Внешняя поверхность (м ² /г)	Удельная поверхность (м ² /г)
Каолинит	0	10-30	10-30
Иллит	20-55	80 – 120	100 – 175
Смектит	600-700	80	700 – 800
Хлорит	—	100 – 175	100-175

Поверхностный заряд. Поверхностный заряд является фундаментальным свойством глин. Основная причина возникновения поверхностного заряда связана с изоморфными замещениями внутри кристаллической решетки. Формирующийся при этом заряд обычно называют постоянным структурным зарядом (σ_0) [180]. Второй тип заряда, который зависит от pH (обозначается σ_H), обусловлен наличием оксидных или гидроксильных групп силанольных (-SiOH) и/или алюминольных (-AlOH) структур. Поверхностные группы могут нести отрицательные, положительные

или нейтральные заряды. Однако, в целом, поверхность глинистых минералов заряжена отрицательно.

1.3.3 Классификация слоистых силикатов. Минералы с расширяющейся структурной ячейкой.

Глинистые минералы обладают рядом общих свойств: 1) высокая дисперсность; 2) поглонительная или обменная способность по отношению к катионам; 3) содержание химически связанной воды; 4) слоистое строение, сочетающее тетраэдрические и октаэдрические слои в разных количествах.

Основная классификация филлосиликатов определяется соотношением слоев кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров в их элементарных пакетах и силе связи между ними, определяемой слоевым зарядом. Различают следующие группы слоистых силикатов (таблица 1.7) [198].

Таблица 1.7 – Классификация глинистых минералов

Структура минерала	Группа	Подгруппа	Примеры минералов
1 : 1	Каолинит– серпентин	Каолинит	Каолинит, диккит, накрит
		Серпентин	Хризотил, лизардит, амезит
2 : 1	Тальк– пирофиллит Смектит	Тальк	Тальк
		Пирофиллит	Пирофиллит
		Монтмориллонит	Монтмориллонит, бейделлит, нонтронит
	Вермикулит	Сапонит	Сапонит, лапонит, гекторит
		Диоктаэдрический	Диоктаэдрический вермикулит

	Слюда	Триоктаэдрический	Триоктаэдрический вермикулит
		Диоктаэдрический	Мусковит, иллит, глауконит, парагонит
	Хрупкая слюда	Триоктаэдрический	Флогопит, биотит, лепидолит
		Диоктаэдрический	Маргарит
		Триоктаэдрический	Клинтонит, анандит
2 : 1 : 1	Хлорит	Диоктаэдрический	Маргарит
		Триоктаэдрический	Клинохлор, шамозит, нимит
		Ди, триоктаэдрический	Кукцит, сюдоит
Ленточны е силикаты	Пальгорскит – сепиолит	Диоктаэдрический	Непуит
		Пальгорскит	Пальгорскит
		Сепиолит	Сепиолит

Трехслойные минералы. Глинистые минералы группы смектита (монтмориллонит, бентонит, бейделлит, нонтронит, соконит, сапонит) характеризуются слабой ионной связью между пакетами, способствующей их сильной дисперсии и способности к внутрикристаллическому набуханию (расширению структурной ячейки). Монтмориллонитовые минералы этой группы обладают низким зарядом (0,2–0,6 ед. на элементарную ячейку) из-за невысокой степени изоморфного замещения ионов, что приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными пакетами и катионами в межпакетном пространстве. Удельная внешняя поверхность смектитовых глин составляет 40 – 70 м²/г, общая удельная поверхность – 450 – 850 м²/г [18, 22], а пористость – 0,006 – 0,010 см³/г.

Вермикулиты обладают более высоким зарядом по сравнению с минералами группы монтмориллонита. Их способность к набуханию

ограничена, и количество воды в межпакетном пространстве ограничено четырьмя молекулами на элементарную ячейку. Емкость катионного обмена вермикулитов в 1,5 – 2,0 раза больше, чем у монтмориллонитов, и удельная поверхность может достигать 800 м²/г [170]. Вермикулиты обладают высокой селективностью поглощения и способностью к необратимому поглощению крупных, слабо гидратированных катионов в межпакетных пространствах [27].

1.4 Основные механизмы взаимодействия тяжелых металлов с глинистыми минералами

Сродство глинистых минералов к катионам металлов в значительной степени зависит от заряда, радиуса гидратированного иона металла, его поляризуемости и энергии гидратации [204]. Кроме этого, большое влияние на поглощение оказывают стерические помехи и образование комплексных ионов типа MeOH^+ [70]. Исследование кинетики процесса с использованием меченого катиона Zn^{65} показало, что доминирующим механизмом взаимодействия ионов цинка с глинами является катионный обмен [190]. К такому же выводу привели исследования обмена ионов магния и цинка на бентоните и иллите [178]. Исследования [78] также подтвердили, что сорбция тяжелых металлов на Na-монтмориллоните происходила по механизму ионного обмена.

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была установлена структура аквакомплексов металлов на поверхности слоистых силикатов [26]. На поверхности каолинита возможно образование подвижного аквакомплекса меди состава $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Образующиеся прочные соединения меди и других металлов не десорбируются 0,5 М KCl [13]. Отмечена хемосорбция Pb при $\text{pH} > 7$ в результате взаимодействия с группами $-\text{SiOH}$ и $-\text{AlOH}$ в краевой позиции минерального слоя [95].

Также возможным механизмом фиксации металлов глинистым минералом считают миграцию металлов с поверхности кристалла в его

структуру [11]. При этом ион теряет гидратную оболочку и внедряется в гексагональную лунку пакетов, что подтверждается данными ядерного магнитного резонанса [202]. Однако масштабы такого перехода, по-видимому, невелики.

Методом рентгенодифракционного анализа было обнаружено образование гидроксикарбоната свинца в результате адсорбции ионов Pb^{2+} на натриевой форме бентонита [158].

1.5 Химическая модификация глинистых минералов, синтез органоглин

В промышленных условиях важнейшей задачей экологических исследований является поиск и создание новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью и требующейся селективностью поглощения, а также доступных и недорогих. Глинистые минералы обладают уникальными свойствами, позволяющими отнести их к группе наиболее перспективных материалов для производства таких сорбентов. Природный монтмориillonит традиционно используют для поглощения и иммобилизации различных загрязняющих веществ катионной природы, особенно тяжелых металлов, красителей, ряда пестицидов [62].

Различные физические и химические способы модификации глин могут значительно улучшить их сорбционные свойства и расширить их применение для новых сорбатов. Для химической модификации глинистых минералов можно использовать различные способы, такие как адсорбция, ионный обмен с неорганическими и органическими катионами, связывание неорганических и органических анионов (в основном по краям слоев и пакетов), интеркаляция органических соединений, взаимодействие с кислотами, обработка различными типами катионов, дегидроксилирование и др. [50].

Модификации *неорганическими* веществами (синтез пиллар-глин) осуществляются путем введения в структуру набухшей глины гидроксидных

ионов различных металлов, которые после прокаливания образуют прочные столбы (колонны, пиллары), разделяющие пакеты силикатов. В результате возникают трехмерные галереи, удерживающие межслойное пространство при дегидратации. Их преимущество состоит в том, что поры, формирующиеся между катионами, можно систематически изменять путем варьирования размера катиона, его формы и расположения в пространстве. Таким образом получают пиллар-глины – полусинтетические микропористые сорбенты на основе слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой и основных солей алюминия, титана, хрома и др.

В настоящее время ведутся активные исследования сорбционных свойств глинистых минералов, модифицированных *органическими* веществами, их сорбционной эффективности, прочности связывания поллютантов, оптимизируются методики их синтеза [155, 156]. Основным условием для модификации глинистых минералов органическими веществами является гидрофильность и полярность внутренней и внешней поверхностей минералов. За счет этого происходит более легкое проникновение высоко- и низкомолекулярных органических веществ и других молекул, содержащих полярные группы. Органоглины обычно получают в растворах путем реакций катионного обмена или твердофазного сплавления [69].

Катионный обмен в среде растворителя – исторически первый способ получения органоглин, который используется уже несколько десятилетий [47]. Метод заключается в обмене межслоевых катионов глинистого минерала на катионы четвертичного алкиламмония или другого органического катиона в водном растворе. Примеры приготовления органоглин таким способом при различных условиях процесса можно найти в работах [97, 207, 214]. Интеркаляция осуществляется такими соединениями как ацетон и его производные, метилметакрилат, аминокислоты, белки и другие соединения с гидроксильными и аминогруппами, а также веществами со сложноэфирными группами за счет их специфического взаимодействия с катионами и гидроксильными группами на поверхности силикатных пластин.

Модифицированные минералы можно получить интеркалированием длинноцепочечных ионов алкиламмония ($[\text{H}_3\text{N}]\text{R}^+$) или четвертичного аммония ($[\text{CH}_3]_3\text{NR}^+$), где R представляет собой алкильную цепь (например, гексадецил). Поверхность органоглин с замещенными органическими межслоевыми катионами представляет собой химически связанные органические фрагменты. При этом может сохраняться как гидрофильный характер поверхности, так и формироваться гидрофобная или амфифильная поверхность, что значительно расширяет спектр потенциальных адсорбатов. В определении ориентации интеркалированных органических молекул с различной длиной алкильной цепи особую роль играют два вида взаимодействий – электростатическое взаимодействие для полярных групп молекул с короткими цепями, а для молекул с более длинной цепью – силы Ван-дер-Ваальса. Чем больше валентность межслоевых катионов, тем большее количество органических соединений может удерживаться, что обусловлено силой электростатического поля.

Органические молекулы могут быть интеркалированы в высушенные глинистые минералы путем твердофазной реакции (сплавания) без использования растворителей. Отсутствие растворителей в процессе приготовления является экологически безопасным и делает процесс более подходящим для промышленного использования. Интеркаляция нейтральных соединений, например, в высушенный монтмориллонит и вермикулит, не обязательно сопровождается перемещением имеющихся катионов между силикатными слоями. Катионы могут оставаться в контакте с одним силикатным слоем, т. е. координационные позиции катионов могут занимать и атомы кислорода силикатной поверхности [91].

1.6 Модификация глинистых минералов поверхностно-активными веществами

ПАВ – это природные или синтетические вещества, молекулы которых имеют амфифильную структуру (рисунок 1.2): полярную, гидрофильную

часть, ионизированную или нет, способную к Ван-дер-Ваальсовым взаимодействиям, кислотно-основного типа (по Льюису), имеющую сродство к заряженным поверхностям и к жидкости с сильным полярным характером, и неполярную часть, представленную обычно углеводородной цепью, способной только к взаимодействиям Ван-дер-Ваальса и, следовательно, имеющую наименьшее сродство к полярным растворителям.

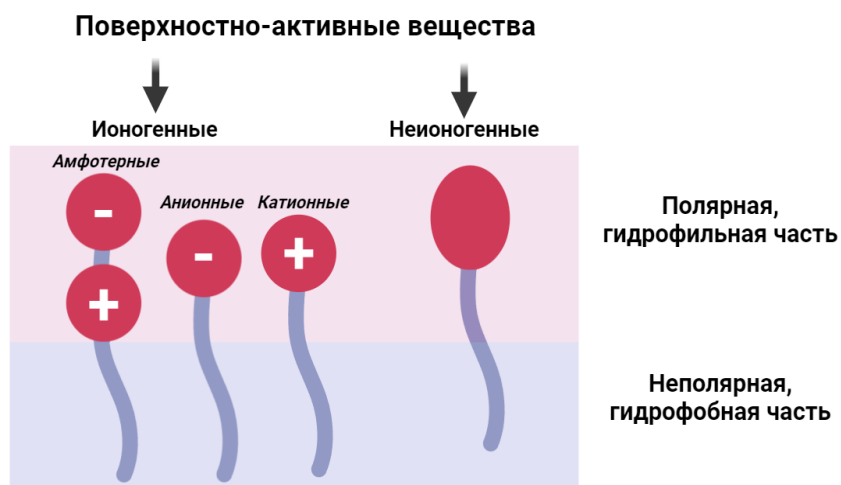


Рисунок 1.2 – Структура поверхностно-активного вещества [155]

1.6.1 Классификация поверхностно-активных веществ и их использование для синтеза органоглин

Поверхностно-активные вещества разделяются, в зависимости от их заряда, на четыре основных класса: катионные, анионные, амфотерные и неионные (неионогенные) [155].

- Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ), имеющие положительно заряженную полярную головку, принадлежат либо к семейству жирных аминов, таких как амины, диамины и полиамины, а также их солям (соли четвертичного аммония или соли имидазолиния), либо к семейству азотистых гетероциклов.

- Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ), имеющие отрицательно заряженную полярную головку, обычно представляют собой алкиларилсульфонаты, алкансульфонаты, олефинсульфонаты, соли

карбоновых кислот (мыла), соли сложных эфиров серной кислоты (алкилсульфаты), алкилэфирсульфаты и сложные эфиры фосфорной и полифосфорной кислот.

- Амфотерные или цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества (ЦПАВ) имеют две функциональные группы: одну анионную, а другую катионную. К ним относят алкиламинокислоты, алкилбетаины, сульфобетаины и др. В зависимости от условий окружающей среды они могут ионизироваться в водном растворе, приобретая анионный характер в щелочной среде и катионный характер в кислом диапазоне pH.

- Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) представляют собой соединения с функциональными группами, способными сольватироваться или гидратироваться, но не диссоциирующими в водных растворах. Молекулы НПАВ, подобно молекулам ионогенных ПАВ, состоят из обособленных гидрофобных (алкильных, алкиларильных и др.) радикалов и гидрофильных (обычно гидроксильных и этоксильных) атомных групп. НПАВ различаются в основном химическим строением гидрофобной части молекул [68]. К неионогенным ПАВ относятся: оксиалкилированные первичные и вторичные жирные спирты, полиэтиленгликолевые эфиры алкилкарбоновых кислот, оксиалкилированные алкилфенолы, сополимеры полиоксиэтилена и полиоксипропилена, глицериды, глюкозиды, сахариды и т.д. [17].

В таблице 1.8 представлены основные классы ПАВ, часто используемые для модификации смектитов.

Таблица 1.8 – Основные классы поверхностно-активных веществ, применяемые для модификации глин

Класс	ПАВ	Структура
Катионные		
	Цетилтриметиламмоний	$C_{19}H_{42}N^+$ [159]

Четвертичные аммониевые соединения	Гексадецилтриметиламмоний	$C_{22}H_{38}N^+$ [145]
	Октадецилтриметиламмоний	$C_{21}H_{46}N^+$ [171]
	Бензилтриметиламмоний	$C_{10}H_{16}N^+$ [153]
	Тетрабутиламмоний	$C_{16}H_{36}N^+$ [35]
Четвертичные фосфониевые соединения	Тетрабутилфосфоний	$C_{16}H_{37}OP^+$ [94]
	Тетрафенилфосфоний	$(C_6H_5)_4P^+$ [103]
	Трибутилтетрадецилфосфоний	$C_{26}H_{56}P^+$ [94]
	Трифенилвинилбензилфосфоний	$C_{25}H_{22}P$ [44]
	Тетраоктилфосфоний	$C_{32}H_{68}P^+$ [44]
Анионные		
	Додецилсульфат	$C_{12}H_{25}O_4S^-$ [89]
Амфотерные		
	Тритон X-102	$C_{16}H_{26}O_2$ [120]
	Кокамидопропилбетаин	$C_{19}H_{38}N_2O_3$ [130]
	Полиэтиленгликоль	$H(OCH_2CH_2)_nOH$ [211]
Неионогенные ПАВ		
	Тритон X-100	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ [42]

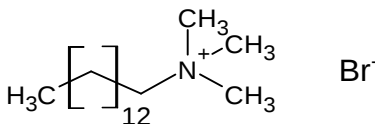
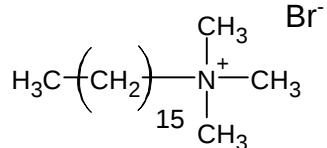
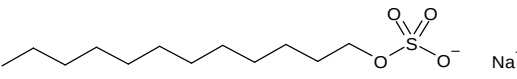
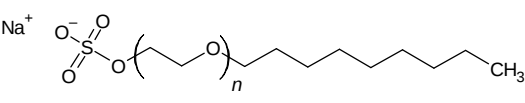
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО МИНЕРАЛА И СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНОГЛИН

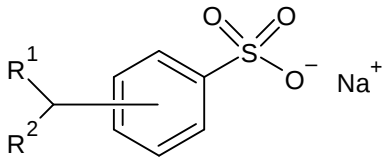
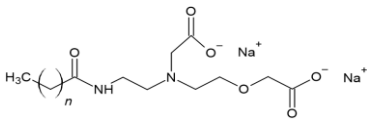
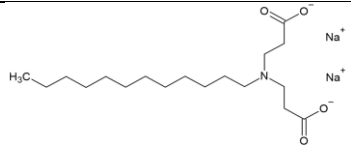
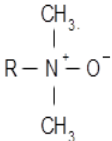
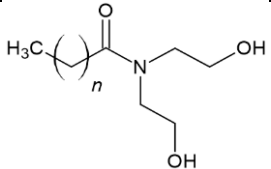
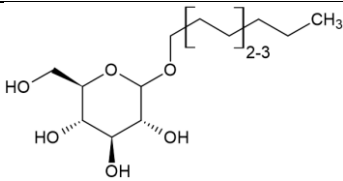
2.1 Объекты исследования

Для синтеза органоглин использовали бентонит Саригюхского месторождения (Армения) (BentoGroupMinerals, Москва, Россия). По данным производителя, он характеризуется следующим оксидным составом: SiO_2 – 58,3%, Al_2O_3 – 14,3%, Fe_2O_3 – 4,4%, MgO – 3,6%, Na_2O – 2,3%, K_2O – 1,2%, CaO – 2,1%. Емкость катионного обмена минерала составляет 105 мг экв/100 г.

Для модификации бентонита использовали коммерческие препараты амфотерных и неионогенных ПАВ (ГК ЕТС, Москва, Россия). Структурные формулы использованных ПАВ приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – ПАВ, использованные для синтеза органоглин

Катионные ПАВ	
Бромид тетрадецилтриметиламмония	
Бромид гексадецилтриметиламмония	
Анионные ПАВ	
Додецилсульфат натрия	
Сунатал	

Сульфонол	 $R^1 + R^2 = C_{11}H_{24}$
Амфотерные ПАВ	
Кокоамфодиацетат динатрия	 $n = 6, 8, 10, 12, 14, 16$
Кокоиминодипропионат натрия	
Неионогенные ПАВ	
Лаураминоксид	 $R - \text{алкил } C_{12}-C_{14}$
Кокамид диэтаноламин	
Алкилполиглюкозид C ₈ -C ₁₀	

Данные ПАВ используются в качестве коммерческих препаратов для изготовления моющих средств.

2.1. Синтез органоглин

Способность глинистых минералов к модификации органическими веществами обусловлена тем, что их внешняя и внутренняя поверхность

гидрофильна и полярна, что облегчает смачивание и проникновение в межплоскостное пространство органических веществ, главным образом, катионной природы.

При интеркалировании слоистых силикатов органическими веществами, которое не приводит к их эксфолиированию, речь идет о получении органоглин. Исходя из анализа многочисленных литературных данных и на основе проведенных экспериментов, нами была разработана методика синтеза органоглин, отвечающая требованиям сохранения структуры филлосиликатов (отсутствия эксфолиирования), синтеза бинарных продуктов (минерал-индивидуальное химическое вещество), минимальных затрат.

Для синтеза органоглин использовали моноионную натриевую форму бентонита. Для приготовления моноионной натриевой формы минерала к очищенному природному филлосиликату, предварительно измельчённому до частиц менее 75 мкм, дважды – в начале через 6 часов, а затем через 18 часов, был добавлен 0,2 Н раствор NaCl в соотношении 1 : 50 (масса : объём). По окончании процедуры минерал был промыт несколько раз деионизированной водой до отрицательного теста на хлорид-ионы с AgNO₃. Отделение твёрдой фазы от жидкой проводили путём центрифугирования при 9000 оборотов в минуту в течение 15 минут. По окончании промывок минерал был высушен при 60°C до постоянной массы и измельчен на лабораторной мельнице Активатор 4L («Активатор», Дорогино, Россия).

1 г соответствующего ПАВ был растворён в 95 мл деионизированной воды и добавлен к 5 г минерала в конической колбе. Смесь была тщательно размешана стеклянной палочкой, после чего встряхивалась на орбитальном шейкере S-3M.A10 (SIA “ELMI”, Рига, Латвия) в закрытой колбе при частоте 180 движений в минуту в течение 24 часов при температуре 22 – 23 °C. После этого органоглина и жидкая фаза были разделены центрифугированием на центрифуге ЦЛн-16 (Xiangzhi Centrifuge, Чанша, Китай) при 9000 об/мин в течение 15 минут с последующей декантацией надосадочной жидкости.

Осадок был трижды промыт в 40 мл деионизированной воды в центрифужных пробирках при тщательном размешивании стеклянной палочкой в течение 60 секунд. Отделение промывных вод проводили центрифугированием при 9000 об/мин в течение 15 минут с последующий декантацией надосадочной жидкости. После объединения осадков в чашке Петри органоглину сушили при 60 °С до постоянной массы. Данная температура была выбрана для предотвращения разложения и трансформации сорбированного органического вещества. После измельчения органоглины в лабораторной мельнице полученный материал хранили в герметичных бюксах с притертой крышкой в эксикаторе.

2.2 Определение физико-химических характеристик исходных и модифицированных глинистых минералов

2.2.1 Рентгеноструктурный анализ исходного бентонита

Рентгеновское изучение глинистой фракции осуществлялось методом рентгенодифрактометрического анализа, выполненного в ИФХиБПП РАН Т.В. Алексеевой на дифрактометре ДРОН-3 (НПП Буревестник, Санкт-Петербург, Россия). Эксперимент выполнен с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения; съемка велась в интервале углов $2^\circ < 2\theta < 20^\circ$, шаг сканирования $0,05^\circ$, время экспозиции $\tau = 1$ с. Дифрактограммы для качественного и полуколичественного определения снимались с ориентированных препаратов, приготовленных в результате естественной ориентировки глинистых частиц на стеклянной подложке в условиях нормального давления и комнатной температуры. Исследования проводились по трем препаратам, имеющим одинаковую плотность суспензии и толщину на подложке [12].

2.2.2 ИК-Фурье спектроскопия исходного бентонита и синтезированных органоглин

Получение ИК-спектров исследуемых образцов осуществлялось в ЦТП ТГПУ им. Л.Н. Толстого на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-2202 (ИНФРАСПЕК, Санкт-Петербург, Россия), в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, режим

– пропускание, разрешение – 4 см^{-1} , количество сканирований – 4, аподизация Нортон-Бир средняя. Образец сравнения (чистый KBr) снимался перед получением спектра каждого образца.

Приготовление образца сравнения: Порошок KBr (х.ч., предварительно прокаленный при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов) массой 200 мг ($\pm 1\text{ мг}$) измельчался в агатовой ступке. Полученный порошок засыпался в пресс-форму $D = 13\text{ мм}$ и, с помощью пресса (давление 200 бар), запрессовывался в таблетку при вакуумировании (давление $-0,08\text{ МПа}$, насос НВМ 2х2 мембранного типа).

Приготовление образцов: Исследуемые вещества перетирались в агатовой ступке и, после этого, подсушивались на воздухе под лучами ИК-лампы мощностью 500 Вт при температуре $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Температура контролировалась ИК-пирометром. В агатовую ступку отвешивалось по 3 мг порошка исследуемого минерала, и он дополнительно истирался. Затем к исследуемому минералу добавлялось 200 мг порошка KBr (приготовленного аналогично вышеуказанному); содержимое перемешивалось и истиралось совместно до получения однородной массы. Образец засыпался в пресс-форму $D = 13\text{ мм}$ и, с помощью пресса 25 Т (Pike Technologies, Фитчбург, США), прессовался при вышеуказанных условиях [23].

2.2.3 Определение рН солевой вытяжки исходного бентонита и синтезированных органоглин

Обменную кислотность исходного бентонита и органоглин определяли с использованием 1 М раствора KCl при соотношении бентонит : раствор $1 : 5$ и потенциометрическом измерении рН раствора на рН-метре/ионометре ИТАН (НПП "Томьаналит", Томск, Россия) [105].

2.2.4 Определение дзета-потенциала электрокинетическим методом

Определение дзета-потенциала проводили на кафедре фундаментальной химии НИ РХТУ им Д. И. Менделеева. Дзета-потенциал образцов измеряли с использованием прибора Stabino II (Colloid metrix, Мербуш, Германия),

оснащенного микропроцессорным блоком. Установка автоматически рассчитывает электрофорезную подвижность частиц и преобразует ее в дзета-потенциал, с использованием уравнения Смолуховского [34]. Образец глины 1 г помещали в термостатическую шейкерную ванну (BIOBASE, Шаньдун, Китай), добавляли 100 мл дистиллированной и промывали в течение 24 часов при температуре 18 – 22 °С. Суспензии отстаивались в течение 5 минут для седиментации крупных частиц. Затем отбирали аликвоту и измеряли дзета-потенциал. Проводили 5 измерений для каждого образца. Приложенное напряжение во время измерения варьировалось в пределах 50 – 150 мВ.

2.2.5 Определение размера частиц исходного бентонита и синтезированных органоглин методом лазерной дифракции

Образцы исходного бентонита и синтезированных органоглин были проанализированы методом лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Bettersizer 2600 (Bettersize Instruments Ltd, Даньдун, Ляонин, Китай).

2.2.6 Определение элементного анализа исходного бентонита и синтезированных органоглин

Образцы исходного бентонита и синтезированных органоглин были проанализированы методом элементного анализа на CHN-анализаторе Sundry SDCHN636 («Hunan Sundry Science and Technology Co», Чанша, КНР) [181].

2.3 Изучение сорбционных свойств исходного бентонита и синтезированных органоглин по отношению к катионам свинца

Изучение адсорбции тяжелых металлов исходным минералом и синтезированными органоглинами проводили в статических сорбционных экспериментах. В качестве модельного тяжелого металла был выбран свинец в форме нитрата. К 0,2 г органоглины в конической колбе на 100 мл добавляли раствор нитрата металла соответствующей концентрации (от 0,1 мМ до 10 мМ соответственно). Эксперименты проводили в среде электролита – 0,01 М KNO_3 с $\text{pH} = 5$ для выравнивания ионной силы раствора. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 0,2 : 50. Суспензия была тщательно размешана, после

чего встряхивалась на орбитальном шейкере в закрытых колбах при частоте 180 движений в минуту в течение 3 часов при температуре 22 – 23°C. После этого органоглина и жидкая фаза были разделены центрифугированием с использованием центрифуги лабораторной настольной ЦЛн-16 (Xiangzhi Centrifuge, Чанша, Китай) при 10000 об/мин в течение 10 минут с последующий декантацией надосадочной жидкости и фильтрацией через шприцевый фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Содержание катионов свинца в жидкой фазе определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией проб на спектрометре Analytik Jena ContrAA® 800 F (Analytik Jena AG, Йена, Германия) в лаборатории биогеохимии ТГПУ им. Л.Н. Толстого. Количество адсорбированного металла рассчитывали по разности между их концентрациями в исходном и равновесном растворах. Для расчета сорбируемости (удельного содержания катионов свинца в фазе сорбента) ионов Pb^{2+} в системе использовали уравнение (2.1):

$$A = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2.1)$$

где A – количество поглощенных катионов, ммоль/г; C – концентрация элемента в равновесном растворе, ммоль/л; C_0 – аналитическая концентрация металла, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – навеска адсорбента, г.

Данные адсорбции ионов Pb^{2+} на поверхности исходного бентонита и органоглин на основе различных типов ПАВ аппроксимировали в рамках теоретических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

2.4 Определение токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами Pb^{2+} по отношению к различным тест-

объектам

2.4.1 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами Pb^{2+} на автохтонные почвенные микроорганизмы *in vitro*

Использовали микроорганизмы, экстрагированные из серой лесной пахотной почвы (0 – 20 см) (недалеко от д. Журавка). Отобранную почву очищали от растительных остатков и других включений, перетирали в фарфоровой ступке и пропускали через сито с диаметром отверстий 3 мм.

Для экстракции микроорганизмов из почвы подготовленную навеску почвы 1 г, освобожденную от посторонних включений и крупных корней, с добавлением 9 мл стерильной воды тщательно растирали в фарфоровой ступке в течение 10 минут для десорбции клеток с поверхности почвенных агрегатов [10]. Для перехода максимального количества бактериальных клеток с поверхности твердой фазы в раствор после растирания суспензия тщательно встряхивалась на орбитальном шейкере S-3M.A10 (SIA “ELMI”, Рига, Латвия) при 200 об/мин в течение 30 мин. Далее 1 мл полученной суспензии переносили стерильной пипеткой из колбы в пробирку с 9 мл стерильной воды и взбалтывали на вортексе MX-S (DLab, Пекин, Китай), после чего таким же образом 1 мл полученной смеси из пробирки переносили в следующую пробирку. Всего было проведено четыре разведения.

Перед началом работы стерилизовали лабораторную посуду и среды для микроорганизмов в стерилизаторе паровом ВК-75-01 (ТЗМОИ, Москва, Россия) в течение 1 часа при $t = 150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 атм.

Для экспериментов использовали следующие среды:

Среда ГРМ-агар (гидролизат рыбной муки) (ФБУН Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, Россия). Состав (г/л): панкреатический гидролизат рыбной муки – 24; экстракт пекарных дрожжей – 2; натрия хлорид – 4; агар микробиологический – 10 ± 2 .

Среда ГРМ-бульон (ФБУН Государственный научный центр прикладной микробиологии и биотехнологии, Оболенск, Россия). Состав (г/л): панкреатический гидролизат рыбной муки – 18,0; натрия хлорид – 2,0.

Посев и культивирование почвенных микроорганизмов в жидких питательных средах осуществляли в качалочных колбах. В колбы вносили 100 мл жидких питательных сред и автоклавировали в паровом стерилизаторе ВК-75-01 (ТЗМОИ, Москва, Россия) в течение 1 часа при $t = 150 - 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 атм. Затем в ламинарном боксе производили посев микроорганизмов микробиологической петлей. В колбу, содержащую среду ГРМ, добавляли микроорганизмы, культивировали в шейкере-инкубаторе Biosan ES-20/60 (BioSan, Рига, Латвия) при 180 об/мин при $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 48 часов.

Для изучения токсичности органоглин в отношении почвенной микрофлоры производилось совместное культивирование микроорганизмов из образцов почвы на питательной среде с экспериментальными образцами. Использовались следующие образцы:

- среда;
- контроль (бентонит);
- органоглина с кокоимидодипропионатом натрия;
- органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия;
- органоглина с лаураминоксидом;
- органоглина с кокамидом диэтаноламина;
- органоглина с алкилполиглюкозидом;
- среда + $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- бентонит + Pb (II)
- органоглина с кокоимидодипропионатом натрия + Pb (II);
- органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия + Pb (II);
- органоглина с лаураминоксидом + Pb (II);
- органоглина с кокамидом диэтаноламина + Pb (II);

- органоглина с алкилполиглюкозидом + Pb (II).

Подсчет КОЕ

Производился посев стандартным методом на плотную агаризованную среду ГРМ с экспериментальными навесками для подсчета колоний и дальнейшего определения титра микроорганизмов.

Навески бентонита / органоглин / продуктов их взаимодействия с катионом Pb^{2+} добавлялись непосредственно перед розливом питательной среды в стерильную чашку Петри в соотношении 1% (0,2 г), 3% (0,6 г) глины от объема питательной среды (из расчета 20 мл среды на одну чашку Петри). Далее проводили посев почвенных микроорганизмов.

Оценку токсичности органоглин проводили согласно схеме (рисунок 2.1).

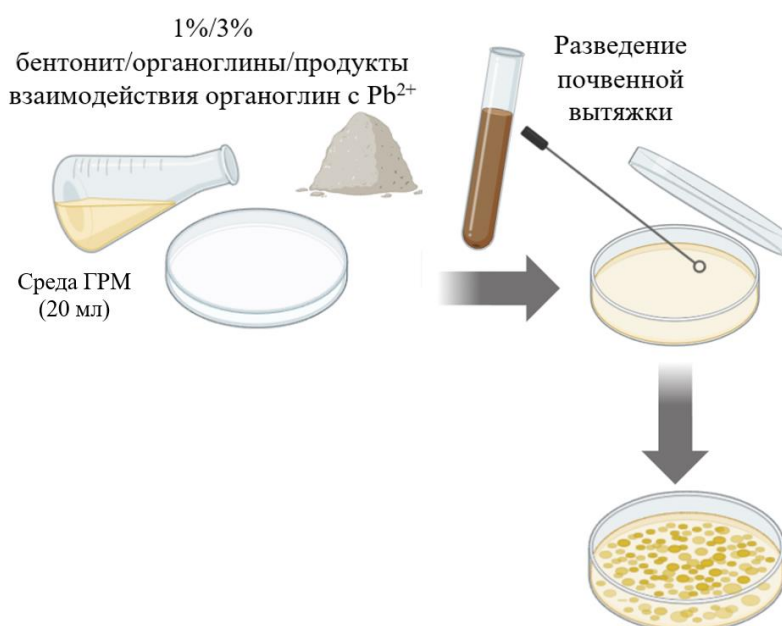


Рисунок 2.1 – Оценка токсичности органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} внутренним способом внесения тестируемых сорбентов

Подсчет колониобразующих единиц (КОЕ) проводили по формуле:

$$A = \frac{\sum c}{n \cdot V} \cdot d \quad (2.1)$$

где A – количество КОЕ/мл; Σ – количество колоний на всех чашках разведения; n – количество чашек Петри; d – коэффициент разведения испытуемого образца; V – объём образца, высеваемый на чашку, мл.

Определение биомассы

Также токсичность изучаемых сорбентов определяли по величине биомассы почвенных микроорганизмов. Для этого в пробирки для культивирования вносили по 20 мл среды ГРМ-бульон, автоклавировали 40 мин при 121 °С. В каждую из пробирок добавляли 1 или 3 % об. раствор вытяжки бентонита/ органоглин/ продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} (соотношение твердой и жидкой фазы среды 1 : 10) и 1 мл суспензии инокулята почвенных микроорганизмов. Культивирование длилось 58 часов при 28° – 30 °С в шейкере-инкубаторе Biosan ES-20/60 (BioSan, Рига, Латвия). Отбор и количественное определение биомассы проводили спустя 8, 24, 48, 58 ч культивирования бактерий. Содержимое в количестве 1 мл переносили в пробирки типа Eppendorf и центрифугировали на центрифуге 5417R (Eppendorf AG, Hamburg, Germany) в течение 6 минут при 10000 об/мин, при комнатной температуре. После центрифугирования из пробирок типа Eppendorf отбирали надосадочную жидкость, после чего центрифугировали еще 1 мин. для полного удаления жидкости. Полученный осадок взвешивали и, для получения значения чистой массы, вычитали ранее измеренную массу пустой пробирки.

2.4.2 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионом Pb^{2+} на сельскохозяйственные растения

Одним из способов быстро оценить потенциальную опасность объекта являются методы биотестирования. Для биотестирования обычно используют небольшие семена (кресс-салат, редис, горчица и др.), которые имеют маленький запас питательных веществ, вследствие чего они больше подвержены воздействию внешних факторов. Кресс-салат (*Lepidium sativum*) – это однолетнее овощное растение, обладающее повышенной чувствительностью к загрязнению, быстрым прорастанием семян и почти

сто процентной всхожестью. Кресс-салат удобно использовать в биоиндикации, потому что действие стрессоров можно изучать одновременно на большом числе растений при небольшой площади рабочего места (чашка Петри) и в короткие сроки [9]. Редис (*Raphanus sativus* L.) также часто применяется в качестве тест-объекта для исследования загрязнения почв, что обусловлено его повышенной чувствительностью к присутствию тяжелых металлов, высокой энергией прорастания семян и скороспелостью культуры [150].

Для изучения фитотоксичности разработанных органоглин на сельскохозяйственные растения был заложен фитотест с двумя вышеуказанными биоиндикаторами – кресс-салатом (*Lepidium sativum* L.) и редисом (*Raphanus sativus* L.) в 3-х кратной повторности. Изучаемые сорбенты в количестве 10 г помещали в чашки Петри, и проводили высев кресс-салата и редиса по 20 семян на чашку. Растения выращивали в течение недели при комнатной температуре (25 ± 2 °C), постоянной влажности, которую доводили путем добавления фиксированного объема дистиллированной воды, и освещении фитолампой (цикл свет-темнота 16/8 ч, ФФП – 35 мкмоль/с, 660 нм, 24 В). Через 72 часа проводили учёт проросших семян для определения энергии прорастания по ГОСТ 10968-88. По истечению 7 суток с момента посева измеряли длину корней и стеблей, определяли всхожесть и суммарную фитомассу тест-культуры согласно ГОСТ 12038-84 [6].

Эксперимент проводился в следующих вариантах:

- вода;
- контроль (бентонит);
- раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$;
- бентонит + Pb (II);
- органоглина с кокоимидодипропионатом натрия;
- органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия;
- органоглина с лаураминоксидом;

- органоглина с кокамидом диэтаноламином;
- органоглина с алкилполиглюкозидом;
- органоглина с кокоимидодипропионатом натрия + Pb (II);
- органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия + Pb (II);
- органоглина с лаураминоксидом + Pb (II);
- органоглина с кокамидом диэтаноламина + Pb (II);
- органоглина с алкилполиглюкозидом + Pb (II);

2.4.3 Оценка токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионом Pb²⁺ с помощью биотеста "Эколюм"

Для оценки токсических свойств разработанных органоглин и их комплексов с ионами свинца использовали биосенсор серии "Эколюм" и измерительный прибор серии "Биотокс-10" (МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия). В качестве тест-объекта в биосенсоре используются препараты лиофилизированных люминесцентных бактерий. Данная методика основана на определении изменения интенсивности биolumинесценции биосенсора при воздействии внесенного вещества по сравнению с контролем [15]. Уменьшение интенсивности биolumинесценции пропорционально токсическому эффекту. Токсическое действие исследуемой пробы на тест-объект определяется по уменьшению интенсивности биolumинесценции за 30 минутный период экспозиции.

2.5 Физико-химические характеристики исходного минерала и синтезированных органоглин

2.5.1 Рентгеноструктурный анализ

Результаты рентгенодифрактометрического анализа использованного бентонита приведены на рисунке 2.2. Данные анализа показывают высокое содержание в бентоните монтмориллонита (12,49 Å), незначительные примеси кварца (3,32 Å) и полевых шпатов (3,20 Å).

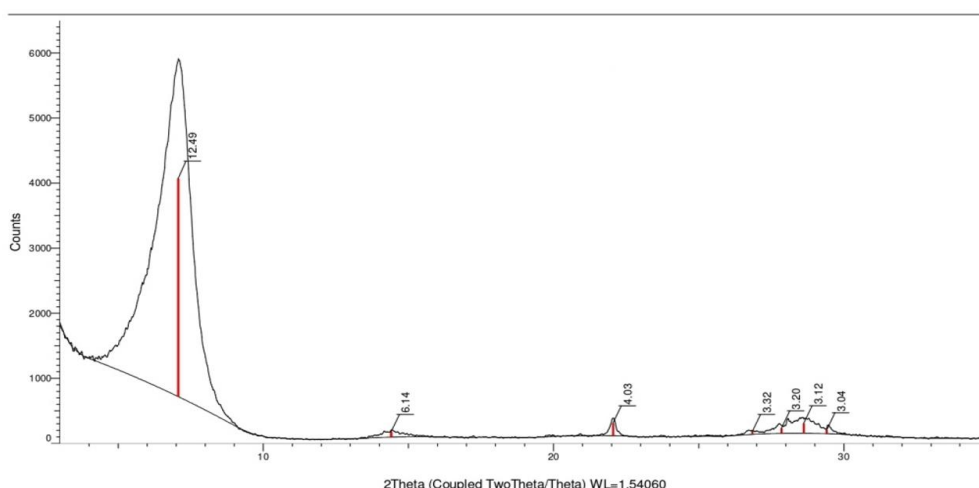


Рисунок 2.2 – Результаты рентгенодифрактометрического анализа бентонита, использованного для синтеза органоглин

При переводе исходного бентонита в моноионную натриевую форму межпакетное расстояние практически не меняется ($d_{001}=12,45 \text{ \AA}$). Таким образом, физическая величина расстояния между пакетами при толщине пакета $9,6 \text{ \AA}$ для моноионных форм составляет порядка $2,85 \text{ \AA}$.

2.5.2 ИК-спектроскопия

По данным ИК-спектроскопии (рисунок 2.3) в спектре исходного бентонита наблюдались характерные полосы поглощения $978, 1197 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к группам Si–OH и фрагментам Si–O–Si. Полосы в областях $798 - 838 \text{ см}^{-1}$ вызваны колебаниями связи Si–O– в тетраэдрах – O–Si–O–. Полосы в интервале $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ относятся к OH- валентным и деформационным колебаниям свободной или связанной воды. Полоса 2512 см^{-1} отвечает хелатному Н-мостику группы -ОН. Так же наблюдается характерная полоса поглощения Al–O в Al_2O_3 (1111 см^{-1}), валентные колебание Si–O–Al ($645 - 669 \text{ см}^{-1}$) [185].

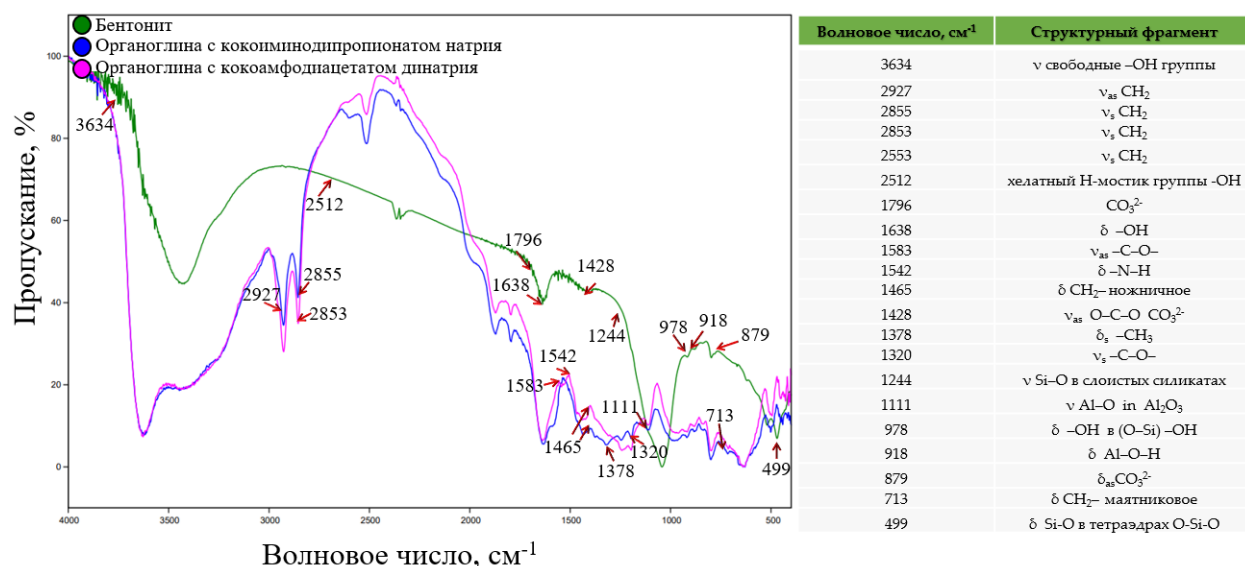


Рисунок 2.3 – ИК-спектры синтезированных органоглин с участием амфотерных ПАВ

В ИК-спектрах образцов бентонита, обработанных амфотерными ПАВ, присутствуют полосы поглощения исходной формы минерала. Однако, уменьшается количество свободных -ОН групп, что, вероятно, связано с распределением молекул ПАВ в межслоевом пространстве бентонита и вытеснением находящейся там воды. Полосы поглощения в областях 1465 cm^{-1} , $2853 - 2927 \text{ cm}^{-1}$ – характеризуют колебания связи CH_2 , 1378 cm^{-1} – CH_3 , что свидетельствует о наличии в структуре органических соединений. Полосы поглощения 1542 cm^{-1} , 1320 , 1583 cm^{-1} относятся к аминогруппам и кислотным остаткам карбоксилатов (рисунок 2.4) [114].

Для органоглин, синтезированных с участием неионогенных ПАВ наблюдаются похожие спектры, что и при модификации амфотерными ПАВ (рисунок 2.4).

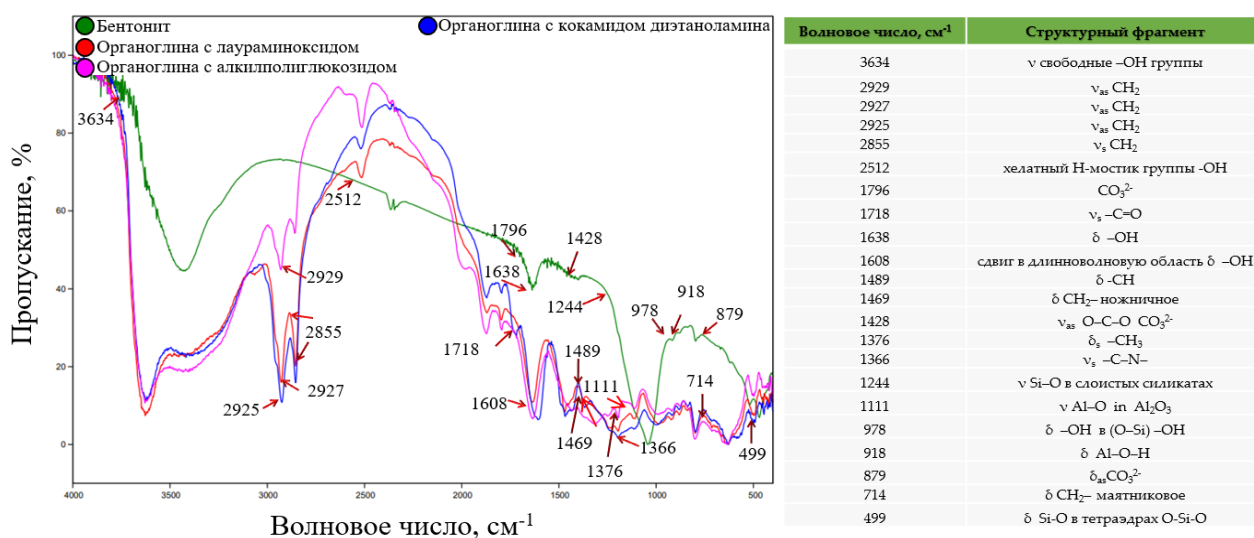


Рисунок 2.4 – ИК-спектры синтезированных органоглин с участием неионогенных ПАВ

Кроме того, наблюдается сдвиг в длинноволновую область гидроксидов (1608 см^{-1}), карбониллов -C=O (1718 см^{-1}) и полосы поглощения $2855 - 2929\text{ см}^{-1}$, характеризующей асимметричные и симметричные валентные колебания CH_2 – групп адсорбированного поверхностно-активного вещества.

2.5.3 Кислотно-основные свойства исходного бентонита и синтезированных органоглин

В изученных образцах исходного минерала и органоглин определяли водную и солевую (обменную) кислотность [7]. Для процесса катионного обмена наиболее значима именно обменная кислотность, так как извлекаемые при её определении ионы H^+ и Al^{3+} вступают в реакции обмена в первую очередь. Результаты определения кислотно-основных свойств изученных образцов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Кисотно-основные свойства исходного и модифицированного бентонита

Образцы монтмориллонита	рН водной вытяжки	рН солевой вытяжки
Бентонит	$8,40 \pm 0,05$	$9,80 \pm 0,05$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	$8,40 \pm 0,04$	$9,80 \pm 0,02$
Органоглина с лаураминоксидом	$8,20 \pm 0,02$	$9,80 \pm 0,02$
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	$8,60 \pm 0,05$	$10,90 \pm 0,04$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	$8,40 \pm 0,02$	$9,80 \pm 0,01$
Органоглина с алкилполиглюкозидом	$8,60 \pm 0,01$	$10,10 \pm 0,01$

Значения рН водной и солевой суспензии исходной и модифицированных форм бентонита находились в щелочном диапазоне ($8,20 \pm 0,02 - 10,90 \pm 0,04$). Исходная форма бентонита имеет слабощелочной характер среды (рН водной вытяжки = $8,40 \pm 0,05$). рН солевой вытяжки органоглин находится в пределах $9,80 \pm 0,05$ (слабощелочная), для органоглины с кокамидом диэтаноламина и органоглины с алкилполиглюкозидом кислотность смещается в среднещелочную область (рН солевой вытяжки = $10,90 \pm 0,04$ и $10,10 \pm 0,01$).

2.5.4 Дзета-потенциал исходного бентонита и синтезированных органоглин

Энергетический потенциал (дефектность) коллоида – дзета-потенциал (ζ , мВ) – измеряли для анализа поверхностного заряда глин до и после модификации. В таблице 2.3 представлено изменение показателя дзета-потенциала анализируемых объектов.

Таблица 2.3 – Дзета-потенциал исходного бентонита и синтезированных органоглин

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

Измеренный дзета-потенциал исходного бентонита составил -37 ± 1 мВ, что обусловлено его отрицательно заряженной поверхностью [133]. Отрицательные значения дзета-потенциала органоглин увеличиваются по модулю по сравнению с исходным бентонитом (-49 ± 2 до -73 ± 1 мВ) и, как показано ниже, находятся в связи со значениями предельной адсорбции свинца на них, что свидетельствует о росте стабильности суспензий и увеличении возможности электростатического взаимодействия органоглин с положительно заряженными катионами свинца.

2.5.5 Размер частиц исходного бентонита и синтезированных органоглин

Методом лазерной дифракции определены размеры частиц исходного бентонита (1,35 мкм – 10,84 мкм) и синтезированных органоглин: органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (1,21 мкм – 21,67 мкм), органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (1,29 мкм – 19,12 мкм), органоглина с лаураминоксидом (1,19 мкм – 29,92 мкм), органоглина с кокамидом диэтаноламина (2,0 мкм – 22,8 мкм), органоглина с алкилполиглюкозидом (1,15 мкм – 40,04 мкм).

2.5.6 Элементный состав исходного бентонита и синтезированных органоглин

Результаты элементного анализа представлены в таблице 2.4. Полученные данные свидетельствуют об увеличении содержания углерода в органоглинах по сравнению с исходным минералом, коррелирующим с количеством атомов углерода в углеводородных радикалах соответствующих ПАВ.

Таблица 2.4 – Элементный состав исходного бентонита и синтезированных органоглин использованных, % (масс)

Образец	С	Н	N
Бентонит	0,40	0,81	0,04
Органоглины на основе амфотерных ПАВ			
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	2,46	1,07	0,27
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	2,84	0,96	0,18
Органоглины на основе неионогенных ПАВ			
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

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИСХОДНОГО БЕНТОНИТА И ОРГАНОГЛИН С УЧАСТИЕМ СУРФАКТАНТОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ СВИНЦА

3.1 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе катионных ПАВ

У катионных ПАВ в растворе головка молекулы заряжена положительно, что ведет к её электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными поверхностями глин и обмену с неорганическими катионами. Это обуславливает широкое использование КПАВ для синтеза классических органоглин, которые применяются для гидрофобизации отрицательно заряженных поверхностей филлосиликатов с целью поглощения ими органических поллютантов. Их интеркаляция в слои филлосиликатов осуществляется посредством катионного обмена, обеспечивающего стабильную и эффективную адсорбцию этих ПАВ. Прочность связи с глинистыми минералами у КПАВ значительно выше, чем у других видов сурфактантов – многократные промывки пресной водой дают лишь частичную десорбцию катионов [5].

Проведенные нами эксперименты по изучению процесса сорбции катионов свинца на органоглинах на основе катионных ПАВ (бромид тетрадецилтриметиламмония, бромид гексадецилтриметиламмония (таблица 2.1)) показали, что модификация бентонита этими ПАВ не является эффективной в отношении поглощения данного элемента.

При модификации минерала данными катионными ПАВ адсорбция Pb в интервале исходных концентраций 0,1 – 10 мМ была меньше поглощения металла чистым минералом, что согласуется с литературными данными. Так изучение поглощения ионов Pb^{2+} и Hg^{2+} двумя эталонными монтмориллонитами, которые были обработаны синтетическими органическими катионами (катионы гексадецилтриметиламмония и фенилтриметиламмония), показало, что модифицированные минералы

адсорбируют меньше катионов металлов, чем исходные [177]. В работе [164] также было показано, что органоглины на основе катионных ПАВ обладают значительно меньшей способностью адсорбировать катионы Pb^{2+} по сравнению с исходной глиной [64]. Было обнаружено, что катионная амидная группа в бентоните, модифицированном смесью амфотерных и катионных ПАВ, ингибирует адсорбцию Cd^{2+} за счет электростатического отталкивания [167].

Таким образом, интеркаляция монтмориллонита КПАВ снижает поглотительную способность образующихся органоглин по отношению к другим катионам, поскольку происходит конкуренция органических и неорганических положительно заряженных ионов за сорбционные позиции и снижается отрицательный заряд поверхности глины [125]. Кроме того, использованные катионные ПАВ не имеют в своей структуре органических функциональных групп, способных взаимодействовать с тяжелыми металлами и образовывать комплексные соединения или такое взаимодействие невелико.

3.2 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе анионных ПАВ

Анионные поверхностно-активные вещества при диссоциации в воде образуют отрицательно заряженные ионы. Поскольку доступные поверхностные участки глинистых минералов для связывания АПАВ крайне ограничены, этот тип сурфактантов гораздо меньше рассматривается для модификации глин [82]. Предполагают, что анионные поверхностно-активные вещества препятствуют адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов и их попаданию в межпакетное пространство [5].

Нами была изучена адсорбция катионов Pb^{2+} на бентоните, модифицированном следующими анионными ПАВ: додецилсульфатом натрия, сунаталом и сульфонолом (таблица 2.1).

Модификация бентонита сульфонолом приводила к снижению поглощения свинца по сравнению с исходным бентонитом. Очевидно, причиной этому являлось наличие в его структуре ароматического фрагмента и двух достаточно длинных алифатических радикалов, имеющих гидрофобный характер.

При низких значениях концентраций катионов металла его поглощение анализируемыми модифицированными сорбентами было ниже в сравнении с исходным минералом. При высоких концентрациях – в случае додецилсульфата натрия и сунатала, было зафиксировано лишь небольшое увеличение поглощения. Данные ПАВ относятся к алкилсульфатам и имеют отрицательно заряженную сульфогруппу и относительно длинную углеродную цепочку. Для органоглины на основе додецилсульфата натрия при исходной концентрации Pb^{2+} 10 мМ поглощение достигало уровня чистого минерала и несколько превосходило его (рисунок 3.1).

В случае органоглины на основе сунатала с более длинной алкильной цепью по сравнению с додецилсульфатом, при концентрации раствора Pb^{2+} 10 мМ поглощение металла органоглиной приближается к его поглощению чистым минералом, но не превосходит его (рисунок 3.1). Таким образом, в данных экспериментах модификация бентонитов анионогенными ПАВ не изменяет или незначительно повышает их адсорбционную эффективность по отношению к катионам Pb^{2+} .

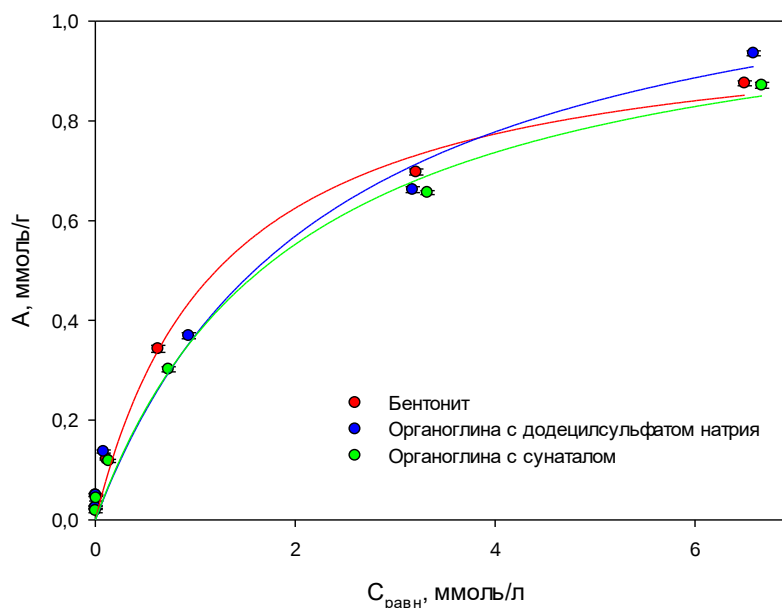


Рисунок 3.1 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной анионными ПАВ формах бентонита

Литературные данные о влиянии АПАВ на поглощение глинистыми минералами катионов тяжелых металлов довольно противоречивы. В целом, можно сделать вывод, что увеличение поглощения металлов органоглинами на основе АПАВ происходит только при определенных условиях. Так авторы [125] указывают, что адсорбционная способность органоглины, полученной с участием АПАВ, по отношению к $Cu(II)$, была сопоставима с адсорбционной способностью немодифицированного монтмориллонита. Некоторые авторы приводят данные, что анионогенные ПАВ, такие как додецилсульфат натрия, могут улучшать адсорбционную способность глин по отношению к ионам тяжелых металлов [121]. Например, извлечение ионов Sr^{2+} было значительно улучшено на органоглине, синтезированной с участием этого анионного ПАВ.

Анализ имеющихся источников и полученные результаты позволяют сделать вывод, что модификация бентонита анионными ПАВ оказывает незначительное влияние на адсорбцию ионов Pb^{2+} . Анионные ПАВ сами по себе слабо адсорбируются анионными поверхностями глин из-за их одинакового отрицательного заряда. Однако, при высоких концентрациях

металла возможно увеличение его поглощения органоглинами на основе анионных ПАВ вследствие формирования дополнительных сорбционных кластеров или выпадения осадков комплексных соединений Pb и анионных лигандов.

3.3 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе амфотерных ПАВ

Амфотерные (цвиттер-ионные) ПАВ имеют в составе своей молекулы гидрофобную углеводородную цепь и гидрофильные, как положительно, так и отрицательно заряженные, центры, связанные друг с другом спейсерной группой. Свойства ЦПАВ зависят от длины гидрофобной углеводородной цепи, числа метиленовых сегментов в спейсере, положительно и отрицательно заряженных групп и их взаимного расположения [201].

Для прогнозирования равновесного поведения ионов металлов при адсорбции используются изотермические модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радushкевича, Брунауэра-Эммета-Теллера, Темкина, Редлиха-Петерсона, Сипса и др. [186]. Сравнение изотерм нескольких моделей позволяет получить наиболее точное соответствие экспериментальным данным и лучше понять природу протекающих процессов.

Для изучения сорбции катионов Pb^{2+} исходной и модифицированными различными ПАВ формами бентонита при 298 °К готовили ряд растворов, содержащих ионы Pb^{2+} в соответствующей концентрации в среде электролита – 0,1 М KNO_3 при pH = 5 (пункт 2.3).

Исследована адсорбция ионов Pb^{2+} на поверхности исходного бентонита и органоглин на основе амфотерных ПАВ. Для описания процессов сорбции нами были использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ [84].

Модель Ленгмюра.

Теория изотермы Ленгмюра предполагает монослойное покрытие адсорбатом однородной поверхности адсорбента. Модель предполагает, что при равновесии достигается точка насыщения, при которой дальнейшая

адсорбция не может происходить. Для обработки экспериментальных данных процессов адсорбции в рамках модели Ленгмюра использовали уравнение (3.1).

$$A = A_{\infty} \frac{K_L C_p}{(1 + K_L C_p)} \quad (3.1)$$

где A – количество поглощенных катионов, мг/г; A_{∞} – величина максимальной адсорбции элемента, ммоль/г; K_L – константа Ленгмюра, л/ммоль; C_p – концентрация элемента в равновесном растворе, ммоль/л.

Полученные изотермы сорбции представлены на рисунке 3.2.

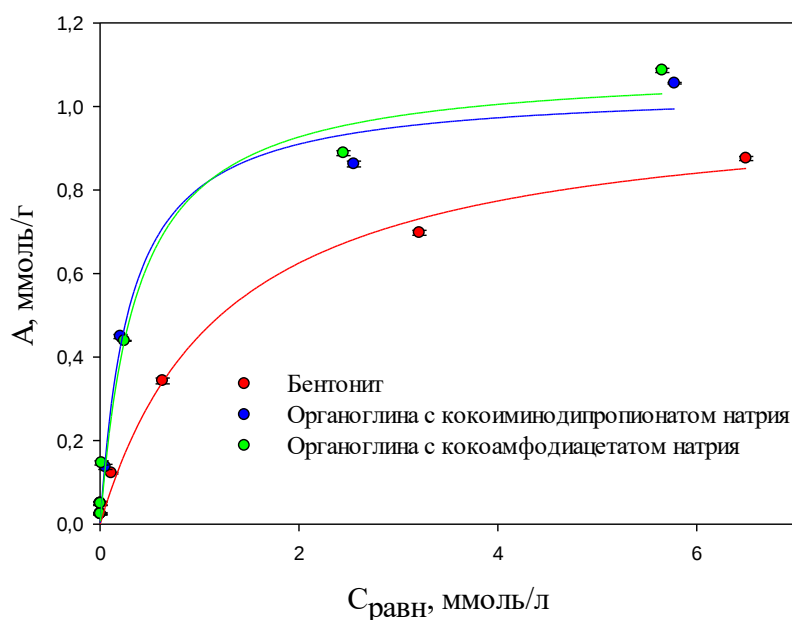


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной амфотерными ПАВ формах бентонита

Изотермы адсорбции Ленгмюра ионов Pb^{2+} бентонитом и его модификациями с участием амфотерных ПАВ относятся к L-форме по классификации Джайлса [86]. Форма изотерм при малых концентрациях (приближенность к оси ординат) указывает на то, что прочность связывания с сорбентом относительно велика.

На начальном этапе процесса наблюдается избыточное количество функциональных групп, доступных для связывания, при этом концентрация

Pb^{2+} в растворе остается высокой. В процессе достижения равновесия функциональные группы начинают заполняться ионами свинца. Заполнение адсорбционной поверхности становится проблематичным из-за отталкивающих сил, действующих между связанными на адсорбенте металлами и ионами металлов, находящимися в растворе [83]. Параметры изотермы Ленгмюра представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах по уравнению Ленгмюра

Сорбент	R	A_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль
Бентонит	0,99	$1,02 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,04$
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	0,99	$1,05 \pm 0,07$	$3,36 \pm 0,01$
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	0,99	$1,10 \pm 0,04$	$2,72 \pm 0,09$

Установлено, что высокие коэффициенты корреляции (0,99) 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 расположены в ряду: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия. Параметр K_L служит характеристикой прочности взаимодействия между ионом металла и функциональными центрами на адсорбирующей поверхности и увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия. Исходя из значения K_L , амфотерные ПАВ увеличивают прочность связи катионов свинца с органоминеральным комплексом по сравнению с исходным бентонитом.

Модель Фрейндлиха

Модель Фрейндлиха применяется для описания поведения адсорбции в гетерогенных системах. Считается, что поверхность природных сорбентов неоднородна, следовательно, существует несколько различных сорбционных центров, характеризующихся разной энергией [106]. Основное ограничение модели Фрейндлиха связано с тем, что адсорбционная емкость не насыщается, следовательно адсорбция постоянно увеличивается. Поэтому, по параметрам уравнения Фрейндлиха можно судить только о степени неоднородности поверхности сорбента и косвенно – о количестве сорбционных центров [161].

Модель Фрейндлиха описывается экспоненциальным уравнением (3.2):

$$A = K_{\Phi} C_p^{1/n} \quad (3.2)$$

где A – количество поглощенных катионов, ммоль/г; K_{Φ} – константа Фрейндлиха, л/ммоль; C_p – концентрация элемента в равновесном растворе, ммоль/л; $1/n$ – эмпирический показатель степени.

Данное выражение характеризуется фактором гетерогенности $1/n$, поэтому изотерму Фрейндлиха можно использовать для описания гетерогенных систем [36].

Изотермы Фрейндлиха и параметры этой модели показаны на рисунке 3.3 и в таблице 3.4.

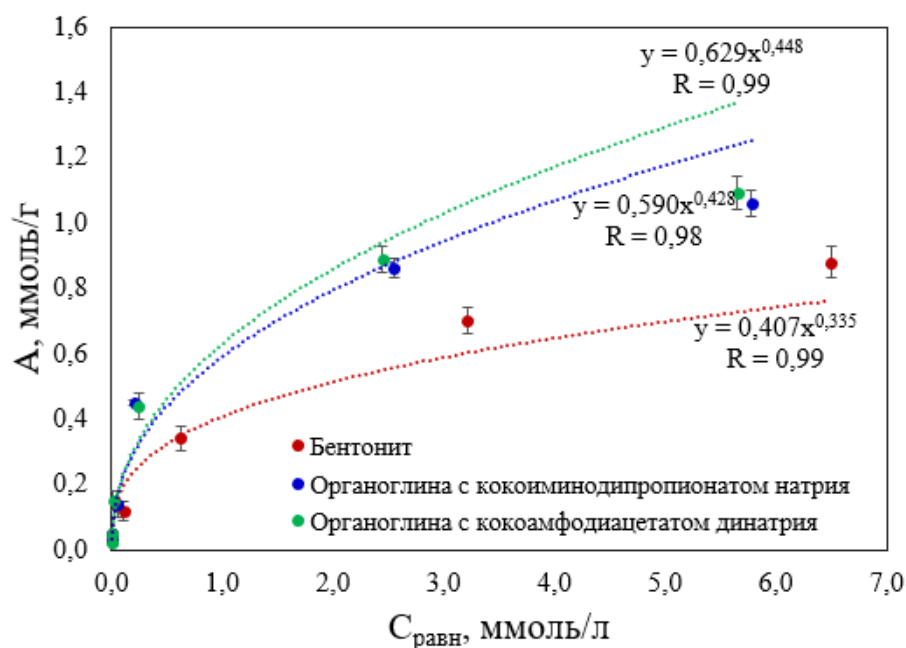


Рисунок 3.3 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной амфотерными ПАВ формах бентонита

Таблица 3.4 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах 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	$0,629 \pm 0,008$	$0,448 \pm 0,005$

Исходя из коэффициентов корреляции, модель Фрейндлиха, в сравнении с моделью Ленгмюра, также подходит для описания процессов адсорбции ионов свинца на поверхности органоглин с высокими коэффициентами корреляции. K_f , являющаяся мерой поглотительной способности, при модификации сорбента амфотерными ПАВ, увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (таблица 3.4).

Величина безразмерного параметра $1/n$ позволяет выявить энергетическую неоднородность реакционных центров на сорбирующей поверхности и может изменяться в интервале $0 < 1/n \leq 1$ [1]. При величине $1/n$, близкой к 0, возрастает неоднородность сорбционных центров, к 1 или выше – уменьшается. Указанный параметр для всех анализируемых сорбентов варьируется в диапазоне от $0,335 \pm 0,003$ до $0,448 \pm 0,005$, что указывает на увеличение неоднородности сорбционного слоя.

Модель БЭТ

Параметры модели Ленгмюра позволяют рассчитать значение предельной адсорбции и находят применение в системах, где все сайты на

поверхности адсорбента обладают одинаковой энергией и возможностью быть занятыми тяжелыми металлами. Напротив, модель Фрейндлиха характеризует специфичный процесс, происходящий на неоднородных поверхностях, часто сопровождающийся многослойным образованием, не позволяющим рассчитать максимальное поглощение, а лишь показывающим степень гетерогенности системы. Модель БЭТ снимает ограничения модели Ленгмюра о строго локализованной адсорбции, предполагая энергетическую неоднородность поверхностей; адсорбированные молекулы практически всегда взаимодействуют между собой; при этом нарушается стехиометрия, вследствие чего адсорбция не будет ограничена образованием только одного слоя. Молекулы первого слоя адсорбируются на поверхности адсорбента в результате межмолекулярного взаимодействия «адсорбент – адсорбат». Каждая адсорбированная молекула первого адсорбционного слоя может, в свою очередь, являться центром адсорбции молекул второго слоя и т.д. Так формируются второй и последующие сорбционные слои, для которых допускается вероятность физической сорбции. Таким образом, значения A_{∞} в модели БЭТ будут более точными, по сравнению с моделью Ленгмюра.

Для описания полимолекулярной адсорбции использовали теорию БЭТ. Уравнение изотермы имеет вид (3.3):

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot c \cdot (C/C_0)}{(1 - C/C_0) \cdot [1 + (c-1)(C/C_0)]} \quad (3.3)$$

где A – величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} – предельная адсорбционная емкость монослоя, ммоль/г; c – постоянная для данной адсорбционной системы, непосредственно связанная с теплотой и энтропией адсорбции; C , C_0 – равновесная и исходная концентрация ионов Pb^{2+} , ммоль/л.

Уравнение адсорбции БЭТ в линейной форме (3.4):

$$\frac{C/C_0}{A(1 - C/C_0)} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot c} + \frac{c-1}{A_{\infty} \cdot c} \cdot C/C_0 \quad (3.4)$$

Результаты эксперимента по изучению адсорбционного равновесия ионов свинца на глинах были аппроксимированы уравнением БЭТ в линейной форме (рисунок 3.4).

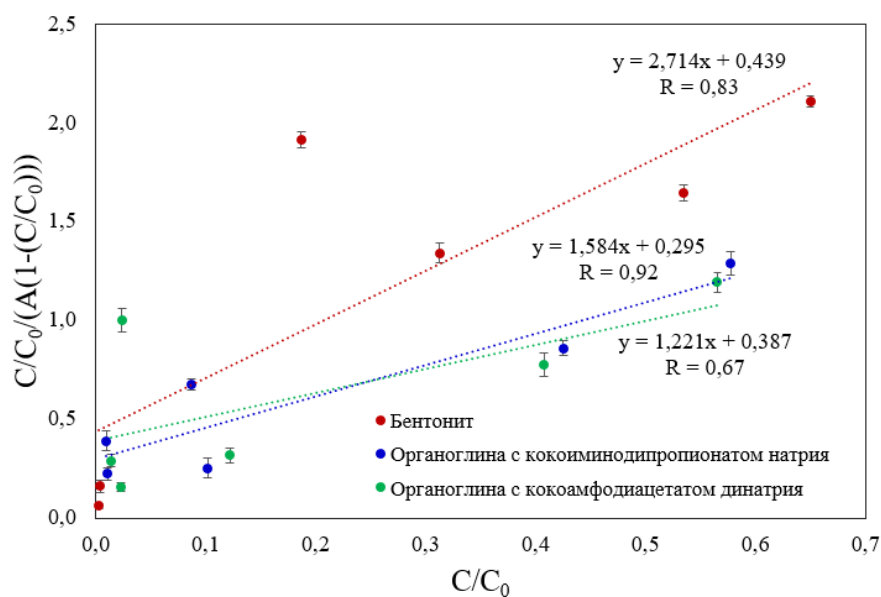


Рисунок 3.4 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной амфотерными ПАВ формах бентонита

Из линейных зависимостей, приведенных на рисунке 3.3, по тангенсу угла наклона полученных прямых и величине отрезков, отсекаемых на оси ординат, определяли значение предельной адсорбции (предельной адсорбционной емкости монослоя) (A_{∞}) и константу (c) (таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах 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 динария	0,67	$0,622 \pm 0,003$	$0,004 \pm 0,002$

Установлено, что коэффициенты корреляции при описании процесса сорбции уравнением БЭТ ниже, чем при описании моделями Ленгмюра и Фрейндлиха, что обусловлено тем, что модель БЭТ адекватно применима только в области высоких концентраций. По величине максимальной адсорбции (A_{∞}) исследуемые сорбенты с участием амфотерных ПАВ расположены в ряду: бентонит < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия. 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 < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия < бентонит.

Таким образом, в наших сорбционных экспериментах наиболее высокие коэффициенты корреляции наблюдаются при использовании для описания адсорбционных процессов как модели Ленгмюра, так и модели Фрейндлиха. В ряде работ указывается, что изотермы адсорбции $Cu(II)$ на органоглинах с цвиттерионными ПАВ лучше соответствуют модели Ленгмюра, чем модели Фрейндлиха [125]. В тоже время авторы [123] указывают, что адсорбция Pb^{2+} на монтмориллоните, модифицированном бетаинами с разной длиной цепи, хорошо описывалась изотермой Фрейндлиха. Коэффициенты корреляции, рассчитанные по изотермам Ленгмюра и Фрейндлиха для Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} при адсорбции металла на природном цеолите (клиноптилолите), модифицированном неионогенным поверхностно-активным веществом Triton X-100, показывают, что для ионов Pb , Cd и Fe данные по адсорбции одинаково хорошо описываются как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха. Данные по адсорбции ионов Cu , Ni и Zn лучше описываются изотермой адсорбции Фрейндлиха [133].

Образование в растворе мицелл ЦПАВ приводит к новым механизмам их взаимодействия как с глинистыми минералами, так и с катионами микроэлементов в растворе. Поэтому способность образовывать мицеллы и

концентрации, при которых они формируются, являются также важными свойствами при изучении взаимодействия органоглин на основе смектитов и ПАВ с тяжелыми металлами [200].

ЦПАВ могут интеркалироваться в межслоевое пространство бентонита, при этом на его расширение влияют длина алкильной цепи и уровень нагрузки ПАВ [215]. В предыдущих исследованиях было показано, что органоглины на основе ЦПАВ имеют более сложную структуру и более высокую температуру термического разложения по сравнению с органоглинами, включающими катионные ПАВ [216]. Бентонит, модифицированный ЦПАВ, продемонстрировал самую высокую адсорбционную способность по отношению к ионам Cd^{2+} (233,19 ммоль/кг) по сравнению с исходным бентонитом и бентонитом, модифицированным смесями ПАВ (ЦПАВ – додецилдиметилбетаин, КПАВ – бромид гексадецилтриметиламмония, АПАВ – лаурилсульфат натрия). Авторами, согласно результатам ИК исследований, было предположено, что адсорбция ионов Cd^{2+} на природном бентоните и органобентонитах, скорее всего, была связана с механизмами электростатического взаимодействия, ионного обмена и поверхностного комплексообразования. В основе сорбции Cd^{2+} на органоглине, синтезированной с участием амфотерного ПАВ, лежало хелатирование с поверхностными функциональными группами [88].

Органоглина, синтезированная на основе лапонита и ЦПАВ кокамидопропилбетаина обладала высокой адсорбционной способностью в отношении Co^{2+} по сравнению с исходным синтетическим минералом, который в значительных количествах адсорбировал Sr^{2+} [189]. Sr^{2+} адсорбировался как на лапоните, так и на органоглине посредством катионного обмена. На органоглине Co^{2+} , скорее всего, поглощался по механизму хелатирования с определенной химической группой поверхностно-активного вещества [205].

Количество ЦПАВ, использованное для модификации, имеет большое значение для доступности центров адсорбции, с одной стороны, и сохранения

катионообменных свойств, с другой. Вероятно, что наименьшая нагрузка поверхностно-активным веществом обеспечивает самые высокие адсорбционные способности по отношению к ионам Co^{2+} и Cs^+ . Эта минимальная нагрузка, по-видимому, позволяет избежать рекомбинации молекул поверхностно-активного вещества, а также стерических препятствий в межслоевом пространстве [215].

Таким образом, ряд амфотерных ПАВ могут быть использованы в качестве модификаторов смектитов для получения органоглин, эффективно поглощающих следовые элементы. Механизмы их взаимодействия с глинами разнообразны и выходят за рамки ионного обмена. На эффективность поглощения катионов металлов органоглинами влияет состав и структура органических модификаторов.

3.4 Изучение адсорбции катионов свинца на органоглинах на основе неионогенных ПАВ

Неионогенные или неионные поверхностно-активные вещества обладают функциональными группами, которые проявляют лишь способность сольватироваться или гидратироваться, но не диссоциируют в водных растворах. Молекулы НПАВ, подобно молекулам ионогенных ПАВ, состоят из обособленных гидрофобных (алкильных, алкиларильных и др.) радикалов и гидрофильных (обычно гидроксильных и этоксильных) атомных групп. НПАВ различаются в основном химическим строением гидрофобной части молекул [155, 215].

Нами была исследована адсорбция ионов Pb^{2+} на поверхности исходного бентонита и органоглин на основе ряда неионогенных ПАВ. Для описания процессов сорбции также были использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ.

Модель Ленгмюра.

Для обработки экспериментальных данных процессов адсорбции катионов свинца на неионогенных ПАВ в рамках модели Ленгмюра использовали уравнение (3.1).

Полученные изотермы и сорбционные параметры представлены на рисунке 3.5 и в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах по уравнению Ленгмюра

Сорбент	R	A_{∞} , ммоль/г	K_L , л/ммоль
Бентонит	0,99	$1,02 \pm 0,03$	$0,80 \pm 0,04$
Органоглина с лаураминоксидом	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	$1,21 \pm 0,05$	$2,10 \pm 0,05$

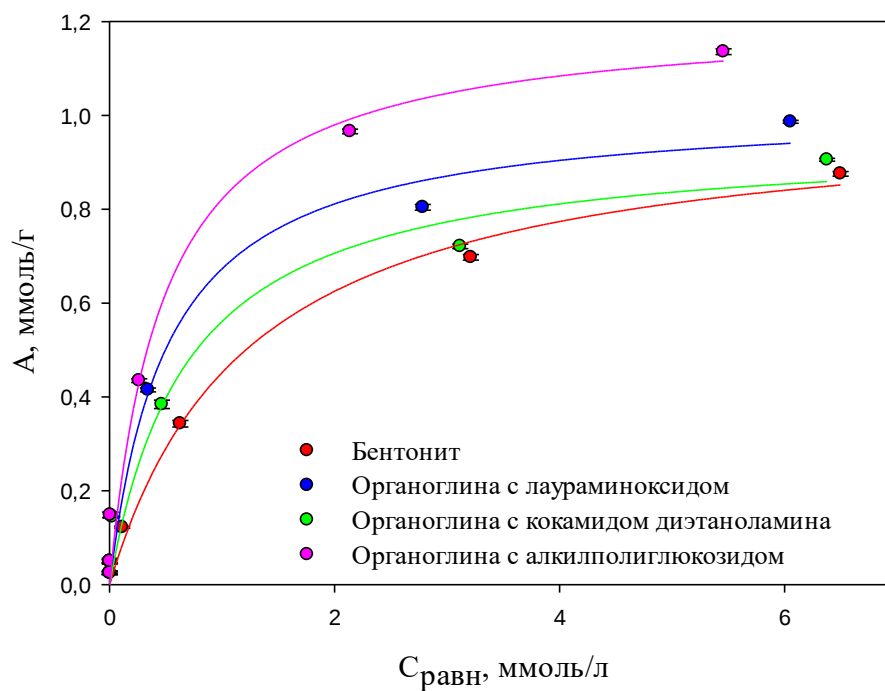


Рисунок 3.5 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной неионогенными ПАВ формах бентонита

По величине максимальной адсорбции (A_{∞}) исследуемые сорбенты с участием неионогенных ПАВ расположены в ряду: органоглина с кокамидом диэтаноламина < бентонит и органоглина с лаураминоксидом < 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, ионы свинца поглощаются этой органоглиной достаточно эффективно (рисунок 3.4). По величине K_L сорбенты располагаются в ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминоксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом.

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

Константа Ленгмюра изменяется в общем для двух видов ПАВ ряду: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина (неионогенным ПАВ) < органоглина с лаураминоксидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (амфотерным ПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (амфотерным ПАВ).

Таким образом, исходя из значения K_L , как амфотерные, так и неионогенные ПАВ, согласно модели Ленгмюра, увеличивают прочность связи свинца с органоминеральным комплексом по сравнению с исходным бентонитом.

Полученные данные по адсорбции катионов Pb^{2+} исходной формой бентонита и синтезированных органоглин из водных растворов можно сравнить с литературными данными существующих аналогов (таблица 3.7):

Таблица 3.7 – Сравнение адсорбционной способности по отношению к ионам Pb^{2+} синтезированных органоглин с наилучшими сорбционными способностями с различными адсорбентами

Сорбент	A_{∞} , ммоль/г
Бентонит	1,02
Бентонит (Саудовская Аравия)	0,25 [37]
Магнитно-модифицированный цеолит	0,59 [139]
Green AC/HKUST-1 Nanocomposite	1,42 [31]
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	1,10
Органоглина с алкилполиглюкозидом	1,21

Модель Фрейндлиха

Изотермы Фрейндлиха и параметры этой модели для адсорбции свинца на органоглинах с неионогенными ПАВ показаны на рисунке 3.6 и в таблице 3.8.

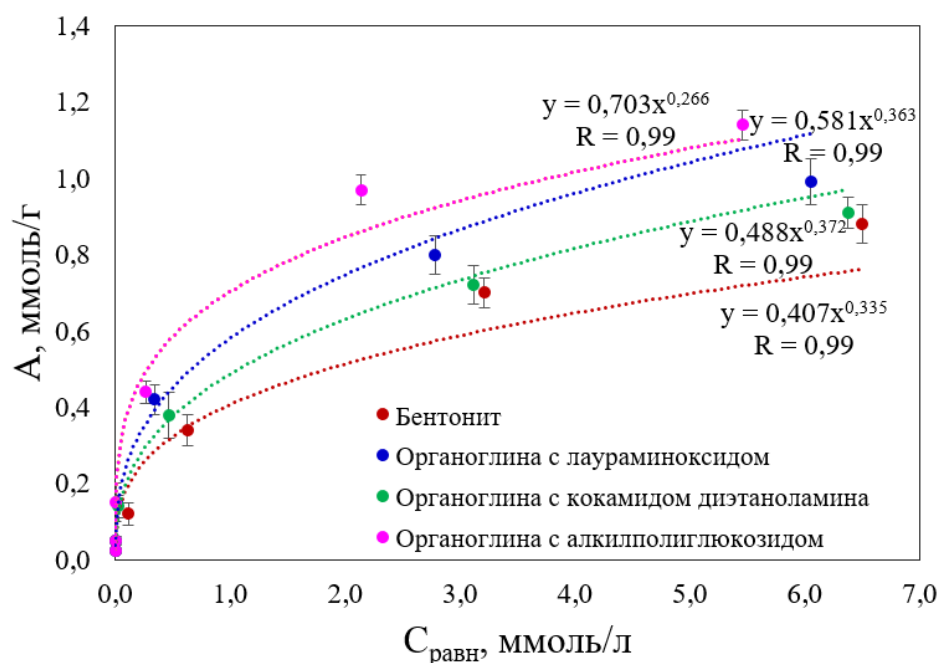


Рисунок 3.6 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной неионогенными ПАВ формах бентонита

Таблица 3.8 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах по уравнению Фрейндлиха

Сорбент	R	K_f , л/ммоль	1/n
Бентонит	0,99	$0,407 \pm 0,004$	$0,335 \pm 0,003$
Органоглина с лаураминоксидом	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	$0,703 \pm 0,004$	$0,266 \pm 0,003$

K_f увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминоксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом. Величина безразмерного параметра $1/n$ для анализируемых сорбентов варьируется в диапазоне от $0,266 \pm 0,003$ до $0,372 \pm 0,004$, что указывает на увеличение неоднородности сорбционного слоя.

Модель БЭТ

Аппроксимация экспериментальных данных адсорбции свинца на органоглинах на основе неионогенных ПАВ с использованием уравнения БЭТ представлена на рисунке 3.8 и таблице 3.9.

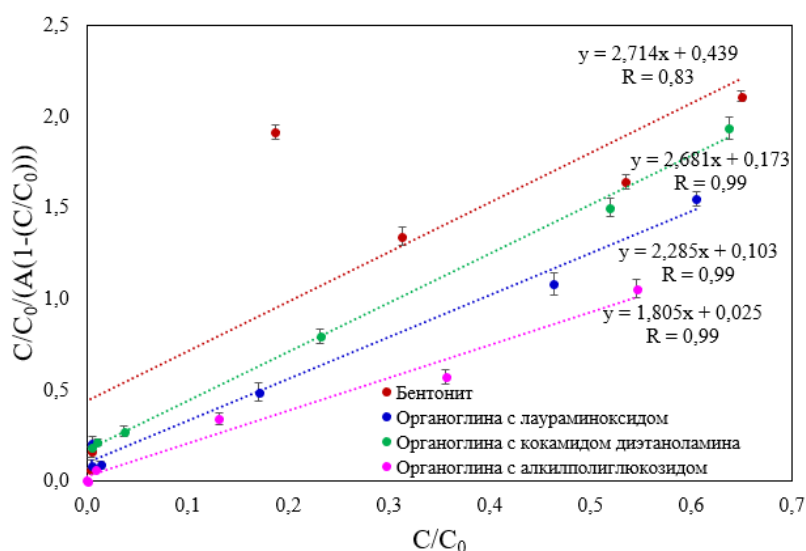


Рисунок 3.7 – Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} на исходной и модифицированной неионогенными ПАВ формах бентонита

Таблица 3.9 – Сорбционные параметры процесса Pb^{2+} на исходном бентоните и синтезированных органоглинах по уравнению БЭТ

Сорбент	R	A_{∞} , ммоль/г	$c \cdot 10^{-3}$
Бентонит	0,83	$0,317 \pm 0,002$	$0,007 \pm 0,001$
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	$0,546 \pm 0,003$	$0,073 \pm 0,006$

Установлено, что коэффициенты корреляции при описании процесса сорбции катионов свинца на органоглинах на основе неионогенных ПАВ максимальны ($R = 0,99$ для всех анализируемых органоглин). По величине максимальной адсорбции (A_{∞}) согласно уравнению БЭТ исследуемые сорбенты расположены в ряд: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминоксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом. Константа уравнения БЭТ увеличивается в ряду: бентонит < органоглина с кокамидом диэтаноламина < органоглина с лаураминоксидом < органоглина с алкилполиглюкозидом.

Таким образом, все три использованные модели (Ленгмюра, Фрейндлиха и БЭТ) подходят для описания процессов адсорбции ионов свинца на поверхности органоглин на основе неионогенных ПАВ, о чем свидетельствуют высокие коэффициенты корреляции.

Неионогенные поверхностно-активные вещества обладают разнообразным фазовым поведением и низкими значениями критической концентрации и критической температуры мицеллообразования. Свойства неионогенного поверхностно-активного вещества связаны с гидрофильным фрагментом молекулы, который чаще представлен этоксилированной частью. Чем больше содержание этиленоксида, тем более водорастворимым является поверхностно-активное вещество [107].

Между молекулами неионогенных ПАВ и глинистыми минералами теоретически вообще нет интеркалирующей силы. Поскольку доступные для связывания анионных или неионогенных поверхностно-активных веществ поверхностные участки глинистых минералов крайне ограничены, эти два типа поверхностно-активных веществ гораздо меньше рассматриваются для модификации набухающих глинистых минералов [82]. По сравнению с ионными поверхностно-активными веществами, глины, модифицированные неионными соединениями, отличаются гидрофобностью без изменения степени заряда [88]. Тем не менее, Шен [175] успешно использовал неионогенные поверхностно-активные вещества для получения органобентонитов и их эффективного использования.

Гибридные материалы на основе глин и НПАВ обладают весьма перспективными свойствами [42]. Т-октилфеноксиполиэтоксизтанол (Тритон Х-100, TX100) является одним из наиболее популярных неионогенных ПАВ для модификации глин. Рентгеноструктурный анализ систем НПАВ–бентонит показал, что неионогенные ПАВ вызывают незначительное расширение межслоевого пространства смектита. Это говорит о том, что модификация бентонита Тритоном Х-100 происходит преимущественно на поверхности, что подтверждают СЭМ-изображения [42]. Городнов [5] считает, что неионогенные поверхностно-активные вещества препятствуют адсорбции молекул воды на поверхности глинистых минералов и их попаданию в межпакетное пространство глин. После промывки пресной водой свойства глин восстанавливаются.

Одно из ранних исследований влияния разных типов ПАВ на поглощение глинами тяжелых металлов [51] показало, что для того, чтобы можно было наблюдать измеримые эффекты, должны присутствовать относительно высокие концентрации НПАВ. При этом, неионогенные сурфактанты могут как способствовать, так и препятствовать поглощению ионов меди [118].

На процесс поглощения металлов органоглинами оказывает влияние рН и свойства поглощаемого катиона. Отмечается, что неионогенные поверхностно-активные вещества адсорбируются на глинистых поверхностях за счет сочетания полярного притяжения, сил Ван-дер-Ваальса и слабых связей С--Н...О (т.н. глинистых связей) [19]. Это может привести к смещению молекул воды и образованию органических слоев в межслоевых пространствах. Такие взаимодействия будут иметь тенденцию блокировать обменные центры на частицах монтмориллонита и приводить к уменьшению поглощения металла. Наиболее выраженный эффект адсорбции был обнаружен при использовании этоксилата октадециламина, продукта, в котором противоположные гидрофильные и липофильные группы в молекуле находятся примерно в равновесии и который растворяется в воде с образованием сильноосновного раствора (рН 8 – 10).

Таким образом, органоглины, синтезированные с неионогенными ПАВ, являются примером органо-минеральных комплексов, в основе синтеза которых лежит не ионный обмен, а иные механизмы. При этом поглощение ими катионов тяжелых металлов, может быть весьма эффективным.

Расчет энергии Гиббса

Рассчитывали стандартную энергии Гиббса (формула 3.5, таблица 3.10):

$$\Delta G = -RT \ln c \quad (3.5)$$

где ΔG – энергия Гиббса, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, 298 °К; c – константа уравнения БЭТ.

Таблица 3.10 – Энергия Гиббса

Сорбент	ΔG^0 , кДж/моль
Бентонит	-4,8
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	-4,4

Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	-3,4
Органоглина с лаураминоксидом	-7,8
Органоглина с кокамидом диэтаноламина	-6,9
Органоглина с алкилполиглюкозидом	-10,6

Полученные результаты указывают, что процесс адсорбции катионов Pb^{2+} как на исходной форме бентонита, так и на синтезированных органоглинах, протекает самопроизвольно в прямом направлении.

3.5 Возможные механизмы сорбции катионов свинца на синтезированных органоглинах

Современные концепции о строении поверхности раздела между твердыми частицами минералов и раствором, а также механизмы взаимодействия твердой и жидкой фаз, основываются на двух методологических подходах. Первый из них опирается на принципы и идеи коллоидной химии, которые формируют теоретическую базу для понимания двойного электрического слоя [19]. Второй подход основывается на теоретических принципах химии координационных соединений. В рамках этого подхода реакции взаимодействия твердых частиц почвы с компонентами раствора рассматриваются как процессы формирования поверхностных комплексов [184].

В соответствии с первым подходом, более эффективное поглощение катионов свинца коллоидными частицами органоглин, по сравнению с частицами исходного глинистого минерала, можно объяснить увеличением отрицательного заряда коллоидных частиц органоглин (таблица 2.3). Физико-химическому подходу больше отвечает разновидность адсорбции, которую принято называть специфической. При специфической адсорбции, адсорбция на поверхности твердой фазы ионов какого-либо вида не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака; твердая фаза при этом приобретает электрический заряд. Это приводит к тому,

что вблизи поверхности, под действием сил электростатического притяжения, группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой. Согласно правилу адсорбции Панета – Фаянса – Хана [138], на поверхности кристаллического твердого тела из раствора электролита специфически адсорбируется ион, который способен встраивать его кристаллическую решетку или может образовывать с одним из ионов, входящим в состав кристалла, малорастворимое соединение. Маловероятно, что свинец встраивается в кристаллическую структуру модифицированного бентонита, но образование осадков его гидроксидов или солей вполне возможно. Наблюдаемое подкисление равновесного раствора при адсорбции свинца, по сравнению с раствором органоглины, 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 [179].

В бентоните постоянный отрицательный заряд достаточно высок, он составляет 90 – 95% от общего количества зарядов. Эта высокая плотность отрицательного заряда обусловлена существенной степенью изоморфного замещения, где Fe^{2+} или Mg^{2+} замещают элемент 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 и составляют большую часть поверхностной плотности заряда бентонита. Положительные заряды расположены, главным образом, на краях глинистых структур и составляют всего 5 – 10% от общего количества зарядов [173]. Согласно второму подходу, 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 следует заметить, что каждая молекула амфотерного ПАВ обладает двумя карбоксильными группами.

Молекулы ПАВ, добавленные в процессе синтеза органоглин, адсорбируются как на поверхности глин, так и проникают (по крайней мере, частично) в межпакетное пространство. Увеличение базального рефлекса было наиболее сильно выражено при первоначальном введении молекул бетаинов внутрь межпакетного пространства, а затем менялось незначительно при увеличении углеродной цепи ПАВ. Увеличение длины молекул бетаина, следовательно, заставляет их перестраиваться в существующем пространстве, а не расширять галереи дальше. Адсорбция амфотерных ПАВ в межпакетных пространствах является монослойной. Следует отметить, что при этом речь идет о небольших углеродных цепочках в составе молекулы.

Авторами [167], на основе результатов исследований инфракрасной (ИК) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и сорбционных экспериментов, предложены такие механизмы взаимодействия ионов Cd^{2+} с бентонитом и органоглинами, как электростатические взаимодействия, ионный обмен и поверхностное комплексообразование. Адсорбция ионов Cd^{2+} на органоглинах, содержащих амфотерные поверхностно-активные вещества, также объясняется хелатированием.

Таким образом, возможными механизмами поглощения катионов свинца органоглинами на основе амфотерных ПАВ являются ионный обмен, комплексообразование, осаждение гидроксидов и солей свинца, физическая адсорбция (рисунок 3.8).

Теоретически, электростатические межмолекулярные взаимодействия между молекулами неионогенных ПАВ и глинистыми минералами отсутствуют. Тем не менее, синтез органоглин с участием неионогенных ПАВ широко распространен [82, 155, 189]. По сравнению с ионогенными ПАВ, глины, модифицированные неионогенными соединениями, имеют гидрофобную поверхность без изменения степени поверхностного заряда [189]. Органоглины, синтезированные с неионогенными ПАВ, являются примером органоминеральных комплексов, образование которых основано не на ионном обмене, а на других механизмах. Авторы предполагают, что

молекулы неионных ПАВ взаимодействуют с силикатом через свои функциональные группы и через молекулы воды, связанные с обменными катионами глинистых минералов посредством ион-дипольных или водородных связей [42]. Также было отмечено, что неионогенные поверхностно-активные вещества адсорбируются на глинистых поверхностях за счет комбинации полярных притяжений, сил Ван-дер-Ваальса и слабых связей С-Н...О [51]. Это может привести к перемещению молекул воды и образованию органических слоев в межслоевом пространстве. Рентгеноструктурный анализ систем, содержащих неионогенные поверхностно-активные вещества и бентонит, показал, что данные ПАВ могут вызывать небольшое увеличение расстояния между слоями смектита [42].

В ходе сорбционного эксперимента, в результате взаимодействия исходных рабочих растворов нитрата свинца с минералом или органоглинами на основе как амфотерных, так и неионогенных ПАВ, происходит уменьшение рН равновесных растворов (с $8,51 \pm 0,05$ до $5,11 \pm 0,08$ в зависимости от типа ПАВ, используемого для модификации) по сравнению со значениями рН солевых вытяжек. (таблица 2.2). Известно, что при $\text{pH} > 6$ возможен переход катионов свинца в комплекс $\text{Pb}(\text{OH})^+$ (рисунок 3.4 (2)) или осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (рисунок 3.4 (3)) [11, 16]. Спектры рентгенострукторного анализа также показывают образование основного карбоната свинца (гидроцеруссита) в результате адсорбции Pb^{2+} на Na-бентоните в аналогичных экспериментальных условиях [158].

На наш взгляд, основным механизмом взаимодействия органоглин на основе неионных сурфактантов с катионами свинца является образование комплексных соединений (в том числе хелатных) между структурами молекул адсорбированного глиной ПАВ и катионом. Также возможно образование гидроксидов и солей свинца и физическое поглощение Pb^{2+} (рисунок 3.8).

Гипотетическое моделирование адсорбции Pb^{2+} на синтезированных органоглинах можно представить следующим образом (рисунок 3.8).

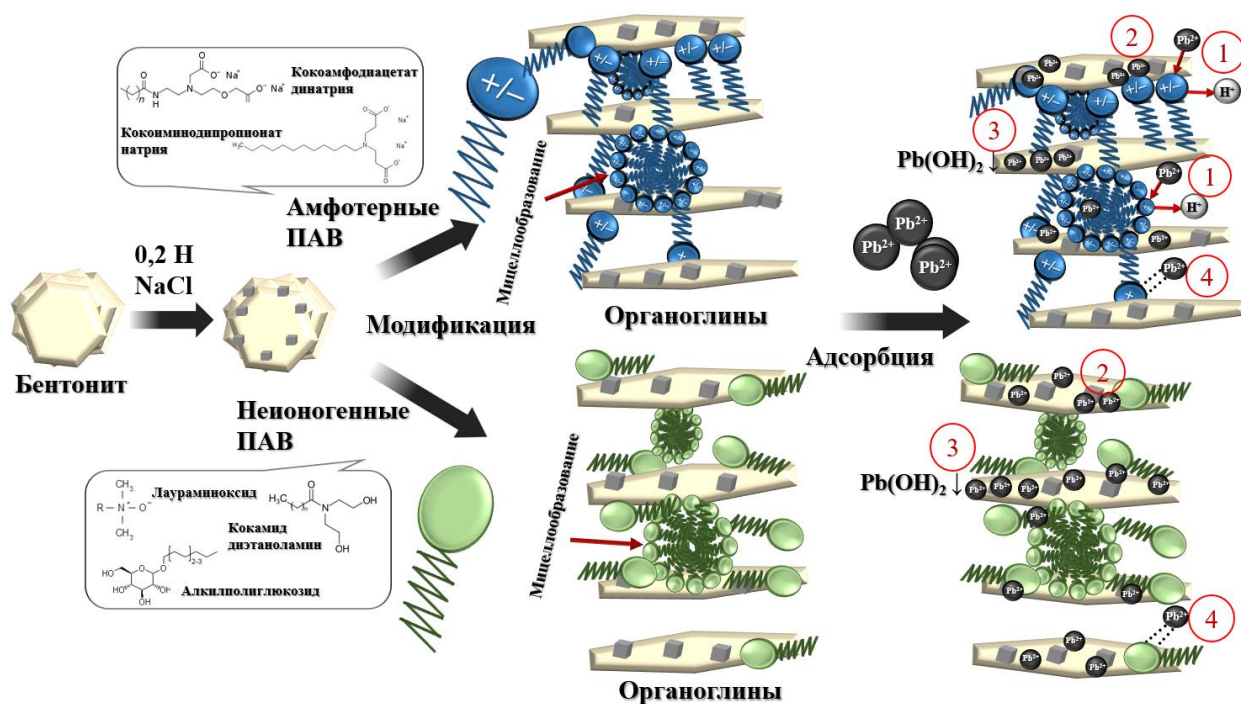


Рисунок 3.8 – Схематичное изображение возможных механизмов сорбции катионов Pb^{2+} на органоглинах, модифицированных амфотерными и неионогенными ПАВ: 1 – ионный обмен; 2 – комплексообразование; 3 – осаждение; 4 – дальноедействующие силы (физическая адсорбция)

ГЛАВА 4. ОЦЕНКА ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ОРГАНОГЛИН И ПРОДУКТОВ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ НА РАЗЛИЧНЫЕ БИОЛОГИЧЕСКИЕ ТЕСТ-ОБЪЕКТЫ

Определение общего уровня токсичности объектов окружающей среды исключительно на основании химических методов анализа в настоящее время является затруднительным, ввиду огромного разнообразия потенциальных токсикантов и отсутствия нормирования многих из них. Данную проблему решает использование метода биотестирования, при котором установление уровня токсичности происходит с помощью биологических объектов. Применение биотестирования имеет ряд преимуществ перед химическим анализом, посредством которого часто не удается обнаружить неустойчивые соединения или количественно определить ультрамалые концентрации поллютантов, а также учесть их комбинированное действие.

Для общей оценки токсичности объектов окружающей среды используют специальные организмы – тест-объекты. Определение токсичности методом биотестирования выполняется путем регистрации изменения тест-параметров (биологически значимых показателей) анализируемых тест-объектов. Критерием токсичности является достоверное количественное изменение тест-параметра (тест-параметров), на основании которого делается вывод о токсичности исследуемого образца. Среди тест-параметров для биотестирования наиболее часто используют выживаемость особей, поведенческие реакции, изменение морфологических характеристик, а также ферментативной и метаболической активности организмов [90]. В качестве тестовых объектов могут быть использованы самые разнообразные организмы: бактерии, простейшие, грибы, водоросли, растительные организмы, микроскопические рачки и др. [33].

Для изучения токсического действия органоглин и продуктов их взаимодействия с катионами свинца проводили биотестирование с

использованием в качестве тест-объектов почвенных микроорганизмов, выделенных из серой лесной пахотной почвы, сельскохозяйственных растений и специальных бактерий биотеста «Эколюм» (рисунок 4.1).



Рисунок 4.1 – Используемые биологические методы оценки токсического действия синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+}

Несмотря на то, что бентонитовые глины считаются малотоксичными материалами [102], информации об изучении токсичности природных глин различных месторождений для разных организмов крайне мало. Токсичность органоглин чаще увеличивается по сравнению с природными минералами в результате их модификации в разной степени токсичными органическими соединениями (Вагнер [197]). Известно, что органические модификаторы могут индуцировать токсичность за счет функциональных групп и фрагментов в их составе, причем наиболее токсичными чаще являются модификаторы с гидроксильными группами, а наименее токсичными – обладающие длинными алкильными цепями [101].

4.1 Токсическое действие синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на автохтонные почвенные микроорганизмы *in vitro*

Потенциальная токсичность используемых сорбентов для аборигенных почвенных микроорганизмов является важнейшей проблемой, определяющей возможность использования модифицированных органическими агентами

глин для ремедиации загрязненных экосистем [172]. Нами была исследована токсичность синтезированных органоглин в экспериментах, где в качестве тест-объектов использовались автохтонные бактерии из серой лесной пахотной почвы.

4.1.1 Токсичность синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на основе колониеобразующего теста

Для количественной оценки действия изучаемых сорбентов был проведен колониеобразующий тест *in vitro* с использованием внутреннего внесения бентонита, органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} в количестве 1% и 3% от объема среды (пункт 2.4.1). Результаты представлены на рисунках 4.2 и 4.3.

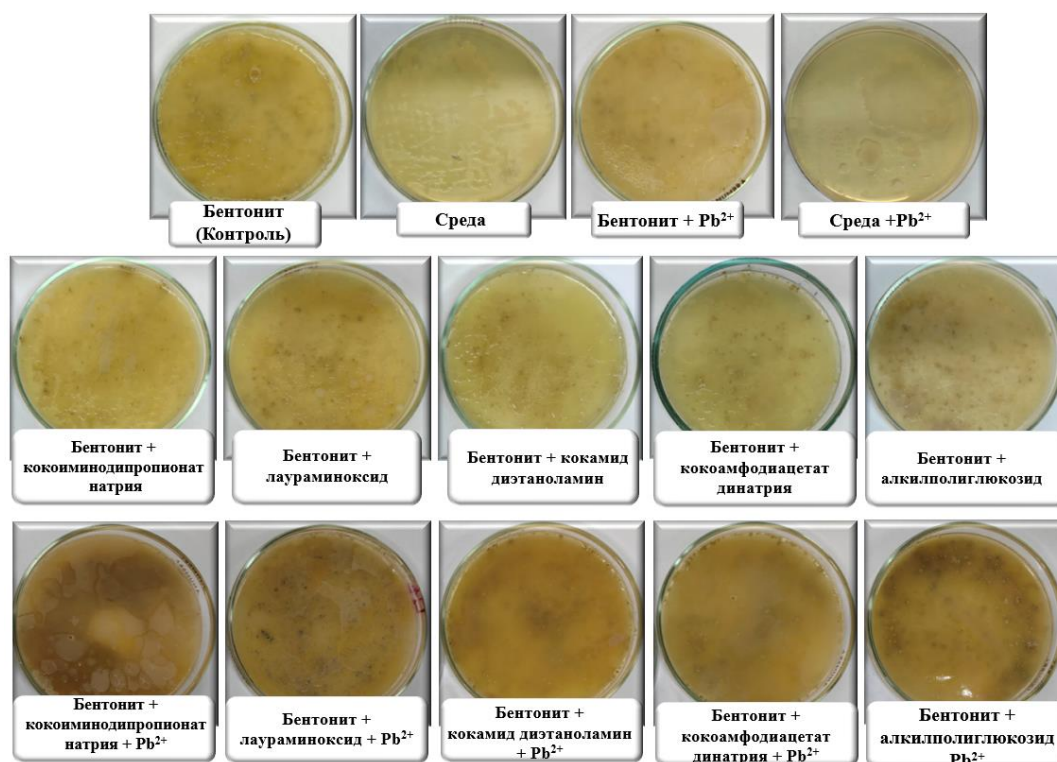


Рисунок 4.2 – Внешний вид колоний автохтонных микроорганизмов из серой лесной почвы при внесении бентонита, органоглин и продуктов взаимодействия органоглин с ионами Pb^{2+} в количестве 1% от объема среды после 48 часов культивирования

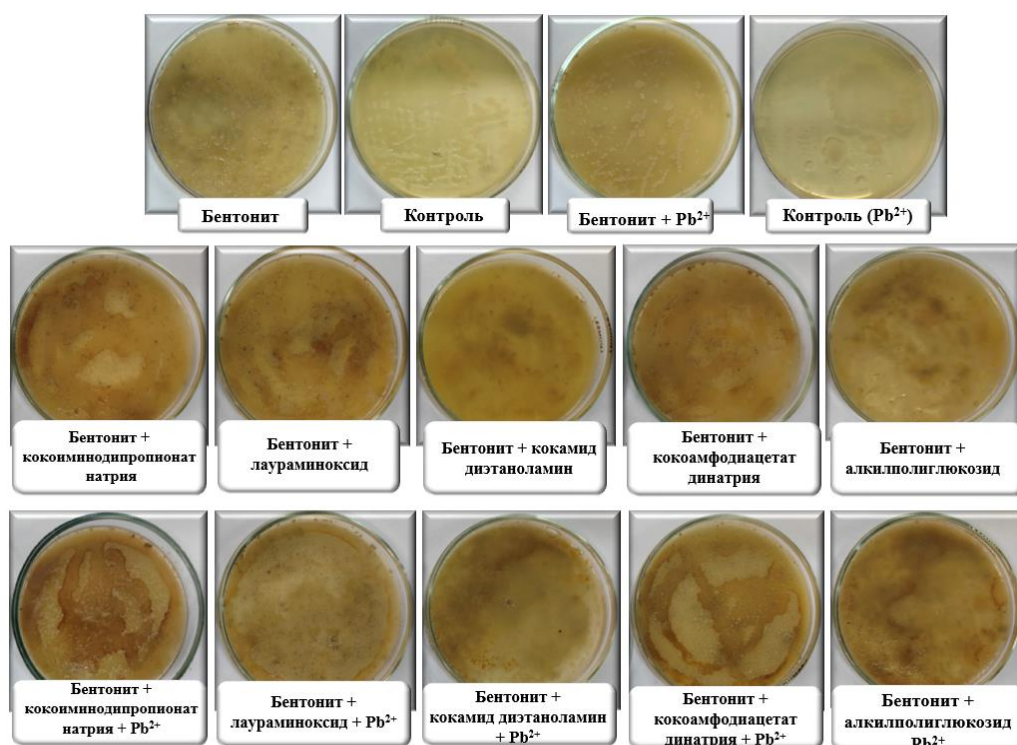


Рисунок 4.3 – Внешний вид колоний автохтонных микроорганизмов из серой лесной почвы при внесении бентонита, органоглин и продуктов взаимодействия органоглин с ионами Pb^{2+} в количестве 3% от объема среды после 48 часов культивирования

Результаты эксперимента позволили оценить количество колоний и рассчитать число КОЕ/мл (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Численность млн. КОЕ/мл при внесении 1% и 3% от объема среды бентонита / органоглин / продуктов их взаимодействия с Pb^{2+}

Объект	Количество млн. (10^6) КОЕ/мл	
	1%	3%
Бентонит (Контроль)	10,4	9,6
Бентонит + Pb(II)	5,4	4,2
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия	2,8	3,1
Органоглина с лаураминоксидом	4,2	3,2

Органоглина с кокамидом диэтаноламина	4,8	4,2
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия	5,3	5,1
Органоглина с алкилполиглюкозидом	8,5	8,6
Органоглина с кокоиминодипропионатом натрия + Pb(II)	7,4	5,6
Органоглина с лаураминооксидом + Pb(II)	6,6	6,7
Органоглина с кокамидом диэтаноламина + Pb(II)	11,5	10,8
Органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия + Pb(II)	12,4	12,8
Органоглина с алкилполиглюкозидом + Pb(II)	13,2	14,6
Среда	14,2	14,2
Среда + Pb(II)	1,1	1,1

Из анализируемых сорбентов максимальное количество бактерий наблюдалось в контрольном варианте (бентонит) – $10,4 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (1%) и $9,6 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (3%). Все органоглины ингибируют развитие бактерий и уменьшают число КОЕ по сравнению с исходным бентонитом. Степень уменьшения в каждом случае разная и определяется ПАВ, используемым для модификации. Для органоглин минимальное число КОЕ соответствует применению для модификации кокоиминодипропионата натрия (АПАВ) – $2,8 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (1%) / $3,1 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (3%) и лаураминооксида (НПАВ) – $4,2 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (1%) / $3,2 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (3%). Максимальное количество КОЕ и, соответственно, минимальная токсичность проявляется при внесении органоглины на основе алкилполиглюкозида (НПАВ) – $8,5 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (1%) / $8,6 \cdot 10^6$ КОЕ/мл (3%).

При внесении в культуральную среду продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} происходит увеличение числа КОЕ по сравнению с органоглинами: максимальное число КОЕ (1% / 3%) соответствует продукту взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} : $13,2 \cdot 10^6$ КОЕ / мл (1%) / $14,6 \cdot 10^6$ КОЕ / мл (3%), минимальное: органоглины с лаураминооксидом: $6,6 \cdot 10^6$ КОЕ / мл (1%), $6,7 \cdot 10^6$ КОЕ / мл (1%). Очевидно, токсичность органоглины снижается при образовании соединений с катионом

свинца на его поверхности. Также возможно положительное влияние аниона (нитрата) в составе адсорбированной соли свинца на развитие почвенных микроорганизмов.

4.1.2 Оценка влияния синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на биомассу микроорганизмов

Для оценки роста почвенных микроорганизмов определяли выход биомассы согласно пункту 2.4.1. Культивирование длилось 58 часов при $28^{\circ} - 30^{\circ}C$ в шейкере-инкубаторе, отбор биомассы проводили спустя 8, 24, 48 и 58 часов культивирования. Результаты представлены на рисунках 4.4 – 4.5.

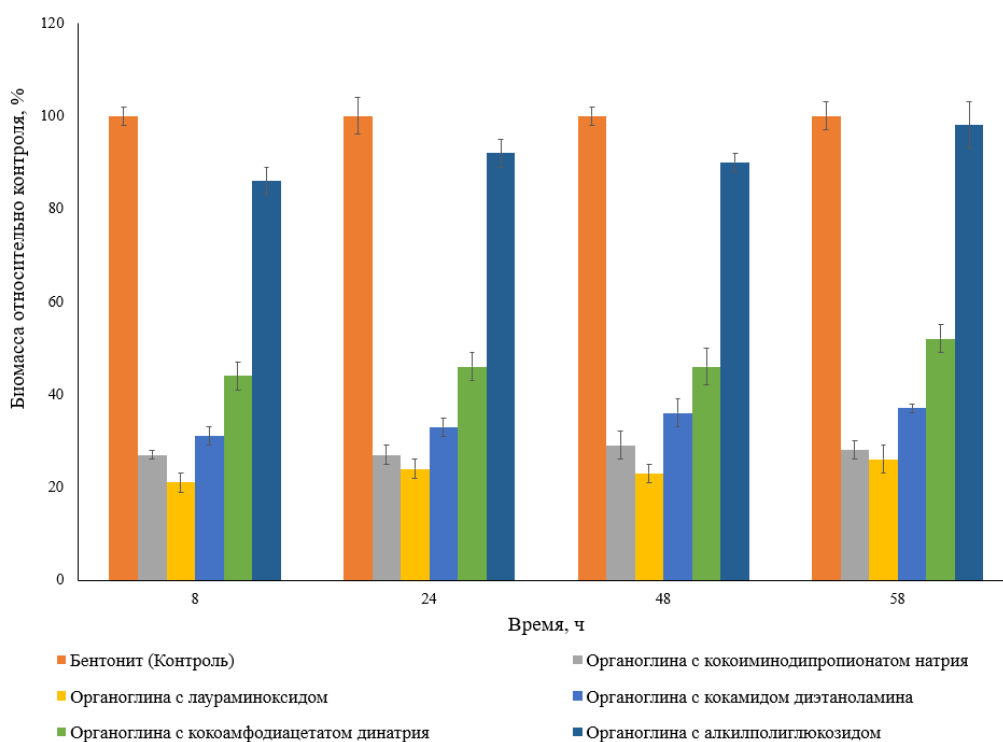


Рисунок 4.4 – Динамика биомассы микроорганизмов относительно контроля (чистый бентонит, 100 %) при внесении суспензий органоглин в количестве 1 % от объема среды

Установлено, что прирост биомассы, в целом, коррелирует с данными по изменению численности КОЕ микроорганизмов из серой лесной почвы. При внесении 1 % изучаемых органоглин биомасса микроорганизмов

уменьшается относительно контроля (бентонит – 100 %) на 2 – 79 %, в зависимости от времени культивирования и типа ПАВ, выбранного для модификации. Минимальные значения биомассы соответствуют органоглине с лаураминоксидом – 21 ± 2 % (8 ч культивирования), 26 ± 3 % (58 ч культивирования). Максимальные значения биомассы наблюдаются в варианте органоглины с алкилполиглюкозидом – 86 ± 3 % (8 ч культивирования), 98 ± 5 % (58 ч культивирования) (рисунок 4.4).

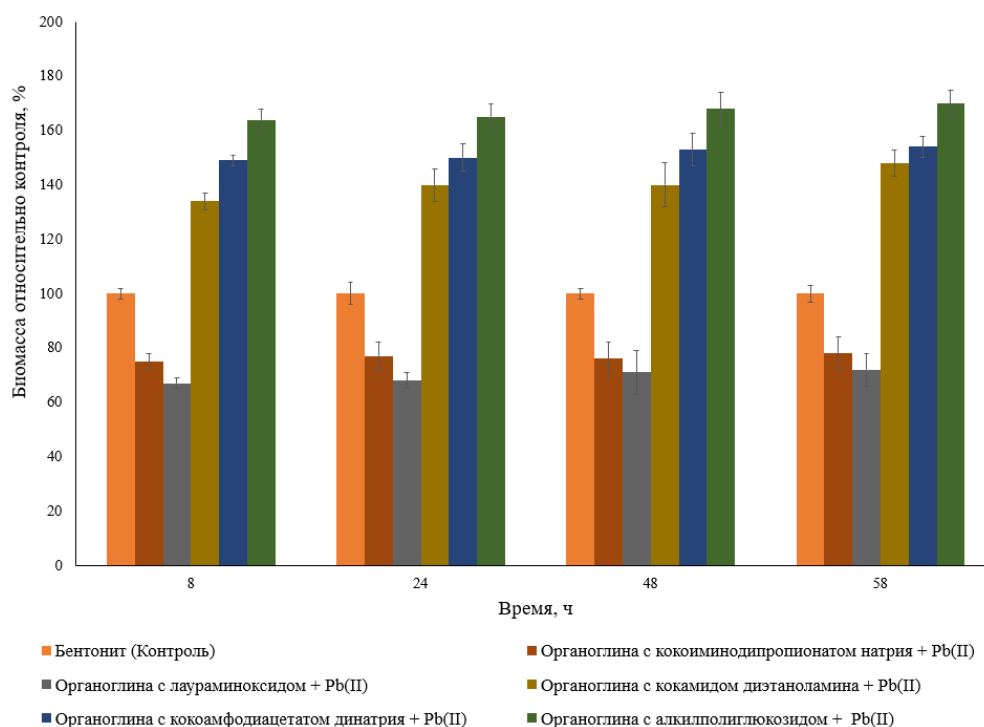


Рисунок 4.5 – Динамика биомассы микроорганизмов относительно контроля (чистый бентонит, 100 %) при внесении суспензий продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} в количестве 1 % от объема среды

При внесении 1 % продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} биомасса микроорганизмов уменьшается относительно контроля (бентонит – 100 %) на 22 – 33 % – для продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} и продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия с Pb^{2+} . Для остальных вариантов биомасса превышает показатели контроля на 34 – 70 %, в зависимости от ПАВ.

Минимальные значения биомассы характерны для продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} – 67 ± 2 % (8 ч культивирования), 72 ± 6 % (58 ч культивирования), максимальные – у продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} – 164 ± 4 % (8 ч культивирования), 170 ± 5 % (58 ч культивирования) (рисунок 4.5).

При внесении органоглин в количестве 3 % от объема среды, биомасса микроорганизмов уменьшается на 7 – 79 %, в зависимости от времени культивирования, но для органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и органоглины с алкилполиглюкозидом спустя 58 ч культивирования биомасса превышает показатели контроля на 10, 21 %, соответственно (рисунок 4.6).

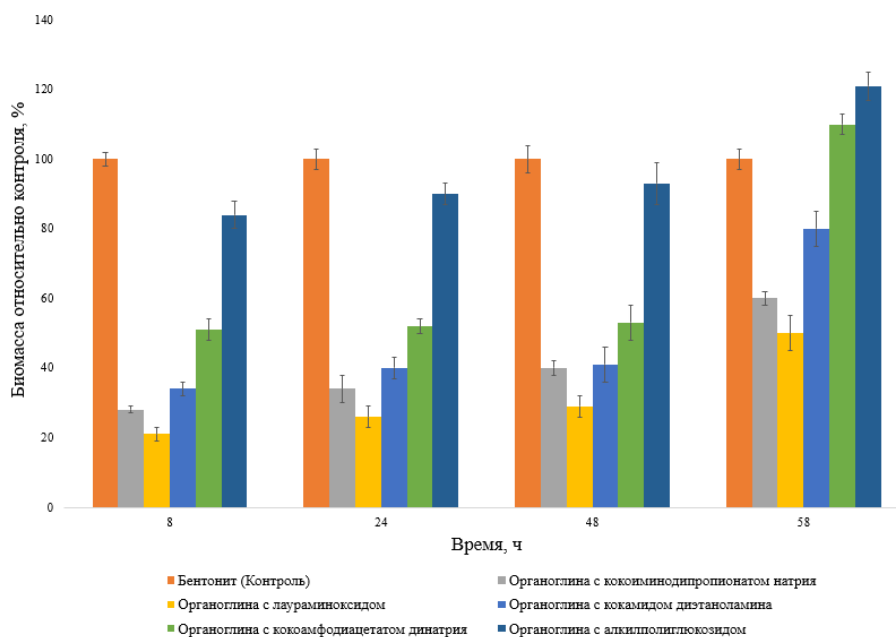


Рисунок 4.6 – Динамика биомассы микроорганизмов относительно контроля (чистый бентонит, 100 %) при внесении суспензий органоглин в количестве 3 % от объема среды

Таким образом, минимальные значения биомассы характерны для органоглины с лаураминоксидом – 21 ± 2 % (8 ч культивирования), 50 ± 5 % (58 ч культивирования), максимальные – для органоглины с алкилполиглюкозидом – 84 ± 4 % (8 ч культивирования), 121 ± 4 % (58 ч культивирования) (рисунок 4.6).

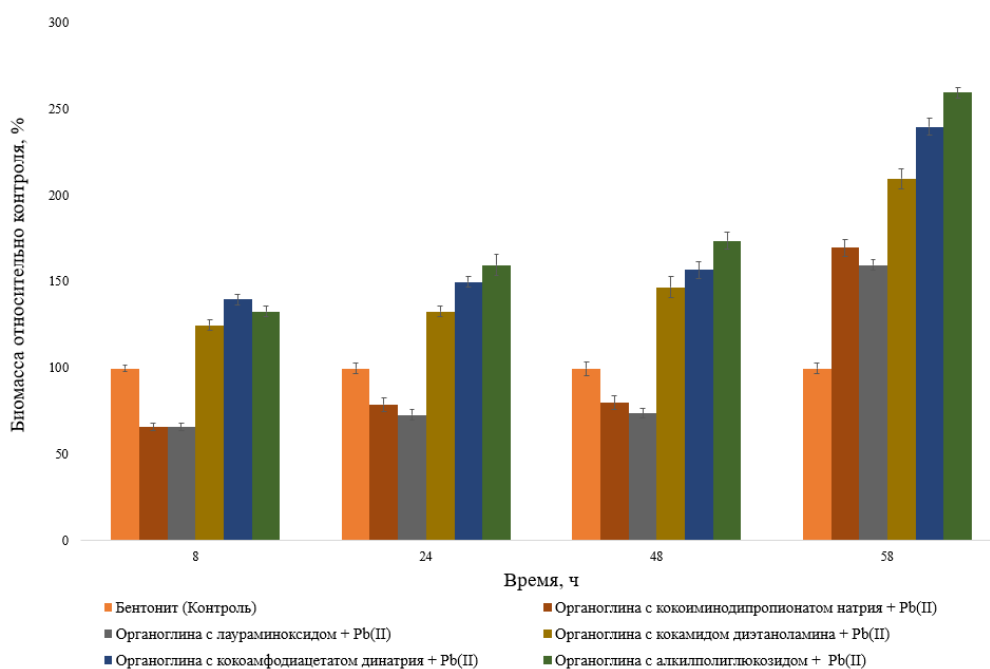


Рисунок 4.7 – Динамика биомассы микроорганизмов относительно контроля (чистый бентонит, 100 %) при внесении суспензий продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} в количестве 3 % от объема среды

При внесении продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} в количестве 3% от объема среды, биомасса микроорганизмов уменьшается на 20 – 34 %, в зависимости от времени культивирования (8 – 48 ч), для продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} и продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия с Pb^{2+} , спустя 58 ч культивирования биомасса превышает показатели контроля на 60 % для продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} и на 70 % – для продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия с Pb^{2+} . Остальные варианты адсорбентов превышали показатели биомассы относительно контроля на 21 – 160 % в зависимости от времени культивирования и типа ПАВ, выбранного для модификации глин. Минимальные значения биомассы в варианте продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} – 66 ± 2 % (8 ч культивирования), 160 ± 3 % (58 ч культивирования), продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия с Pb^{2+} – 66

$\pm 2 \%$ (8 ч культивирования), $170 \pm 5 \%$ (58 ч культивирования), максимальные – у продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом Pb^{2+} – $133 \pm 3 \%$ (8 ч культивирования), $260 \pm 3 \%$ (58 ч культивирования) и продукта взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия Pb^{2+} – $140 \pm 3 \%$ (8 ч культивирования), $240 \pm 5 \%$ (58 ч культивирования).

Проведенные микробиологические эксперименты показывают, что, на основе численности колониеобразующих единиц и величины биомассы, минимальный токсический эффект при прямом внесении 1 и 3 % органоглин или их суспензии характерен для органоглины с алкилполиглюкозидом и органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия. Максимальный токсический эффект при прямом внесении 1 и 3 % органоглин или их суспензии характерен для органоглин на основе кокоиминодипропионата натрия и лаураминооксида.

Для продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} наблюдается схожая тенденция: при прямом внесении 1 и 3 % органоглин или их суспензии максимальный токсический эффект наблюдается у продукта взаимодействия органоглины с лаураминооксидом с Pb^{2+} , отсутствие токсичности – у продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} и продукта взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия с Pb^{2+} .

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

Посевные качества семян тест-объектов в присутствии бентонита/ органоглин/ продуктов их взаимодействия с Pb^{2+}

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.*) (пункт 2.3.3). Органоглины в количестве 10 г помещали в чашки Петри и проводили высев кресс-салата и редиса по 20 семян на чашку. Через 3 – 5 суток после замачивания

производили учёт проросших семян для определения энергии прорастания и всхожести. Результаты представлены на рисунке 4.7.

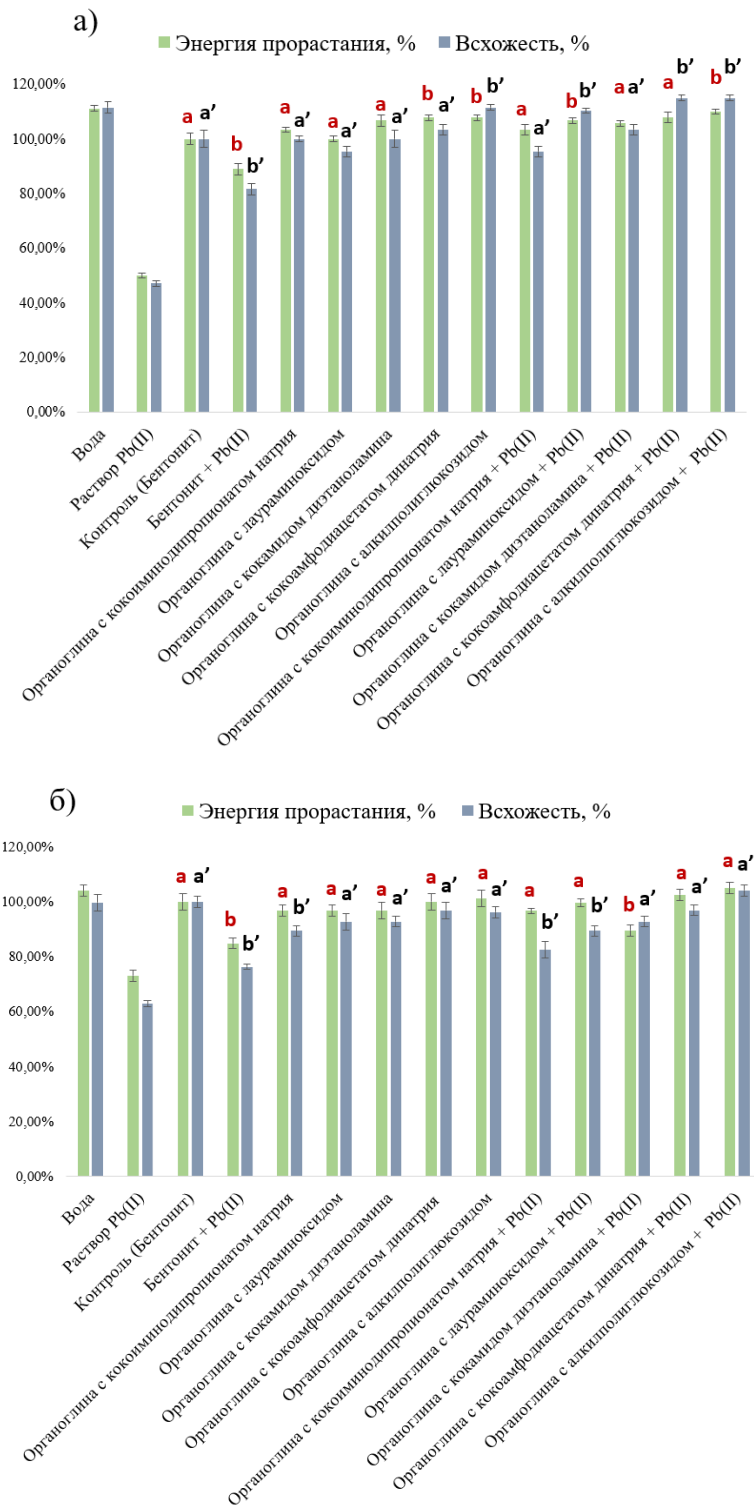


Рисунок 4.7 – Влияние органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на посевные качества семян: а) кресс-салата; б) редиса. Варианты, не имеющие значимых различий от контроля – **a, a'**, имеющие значимые различия – **b, b'**

Статистически значимое (b) (по t-критерию Стьюдента) 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 ± 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 диэтаноламина 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 лаураминоксидом 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.

Морфометрические характеристики тест-объектов в присутствии бентонита/ органоглин/ продуктов их взаимодействия с Pb^{2+}

По истечению 7 суток с момента посева семян измеряли длину корней и гипокотили проростков. Результаты представлены на рисунке 4.8.

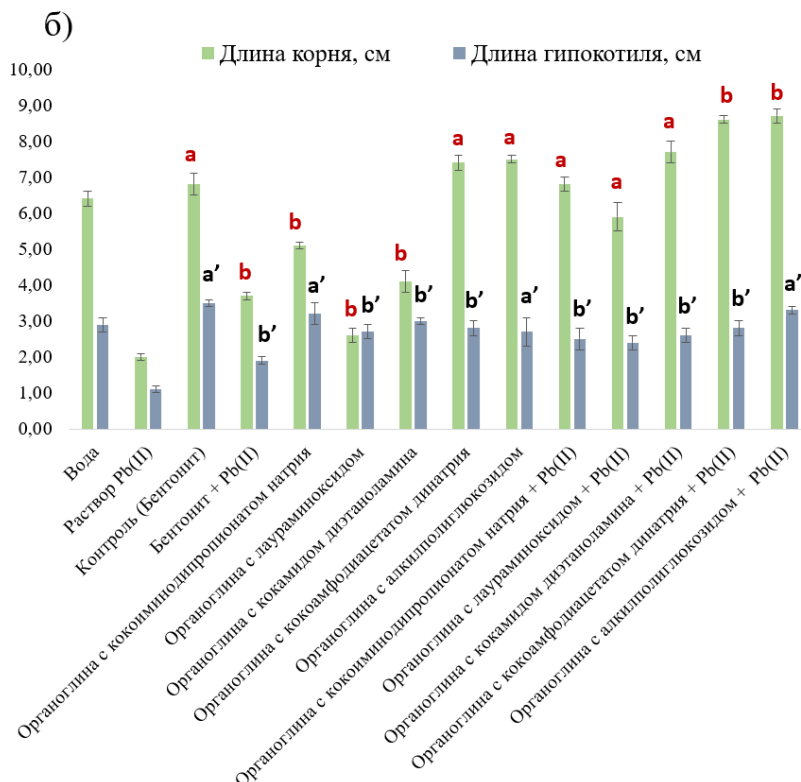
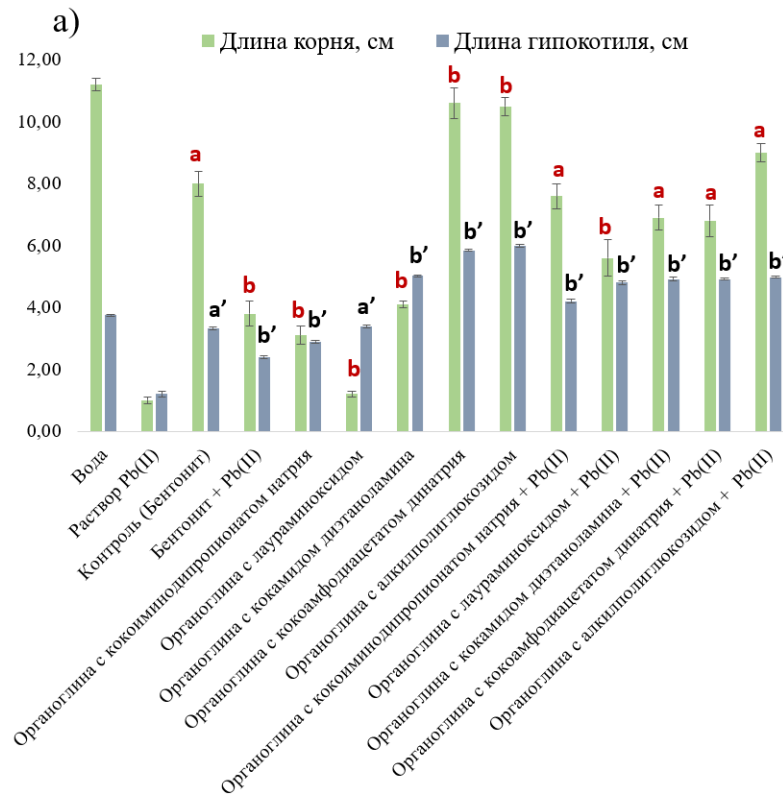


Рисунок 4.8 – Влияние органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на морфометрические характеристики семян: а) кресс-салата; б) редиса

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.

Таким образом, в зависимости от того, какой показатель тест-объектов мы рассматриваем при изучении токсичности, токсические свойства органоглин и продуктов их взаимодействия с тяжелым металлом проявляются в разной степени.

Биомасса проростков тест-объектов в присутствии бентонита/органоглин/продуктов их взаимодействия с Pb^{2+}

Анализ биомассы проростков, измеренной на 7е сутки выращивания, показал схожую тенденцию влияния внесенных сорбентов, что и анализ морфометрических характеристик (рисунок 4.9).

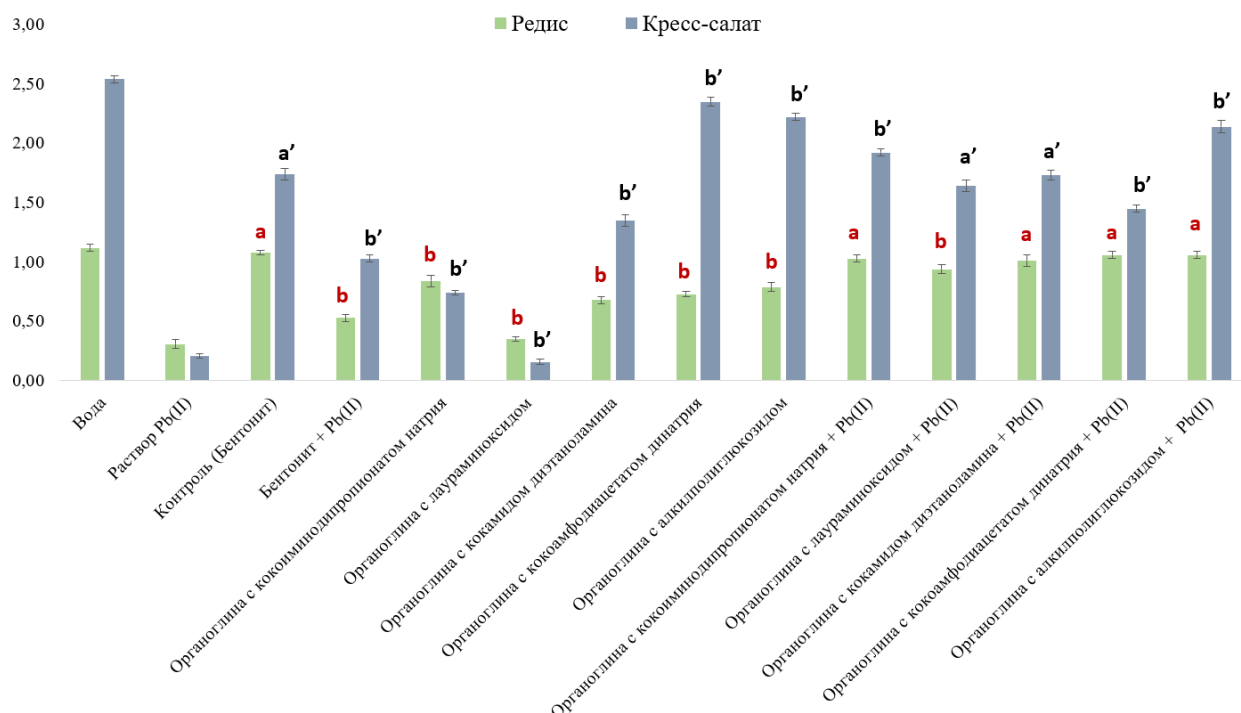


Рисунок 4.9 – Влияние органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} на биомассу проростков тест-объектов. Варианты, не имеющие значимых различий от контроля – **a, a'**, имеющие значимые различия – **b, b'**

Статистически значимое уменьшение биомассы проростков кресс-салата по сравнению с контролем наблюдалось для органоглины с кокоиминодипропионатом натрия – на 57% ниже чистого бентонита, органоглины с лаураминоксидом – на 91%, органоглины с кокамидом диэтанолamina – на 28%, продукта взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия с Pb^{2+} – на 17 %. Статистически значимое увеличение биомассы кресс-салата характерно для органоглины с

кокоамфодиацетатом динатрия – на 10 % выше контроля, органоглины с алкилполиглюкозидом – на 28 %, продукта взаимодействия кокоиминодипропионата натрия с Pb^{2+} – на 10%, продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} – на 23 %.

Для редиса статистически значимое снижение биомассы проростков наблюдается для всех вариантов синтезированных органоглин на 22 % – 68 % ниже контроля в зависимости от типа ПАВ, выбранного для модификации, и для продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} – на 13%. Минимальное значение биомассы соответствует органоглине с лаураминоксидом (на 68 % ниже контроля).

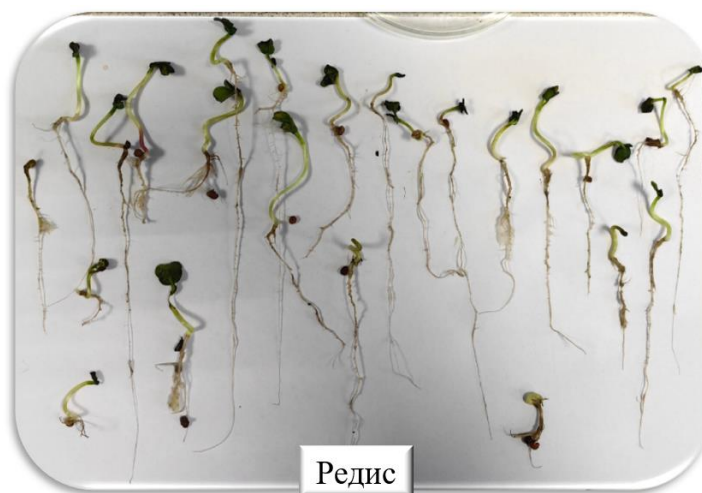
Фитотестирование синтезированных сорбентов показало, что на основании данных по посевным качествам семян кресс-салата ни одна из органоглин или продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} не обладает токсичностью, в случае редиса максимальной токсичностью относительно контроля (исходный бентонит) по данным энергии прорастания обладает продукт взаимодействия органоглины с кокамидом диэтаноламина с Pb^{2+} , по данным всхожести – органоглина с кокоиминодипропионатом натрия и продукт ее взаимодействия с Pb^{2+} и продукт взаимодействия органоглины с лаураминоксидом с Pb^{2+} . Остальные варианты органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} незначительно влияли (в пределах допустимых погрешностей) на изменение посевных качеств как редиса, так и кресс-салата. Таким образом, на примере синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} видно, что посевные качества семян малочувствительны к внешним химическим воздействиям.

По данным изменения морфометрических характеристик, на основании уменьшения длины корня кресс-салата, максимальный токсический эффект обнаружен при внесении органоглины с лаураминоксидом и органоглины с кокоиминодипропионатом натрия. Отсутствие токсичности характерно для органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и органоглины с алкилполиглюкозидом: данные органоглины стимулировали рост длины

корня кресс-салата. Токсический эффект относительно длины гипокотилия кресс-салата наблюдался только в случае органоглины с кокоиминодипропионатом натрия. Остальные варианты адсорбентов увеличивали длину гипокотилия. В случае редиса максимальной токсичностью на основании данных по длине и корня, и гипокотилия обладает органоглина с лаураминоксидом и продукт ее взаимодействия с Pb^{2+} . При этом, продукты взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и Pb^{2+} и органоглины с алкилполиглюкозидом и Pb^{2+} стимулировали длину корня редиса.

Анализ биомассы проростков кресс-салата показал, что наибольшей токсичностью обладает органоглина с лаураминоксидом, редиса – и органоглина с лаураминоксидом, и продукт ее взаимодействия с Pb^{2+} . Стимулирующее влияние на прирост биомассы проростков кресс-салата характерно для органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и органоглины с алкилполиглюкозидом, продукта взаимодействия органоглины с кокоиминодипропионатом натрия и Pb^{2+} , продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом и Pb^{2+} .

На основании изучения тест-параметров при фитотестировании установлено, что наиболее чувствительным тест-объектом в данных экспериментах является редис, заметно подвергающийся значительным морфологическим и морфометрическим изменениям при внесении токсичных продуктов (рисунок 4.10).



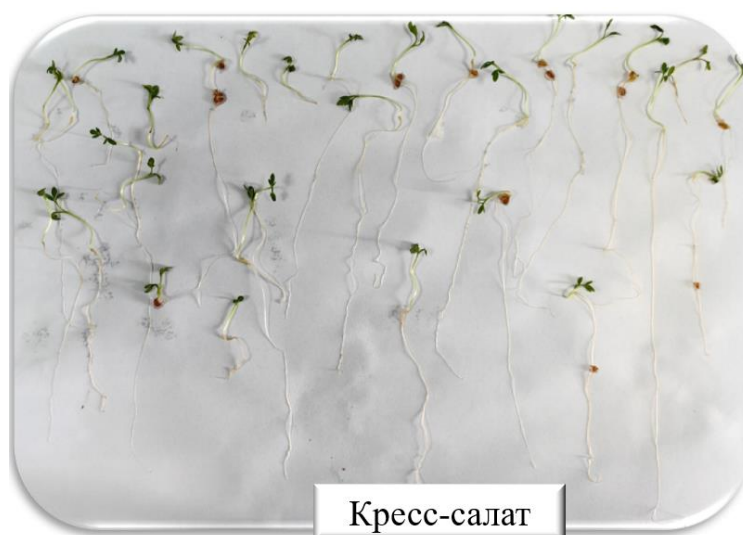


Рисунок 4.10 – Влияние органоглины на основе кокоиминодипропионата натрия на анализируемые тест-объекты

При фитотестировании продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} тест-параметры кресс-салата и редиса изменялись аналогично действию органоглин: повышенной токсичностью обладал продукт взаимодействия органоглины с лаураминоксидом и Pb^{2+} и органоглины с кокоиминодипропионатом натрия и Pb^{2+} , минимальной – продукт взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом и Pb^{2+} и продукт взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и Pb^{2+} . При этом, органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия и органоглина с алкилполиглюкозидом стимулирующе влияла на длину корня кресс-салата; длина гипокотыля кресс-салата увеличивалась при внесении органоглины с кокамидом диэтаноламина, органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия и органоглины с алкилполиглюкозидом и всеми вариантами продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} . Для редиса увеличение длины корня стимулировало внесение продукта взаимодействия органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия с Pb^{2+} и продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} . На биомассу проростков кресс-салата положительно влияли продукты взаимодействия органоглины с

кокоиминодипропионатом натрия с Pb^{2+} , органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} .

4.3 Определение интегральной токсичности органоглин и продуктов их взаимодействия с $Pb(II)$ биосенсорным методом

Для каждой органоглины были последовательно проведены измерения на токсичность водных вытяжек (соотношение твердой и жидкой фазы 1 : 10) [10]) из трех пар образцов («контрольный / экспериментальный») биосенсором тест-системы «Эколюм». Токсичность образца оценивали по относительной разнице интенсивности биолюминесценции микроорганизмов контрольного и экспериментального образцов и расчету индекса токсичности (Т) по формуле 4.1.

$$T = \frac{I_k - I_o}{I_k} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

где I_k – интенсивность люминесценции контрольного образца бактерий, I_o — интенсивность люминесценции бактерий после добавления водной вытяжки исследуемого образца.

Если индекс токсичности составляет более 20% образец считают токсичным, больше 50% – высокотоксичным. Результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты анализа токсичности образцов бентонита / органоглин / продуктов их взаимодействия с Pb^{2+} , полученных биосенсорным методом с использованием биосенсора тест-системы «Эколюм»

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 лаураминоксидом	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 лаураминоксидом + 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 лаураминоксидом (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.

По проведенным экспериментам по оценки токсичности синтезированных органоглин и продуктов их взаимодействия с Pb²⁺ относительно чистого бентонита с использованием микробиологических, фитотоксических и инструментальных (биосенсорных) методов можно сделать вывод, что повышенным токсическим эффектом на тест-объекты обладает органоглина с лаураминоксидом (НПАВ) и, в зависимости от способа оценки токсичности и тест-параметра, – органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (ЦПАВ) (микробиологические эксперименты, фитотестирование – оценка посевных качеств, оценка морфометрических характеристик). Минимальное токсическое воздействие, в

зависимости от способа оценки токсичности и тест-параметра, проявляется у органоглины с алкилполиглюкозидом (НПАВ) (для всех тестов), органоглины с кокоамфодиацетатом динатрия (ЦПАВ) (фитотестирование – оценка всхожести (редис), оценка морфометрических характеристик, биосенсорный метод).

Для продуктов взаимодействия органоглин с Pb^{2+} наблюдается повышенная токсичность по отношению к анализируемым тест-объектам у продукта взаимодействия органоглины с лаураминоксидом (НПАВ) с Pb^{2+} , практически полное отсутствие токсичности (минимальная токсичность) характерно для продукта взаимодействия органоглины с алкилполиглюкозидом с Pb^{2+} .

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 аминозамещенных 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 лаураминоксидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с алкилполиглюкозидом (неионогенным ПАВ) < органоглина с кокоамфодиацетатом динатрия (амфотерным ПАВ) < органоглина с кокоиминодипропионатом натрия (амфотерным ПАВ). Максимальное значение K_d 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 лаураминоксидом < 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 лаураминоксидом < 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 сурфактантов.

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 лаураминоксидом (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 используемой литературы

1. Анисимов, В.С. Влияние органического вещества на параметры селективной сорбции кобальта и цинка почвами и выделенными из них илистыми фракциями / В.С. Анисимов, И.В. Кочетков, С.В. Круглов, Р.М. Алексахин // Почвоведение. – 2011. – № 6. – С. 675–684.
2. Евтюхов, С.А. Изучение сорбционных свойств природных алюмосиликатов (глина, суглинок, супесь, цеолит) / С.А. Евтюхов, В.Г. Березюк // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76. – № 9. – С. 1454–1457.
3. Борисов, Г.С. Основные процессы и аппараты химической технологии: Пособие по проектированию / Г.С. Борисов, В.П. Брыков, Ю.И. Дытнерский [и др.] ; под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Альянс, 2015. 496 с.
4. Гагарина, Э.И. Глинистые минералы в слабоподзоленных почвах абрадированных моренных равнин Северо–Запада России / Э.И. Гагарина, Т.А. Соколова, Е.Ю. Сухачёва // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. – 2014. – №. 4. – С. 3–12.
5. Городнов, В.Д. Физико–химические методы предупреждения осложнений в бурении / В.Д. Городнов. – 2-е изд. – М.: Недра, 1984. – 229 с.
6. ГОСТ 12038–84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 64 с.
7. ГОСТ 26483–85 Почвы. Определение рН солевой вытяжки, обменной кислотности, обменных катионов, содержания нитратов, обменного аммония и подвижной серы методами ЦИНАО: Сб. ГОСТов. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 4 с.
8. Добровольский, В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – М.: Мысль, 1983. – 272 с.
9. Елина, Е.А. Оценка состояния почв методом биоиндикации с помощью универсального регистрирующего биоиндикатора / Е.А. Елина // Научные исследования и разработки молодых ученых. – 2016. – № 11. – С. 31–36.

10. Зенова, Г. М. Практикум по биологии почв / Г.М. Зенова, А.Л. Степанов, А.А. Лихачева, Н.А. Манучарова, Н. А. – М.: Издательство Московского университета, 2002. – 120 с.
11. Зырин, Н.Г. Сорбция свинца и состояние поглощенного элемента в почвах и почвенных компонентах Текст. / Н.Г. Зырин, А.В. Сердюкова, Т.А. Соколова // Почвоведение. — 1986. – № 4. – С. 39–44.
12. Каспржицкий, А.С. Комплексное исследование состава и структурных особенностей породообразующих минералов бентонитовых глин Миллеровского месторождения / А.С. Каспржицкий, А.В. Морозов, Г.И. Лазаренко [и др.] // Инженерный вестник Дона. – 2013. – № 3 (26). – С. 110.
13. Корнилович, Ю.Б. Структура и поверхностные свойства механо–химически активированных силикатов и карбонатов / Ю.Б. Корнилович. – Киев: Наукова Думка, 1994. – 128 с.
14. Кривошеин, Д.А. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. Учеб. пособие / Д.А. Кривошеин, П.П. Кукин, В.Л. Лапин [и др.] – М.: Высшая школа, 2003. – 344 с.
15. МР 01.018-07. Методика определения токсичности химических веществ, полимеров, материалов и изделий с помощью биотеста "Эколюм". – М.: ФГУЗ "Федеральный центр гигиены и эпидемиологии" Роспотребнадзора, 2007.
16. Минеев, В.Г. Тяжелые металлы и окружающая среда в условиях современной химизации. Сообщение 2. Свинец // В.Г. Минеев, А.А. Алексеев, Т.А. Тришина // Агрохимия. – 1982. – № 9. – С. 126–140.
17. Николаев, П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств / П.В. Николаев, Н.А. Козлов, С.Н. Петрова. – Иваново: Ивановский государственный химико–технологический университет, 2007. – 116 с.
18. Осипов, В.И. Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, Н.А. Румянцева; под ред. Е.М. Сергеева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.

19. Переломов, Л.В. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами / Л.В. Переломов, К.Б. Чилаева, А.Ю. Швыкин, Ю.М. Атрощенко // *Агрохимия*. – 2017. – № 2. – С. 99–107.
20. Переломов, Л.В. Молекулярные механизмы взаимодействия между микроэлементами и микроорганизмами в биокосных системах (биосорбция и биоаккумуляция) / Л.В. Переломов, И.В. Переломова, Д.Л. Пинский // *Агрохимия*. – 2013. – № 3. – С. 80–94.
21. Пинский, Д.Л. Ионообменные процессы в почвах / Д.Л. Пинский. – Пушкино: ОНТИ Пушкинского научного центра РАН, 1997. – 166 с.
22. Покидько, Б.В. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните / Б.В. Покидько, Е.Ф. Буканова, И.А. Титорский, М.Б. Ильина // *Тонкие химические технологии*. – 2009. – Т. 4, № 1. – С. 77–83.
23. Середин, В.В. Изменение физико–химических свойств глин, подверженных давлению / В.В. Середин, О.С. Ситева, К.А. Алванян, А.В. Адрианов // *Недропользование*. – 2020. – Т. 20, №. 4. – С. 304–316.
24. Соколова, Т.А. Глинистые минералы в почвах: Учебное пособие / Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2005. – 336 с.
25. Спозито, Г. Распределение потенциально опасных следов металлов / Г. Спозито // *Некоторые вопросы токсичности ионов металлов*. – М.: Мир, 1993. – С. 9–24.
26. Тарасевич, Ю.И. Строение и химия поверхностных слоистых силикатов / Ю.И. Тарасевич. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 246 с.
27. Трофимов, С.Я. Минеральные компоненты почв: учебное пособие по некоторым главам курса химии почв / С.Я. Трофимов, Т.А. Соколова, Т.Я. Дронова, И.И. Толпешта. – Тула: Гриф и К, 2007. – 104 с.
28. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. – 3-е изд., стер., исп. – М.: Альянс, 2004. – 463 с.
29. Янин, Е.П. Ремедиация территорий, загрязненных химическими элементами: общие подходы, правовые аспекты, основные способы

(зарубежный опыт) / Е.П. Янин // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2014. – №. 3. – С. 3–105.

30. Abdi, O. A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents / O. Abdi, M. Kazemi // J. Mater. Environ. Sci. – 2015. – Vol. 6, Iss. 5. – P. 1386–1399.

31. Abhari, P.S. Adsorption of Lead Ions by a Green AC/HKUST–1 Nanocomposite / P.S. Abhari, F. Manteghi, Z. Tehrani // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, Iss. 9. – 1647.

32. Aendo, P. Carcinogenic risk of Pb, Cd, Ni, and Cr and critical ecological risk of Cd and Cu in soil and groundwater around the municipal solid waste open dump in central Thailand / P. Aendo, R. Netvichian, P. Thiendesakul, S. Khaodhiar // J. Env. Public Health. – 2022. – Vol. 2022. – 3062215.

33. Ahlf, W. Sediment Toxicity Assessment: Rationale for effect classes (5 pp) / W. Ahlf, S. Heise // J. Soils and Sediments. – 2005. – Vol. 5. – P. 16–20.

34. Akbulut, S. Electrokinetic properties of surfactant modified clays / S. Akbulut, Z.N. Kurt, S. Arasan // International Journal of Civil & Structural Engineering. – 2010. – Vol. 1, Iss. 3. – P. 354–361.

35. Akcay, G. The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM) / G. Akcay, E. Kılınc, M. Akcay // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2009. – Vol. 335, Iss. 1–3. – P. 189–193.

36. Al Duri, B. Basic dye adsorption on carbon using a solid–phase diffusion model / B. Al Duri, G. McKay // The Chemical Engineering Journal. – 1988. – Vol. 38, Iss. 1. – P. 23–31.

37. Al–Jlil, S.A. Kinetic of Adsorption of Chromium and Lead Ions on Bentonite Clay Using Novel Internal Parallel Model / S.A. Al–Jlil // Res. J. Environ. Toxicol. – 2015. – Vol. 9, Iss. 1. – P. 1–16.

38. Al–Kahtany, K. Heavy metal pollution in surface sediments and human health assessment in southern Al–Khobar coast, Saudi Arabia / K. Al–Kahtany, H.E. Nour, S. Giacobbe [et al.] // Marine Pollution Bulletin. – 2023. – Vol. 187. – 114508.

39. Alvarez, A. Actinobacteria: current research and perspectives for bioremediation of pesticides and heavy metals / A. Alvarez, J.M. Saez, J.S.D. Costa [et al.] // *Chemosphere*. – 2017. – Vol. 166. – P. 41–62.
40. Ammar, H.B. Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation / H.B. Ammar, M.B. Brahim, R. Abdelhédi, Y. Samet // *Sep. Purif. Technol.* – 2016. – Vol. 157. – P. 9–16.
41. Amuda, O.S. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon / O.S. Amuda, A.A. Giwa, I.A. Bello // *Biochem. Eng. J.* – 2007. – Vol. 36, Iss. 2. – P. 174–181.
42. Andrunik, M. Modification of bentonite with cationic and nonionic surfactants: Structural and textural features / M. Andrunik, T. Bajda // *Materials*. – 2019. – Vol. 12, Iss. 22. – 3772.
43. Application of the Ion Exchange Process for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. – Viena: International Atomic Energy Agency, 2002. – 115 p.
44. Avalosm F. Phosphonium salt intercalated montmorillonites / F. Avalos, J. Ortiz, R. Zitzumbo [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43, Iss. 1. – P. 27–32.
45. Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater / M.A. Barakat // *Arab. J. Chem.* – 2011. – Vol. 4, Iss. 4. – P. 361–377.
46. Barakat, M.A. Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater / M.A. Barakat, E. Schmidt // *Desalination*. – 2010. – Vol. 256, Iss. 1–3. – P. 90–93.
47. Barrer, R.M. Intercalation and sorption by montmorillonite // R.M. Barrer, D.M. MacLeod // *Transact. Faraday Soc.* – 1954. – Vol. 50. – P. 980–989.
48. Beck, S.M. Beyond Impervious: Urban Land–Cover Pattern Variation and Implications for Watershed Management / S.M. Beck, M.R. McHale, G.R. Hess // *Env. Manag.* – 2016. – Vol. 58. – P. 15–30.

49. Belkacem, M. Treatment characteristics of textile wastewater and removal of heavy metals using the electroflotation technique / M. Belkacem, M. Khodir, S. Abdelkrim // *Desalination*. – 2008. – Vol. 228, Iss. 1–3. – P. 245–254.
50. Bergaya, F. General introduction: clays, clay minerals, and clay science / F. Bergaya, G. Lagaly // *Developments in clay science*. – 2006. – Vol. 1. – P. 1–18.
51. Beveridge, A. The influence of surfactants on the adsorption of heavy metal ions by clays / A. Beveridge, W.F. Pickering // *Water Research*. – 1983. – Vol. 17, Iss. 2. – P. 215–225.
52. Bharagava, R.N. Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries / R.N. Bharagava, S. Mishra // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – Vol. 147. – P. 102–109.
53. Boros–Lajszner, E. Use of zeolite to neutralise nickel in a soil environment / E. Boros–Lajszner, J. Wyszowska, J. Kucharski // *Environ. Monit. Assess.* – 2018. – Vol. 190. – 54.
54. Bortun, A.I. Evaluation of synthetic inorganic ion exchangers for cesium and strontium removal from contaminated groundwater and wastewater / A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 1997. – Vol. 15, Iss. 5. – P. 909–929.
55. Burachevskaya, M. Fabrication of biochar derived from different types of feedstocks as an efficient adsorbent for soil heavy metal removal / M. Burachevskaya, T. Minkina, T. Bauer // *Sci. Rep.* – 2023. – Vol. 13. – 2020.
56. Camarillo, R. Treatment of copper (ii)–loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultrafiltration and electrodeposition / R. Camarillo, J. Llanos, L. García–Fernández [et al.] // *Sep. Purif. Technol.* – 2010. – Vol.70, Iss. 3. – P. 320–328.
57. Chen, Q.Y. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide / Q.Y. Chen, Z. Luo, C. Hills [et al.] // *Water Res.* – 2009. – Vol. 43, Iss. 10. – P. 2605–2614.

58. Chen, X. Phytoremediation effect of *Scirpus triqueter* inoculated plant–growth–promoting bacteria (PGPB) on different fractions of pyrene and Ni in co–contaminated soils / X. Chen, X. Liu, X. Zhang [et al.] // *J. Hazard Mater.* – 2017. – Vol. 325. – P. 319–326.
59. Chen, Y. Human health risk assessment of lead pollution in atmospheric deposition in Baoshan District, Shanghai / Y. Chen, J. Wang, G. Shi [et al.] // *Environ. Geochem. Health.* – 2011. – Vol. 33. – P. 515–523.
60. Chitpong, N. High–capacity, nanofiber–based ion–exchange membranes for the selective recovery of heavy metals from impaired waters / N. Chitpong, S.M. Husson // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 179. – P. 94–103.
61. Choińska–Pulit, A. Optimization of copper, lead and cadmium biosorption onto newly isolated bacterium using a Box–Behnken design / A. Choińska–Pulit, J. Sobolczyk–Bednarek, W. Łaba // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2018. – Vol. 149. – P. 275–283.
62. Churchman G.J. The role of clays in the restoration of perturbed ecosystems / G.J. Churchman ; eds. A. Violante, P.M. Huang, J.–M. Bollag, L. Gianfreda // *Soil mineral–organic mattermicroorganism interactions and ecosystem health. Development in soil science 28A* // Amsterdam: Elsevier, 2002. – P. 333–350.
63. Crini, G. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment / G. Crini, E. Lichtfouse // *Environ. Chem. Lett.* – 2019. – Vol. 17. – P. 145–155.
64. Cruz–Guzmán, M. Heavy metal adsorption by montmorillonites modified with natural organic cations / M. Cruz–Guzmán, R. Celis, C.M. Hermosín [et al.] // *Soil Science Society of America Journal.* – 2006. – Vol. 70, Iss. 1. – P.215–221.
65. Cui, Y. Novel forward osmosis process to effectively remove heavy metal ions / Y. Cui, Q. Ge, X.–Y. Liu, T.–S. Chung // *J. Memb. Sci.* – 2014. Vol. 467. – P. 188–194.
66. Dąbrowski, A. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion–exchange method / A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens // *Chemosphere.* – 2004. – Vol. 56, Iss. 2. – P. 91–106.

67. Danis, U. Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters / U. Danis, C. Aydiner // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 162, Iss. 2–3. – P. 577–587.
68. Dave, N. A concise review on surfactants and its significance / N. Dave, J. Tejas // *International J. Appl. Chem.* – 2017. – Vol. 13, Iss. 3. – P. 663–672.
69. De Paiva, L.B. Organoclays: Properties, preparation and applications / L.B. De Paiva, A.R. Morales, F.R. Valenzuela Díaz // *Appl. Clay Sci.* – 2008. – Vol. 42, Iss. 1–2. – P. 8–24.
70. Deane, A.T. Physicochemical studies of clay-organic interactions // A.T. Dean. – PhD thesis, Dublin City University. – 1987. – 220 p.
71. Deer, W.A. An introduction to the rock-forming minerals / W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. – 3rd ed. – London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2013. – 498 p.
72. Dhandole, L.K. Simultaneous and synergistic effect of heavy metal adsorption on the enhanced photocatalytic performance of a visible-light-driven RS-TONR/TNT composite // L.K. Dhandole, S.-G. Kim, H.-S. Bae [et al.] // *Environ. Res.* – 2020. – Vol. 180. – 108651.
73. Dultz, S. Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides II. Chemical and mineralogical properties of HDPy-montmorillonite / S. Dultz, J. Bors // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – Vol. 16, Iss. 1–2. – P. 15–29.
74. Elicker, C. Electroremediation of heavy metals in sewage sludge / C. Elicker, P.J. Sanches Filho, K.R.L. Castagno // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 31, Iss. 2. – P. 365–371.
75. Ennigrou, D.J. Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultrafiltration / D.J. Ennigrou, L. Gzara, M.R.B. Romdhane, M. Dhahbi // *Desalination.* – 2009. – Vol. 246, Iss. 1–3. – P. 363–369.
76. Erdogan, S. Interaction of metals with humic acid isolated from oxidized coal / S. Erdogan, A. Baysal, O. Akba, C. Hamamci // *Polish J. Environ. Studies.* – 2007. – Vol. 16, Iss. 5. – P. 671–675.

77. Fan, Q. Adsorption of Pb(II) on Palygorskite from aqueous solution: Effects of pH, ionic strength and temperature / Q. Fan, Z. Li, H. Zhao [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 45, Iss. 3. – P. 111–116.
78. Farrah, H. Influence of clay–solute interactions on aqueous heavy metal ion levels / H. Farrah, W.H. Pickering // *Water, Air, Soil Pollut.* – 1977. – Vol. 8. – P. 189–197.
79. Feng, X. Mercury pollution in Guizhou, Southwestern China—an overview / X. Feng, G. Qiu // *Sci. Total Environ.* – 2008. – Vol. 400, Iss. 1–3. – P. 227–237.
80. Ferella, F. Removal of heavy metals by surfactant–enhanced ultrafiltration from wastewaters / F. Ferella, M. Prisciandaro, I. De Michelis, F. Veglio // *Desalination.* – 2007. – Vol. 207, Iss. 1–3. – P. 125–133.
81. Fu, F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review / F. Fu, Q. Wang // *J. Environ. Manag.* – 2011. – Vol. 92, Iss. 3. – P. 407–418.
82. Fu, M. Investigation on the co–modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants / M. Fu, Z.P. Zhang, L.M. Wu [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 132–133. – P. 694–701.
83. Futralan, C.M. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite / C.M. Futralan, C.C. Kan, M.L. Dalida [et al.] // *Carbohydrate polymers.* – 2011. – Vol. 83, Iss. 2. – P. 528–536.
84. Gertsen, M. Removal of Lead Cations by Novel Organoclays Derived from Bentonite and Amphoteric and Nonionic Surfactants / M. Gertsen, L. Perelomov, A. Kharkova // *Toxics.* – 2024. – Vol. 12, Iss. 10. – 713.
85. Gertsen, M. The sorption ability of humic acids of black alder fen peat on montmorillonite containing clays in the presence of heavy metal ions / M. Gertsen, E. Dmitrieva // *Moroccan J. Chem.* – 2019. – Vol. 7, Iss. 3. – P. 474–481.
86. Giles, C.H. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical / C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson // *J. Colloid Interface Sci.* – 1974. – Vol. 47, Iss. 3. – P. 755–765.

87. Ghosh, A. Recent advances in bioremediation of heavy metals and metal complex dyes: Review / A. Ghosh, M.G. Dastidar, T.R. Sreekrishnan // *J. Environ. Eng.* – 2016. – Vol. 142, Iss. 9. – 965.
88. Guégan, R. Intercalation of a nonionic surfactant (C10E3) bilayer into a Na–montmorillonite clay / R. Guégan // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, Iss. 24. – P. 19175–19180.
89. Günister, E. Effect of sodium dodecyl sulfate on flow and electrokinetic properties of Na–activated bentonite dispersions / E. Günister, S.A. Alemdar, N. Güngör // *Bulletin of Material Science*. – 2004. – Vol. 27. – P. 317–322.
90. Hagner, M. Assessing toxicity of metal contaminated soil from glassworks sites with a battery of biotests / M. Hagner, M. Romantschuk, O.-P. Penttinen // *Sci. Total Environ.* – 2018. – Vol. 613–614. – P. 30–38.
91. He, H. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues / H. He, L. Ma, J. Zhu [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2014. – Vol. 100. – P. 22–28.
92. He, M. Antimony pollution in China / M. He, X. Wang, F. Wu, Z. Fu // *Science of the total environment*. – 2012. – Vol. 421–422. – P. 41–50.
93. He, M. Novel polydopamine/metal organic framework thin film nanocomposite forward osmosis membrane for salt rejection and heavy metal removal / M. He, L. Wang, Y. Lv [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2020. – Vol. 389. – 124452.
94. Hedley, C.B. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants / C.B. Hedley, G. Yuan, B.K.G. Theng // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 35, Iss. 3–4. – P.180–188.
95. Hilderbrand, E.E. Lead fixation by iron oxides / E.E. Hilderbrand, W.E. Blum // *Naturwissenschaften*. – 1974. – Vol. 61. – P. 169–170.
96. Hlihor, R.M. The role of *Arthrobacter viscosus* in the removal of Pb(II) from aqueous solutions / R.M. Hlihor, M. Roşca, T. Tavares, M. Gavrilescu // *Water Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 76, Iss. 7. – P. 1726–1738.

97. Hongping, H. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite / H. Hongping, F.L. Ray, Z. Jianxi // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2004. – Vol. 60, Iss. 12. – P. 2853–2859.
98. Huang, J.–H. Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar–enhanced ultrafiltration / J.–H. Huang, G.–M. Zeng, C.–F. Zhou [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 183, Iss. 1–3. – P. 287–293. (дубль 25–26 ссылки)
99. Huggett, J.M. *Clay Minerals* / J.M. Huggett ; eds. R.C. Selley, L. Robin M. Cocks, I.R. Plimer // *Encyclopedia of Geology*. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2015. – P. 358–365.
100. Jamil, T.S. Novel anti fouling mixed matrix CeO₂/Ce₇O₁₂ nanofiltration membranes for heavy metal uptake / T.S. Jamil, E.S. Mansor, H. Abdallah [et al.] // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, Iss. 2. – P. 3273–3282.
101. Janer, G. In vitro toxicity of functionalised nanoclays is mainly driven by the presence of organic modifiers / G. Janer, E. Fernández–Rosas, E. Mas del Molino [et al.] // *Nanotoxicology*. – 2014. – Vol. 8, Iss. 3. – P. 279–294.
102. Jawad, A.H. Characterization and applicability of the natural Iraqi bentonite clay for toxic cationic dye removal: Adsorption kinetic and isotherm study / A.H. Jawad, S.E.M. Saber, A.S. Abdulahmed [et al.] // *J. King Saud University - Science*. – 2023. – Vol. 35, Iss. 4. – 102630.
103. Jeschke, F. A Monte Carlo study of interlayer and surface structures of tetraphenylphosphonium–modified Na–montmorillonite / F. Jeschke, A. Meleshyn // *Geoderma*. – 2011. – Vol. 169. – P. 33–40.
104. Jin, Y. Biosorption of Lead(II) by *Arthrobacter* sp. 25: Process Optimization and Mechanism / Y. Jin, X. Wang, T. Zang [et al.] // *J. Microbiol. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 26, Iss. 8. – P. 1428–1438.
105. Jo, H.Y. Hydraulic conductivity and cation exchange in non–prehydrated and prehydrated bentonite permeated with weak inorganic salt solutions / H.Y. Jo, C.H. Benson, T.B. Edil // *Clays and clay minerals*. – 2004. – Vol. 52. – P. 661–679.

106. Jobstmann, H. Cadmium sorption by hydroxy–aluminium interlayered montmorillonite / H. Jobstmann, B. Singh // *Water, Air, and Soil Pollution*. – 2001. – Vol. 131. – P. 203–215.
107. Jonsson, B. Surfactants and polymers in aqueous solution / B. Jonsson, B. Lindman, K. Holmberg, B. Kronberg. – New York: Wiley, 2002. – 562 p.
108. Karimpour, M. Adsorption of cadmium and lead onto live and dead cell mass of *Pseudomonas aeruginosa*: A dataset // M. Karimpour, S.D. Ashrafi, K. Taghavi [et al.] // *Data in Brief*. – 2018. – Vol. 18. – P. 1185–1192.
109. Karnib, M. Heavy metals removal using activated carbon, silica and silica activated carbon composite / M. Karnib, A. Kabbani, H. Holail, Z. Olama // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 50. – P. 113–120.
110. Karpinski, B. Clay minerals – Mineralogy and phenomenon of clay swelling in oil and gas industry / B. Karpinski, M. Szkodo // *Adv. Mat. Sci.* – 2015. – Vol. 15, Iss. 1. – P. 37–55.
111. Kaur, K. Synergistic effect of organic–inorganic hybrid nanocomposite ion exchanger on photocatalytic degradation of Rhodamine–B dye and heavy metal ion removal from industrial effluents / K. Kaur, R. Jindal // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, Iss. 6. – P. 7091–7101.
112. Khosla, N.K. Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation / N.K. Khosla, S. Venkatachalam, P. Somasundaran // *J. Appl. Electrochem.* – 1991. – Vol. 21. – P. 986–990.
113. Kongsricharoern, N. Electrochemical precipitation of chromium (Cr⁶⁺) from an electroplating wastewater / N. Kongsricharoern, C. Polprasert // *Water Sci. Tech.* – 1995. – Vol. 31, Iss. 9. – P. 109 – 117.
114. Kumar, A. Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study of their FT–IR, XFR and XRD / A. Kumar, P. Lingfa // *Materialstoday: Proceedings*. – 2020. – Vol. 22(3). – P. 737–742.
115. Kurniawan, T.A. Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals / T.A. Kurniawan, G.Y.S. Chan, W.-H. Lo, S. Babel // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 118, Iss. 1–2. – P. 83–98.

116. Kyzas, G.Z. Poly(itaconic acid)–grafted chitosan adsorbents with different cross–linking for pb(ii) and cd(ii) uptake / G.Z. Kyzas, P.I. Siafaka, D.A. Lambropoulou [et al.] // *Langmuir*. – 2014. – Vol. 30, Iss. 1. – P. 120–131.
117. Landaburu–Aguirre, J. Micellar–enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimization / J. Landaburu–Aguirre, E. Pongrácz, P. Perämäki, R.L. Keiski // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 180, Iss. 1–3. – P. 524–534.
118. Law Jr, J.P. Reactions of surfactants with montmorillonite: adsorption mechanisms / J.P. Law Jr, G.W. Kunze // *Soil Sci. Soc. Am. Journal*. – 1966. – Vol. 30, Iss. 3. – P. 321–327.
119. Li, D. Characterization of Pb²⁺ biosorption by psychrotrophic strain *Pseudomonas* sp. I3 isolated from permafrost soil of Mohe wetland in Northeast China / D. Li, X. Xu, H. Yu, X. Han // *J. Environ. Manag.* – 2017. – Vol. 196. – P. 8–15.
120. Lin, S. Adsorption of surfactants from water onto raw and HCl–activated clays in fixed beds / S. Lin, M. Teng, R. Juang // *Desalination*. – 2009. – Vol. 249, Iss. 1. – P. 116–122.
121. Lin, S.H. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant–modified montmorillonite / S.H. Lin, R.S. Juang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2002. – Vol. 92, Iss. 3. – P. 315–326.
122. Liu, B. Dominant roles of torrential floods and atmospheric deposition revealed by quantitative source apportionment of potentially toxic elements in agricultural soils around a historical mercury mine, Southwest China / B. Liu, K. Tian, Y. He [et al.] // *Ecotoxicol Environ. Saf.* – 2022. – Vol. 242. – 113854.
123. Liu, C. Organo–montmorillonites for efficient and rapid water remediation: Sequential and simultaneous adsorption of lead and bisphenol A / C. Liu, P. Wu, L. Tran [et al.] // *Environ. Chem.* – 2018. – Vol. 15, Iss. 5. – P. 286–295.

124. Ma, H. Electrospun nanofibrous membrane for heavy metal ion adsorption / H. Ma, B.S. Hsiao, B. Chu // *Curr. Org. Chem.* – 2013. – Vol. 17, Iss. 13. – P. 1361–1370.
125. Ma, L. Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant modified montmorillonite in single and binary systems / L. Ma, Q. Chen, J. Zhu [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 283. – P. 880–888. (дубль 180, 182)
126. Macingova, E. Recovery of Metals from Acid Mine Drainage / E. Macingova, A. Luptakova // *Chem. Eng. Transactions.* – 2012. – Vol. 28. – P. 109 – 114.
127. Manohar, D.M. Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry wastewater using 2- mercaptobenzimidazole-clay / D.M. Manohar, K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan // *Water Res.* – 2002. – Vol. 36, Iss. 6. – P. 1609–1619.
128. Mansour, L.B. Experimental study of hydrodynamic and bubble size distributions in electroflotation process // L.B. Mansour, S. Chalbi, I. Kesentini // *Indian J. Chem. Technol.* – 2007. – Vol. 14. – P. 253–257.
129. Martínez-Huitle, C.A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes / C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro // *Chem. Soc. Rev.* – 2006. – Vol. 35, Iss. 12. – P. 1324–1340.
130. McLauchlin, A.R. Preparation and characterization of organoclays based on an amphoteric surfactant / A.R. McLauchlin, N.L. Thomas // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 321, Iss. 1. – P. 39–43.
131. Minkina, T.M. Ecological resistance of the soil-plant system to contamination by heavy metals / T.M. Minkina, G.V. Motuzova, S.S. Mandzhieva, O.G. Nazarenko // *Journal of Geochemical Exploration.* – 2012. – Vol. 123. – P. 33–40.
132. Minkina, T.M. Heavy metals in the soil-plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog Bay coast / T.M. Minkina, D.G. Nevidomskaya, T.N., Pol'shina [et al.] // *Journal of Soils and Sediments.* – 2017. – Vol. 17. – P. 1474–1491.
133. Mirbaloochzahi, M.R. Application of a Novel Surfactant-Modified Natural Nano-Zeolite for Removal of Heavy Metals from Drinking Water / M.R.

Mirbaloochzehi, A. Rezvani, A. Samimi, M. Shayesteh // *Adv. J. Chem. A.* – 2020. – Vol. 3. – P. 612–620.

134. Mkrtchyan, E.S. Graphene nanocomposites modified with organic polymers as effective heavy metal sorbents in aqueous media / E.S. Mkrtchyan, O.A. Anan'eva, I.V. Burakova [et al.] // *J. Adv. Mat. Tech.* – 2022. – Vol. 7, Iss. 3. – P. 228–237.

135. Monea, M.C. Comparing the leaching behavior of phosphorus, aluminum and iron from post-precipitated tertiary sludge and anaerobically digested sewage sludge aiming at phosphorus recovery / M.C. Monea, D.K. Löhr, C. Meyer [et al.] // *J. Clean. Prod.* – 2020. – Vol. 247. – 119129.

136. Motuzova, G.V. Soil contamination with heavy metals as a potential and real risk to the environment / G.V. Motuzova, T.M. Minkina, E.A. Karpova [et al.] // *J. Geochem. Exp.* – 2014. – Vol. 144B. – P. 241–246.

137. Moussa, D.T. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: potentials and challenges / D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri // *J. Environ. Manag.* – 2017. – Vol. 186. – P. 24–41.

138. Mullin, J.W. Crystallization / J.W. Mullin. – 4th ed. – Oxford, UK: Butterworth–Heinemann, 2001. – 594 p.

139. Nah, I.W. Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite / I.W. Nah, K.-Y. Hwang, C. Jeon, H.B. Choi // *Miner. Eng.* – 2006. – Vol. 19, Iss. 14. – P. 1452–1455.

140. Nasar, A. Chitosan-based adsorbents for wastewater treatment / ed. A. Nasar. – Materials Research Forum LLC, 2018. – 286 p.

141. Nasir, A.M. A review on floating nanocomposite photocatalyst: fabrication and applications for wastewater treatment / A.M. Nasir, J. Jaafar, F. Aziz [et al.] // *J. Water Process Eng.* – 2020. – Vol. 36. – 101300.

142. Nayak, A. Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: effect of activation conditions / A. Nayak, B. Bhushan, V. Gupta, P. Sharma // *J. Colloid Interface Sci.* – 2017. – Vol. 493. – P. 228–240.

143. Nemati, M. Novel electrodialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal / M. Nemati, S.M. Hosseini, M. Shabanian // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – Vol. 337. – P. 90–104.
144. Ngah, W.S.W. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan–GLA beads and chitosan–alginate beads / W.S.W. Ngah, S. Fatinathan // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 143, Iss. 1–3. – P. 62–72.
145. Ni, R. Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the gemini surfactants / R. Ni, Y. Huang, C. Yao // *J. Thermal Anal. Calorimetry.* – 2009. – Vol. 96. – P. 943–947.
146. Nordberg, G.F. Chapter 32 – Cadmium / G.F. Nordberg, K. Nogawa, M. Nordberg ; eds. G.F. Nordberg, A.B. Fowler, M. Nordberg // *Handbook on the Toxicology of Metals.* – 4th ed. – Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2015. – P. 667–716.
147. Nordberg, G.F. Historical perspectives on cadmium toxicology / G.F. Nordberg // *Toxicology and applied pharmacology.* – 2009. – Vol. 238, Iss. 3. – P. 192–200.
148. Onotri, L. Solar photocatalytic processes for treatment of soil washing wastewater / L. Onotri, M. Race, L. Clarizia [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 318. – P. 10–18.
149. Ozaki, H. Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters / H. Ozaki, K. Sharma, W. Saktaywin // *Desalination.* – 2002. – Vol. 144, Iss. 1–3. – P. 287–294.
150. Pandey, S.N. Accumulation heavy metals (cadmium, chromium, copper, nickel and zinc) in *Raphanus sativus* L. and *Spinacia oleracea* L. Plants Irrigated with Industrial Effluents / S.N. Pandey // *J. Environ. Biol.* – 2006. – Vol. 27, Iss. 2. – P. 381–384.
151. Park, B. Ultrasonic and mechanical soil washing processes for the removal of heavy metals from soils / B. Park, Y. Son // *Ultrasonics Sonochem.* – 2017. – Vol. 35B. – P. 640–645.

152. Park, J.–H. Effects of pH and slow mixing conditions on heavy metal hydroxide precipitation / J.–H. Park, G.–J. Choi, S.–H. Kim // *J. Korea. Org. Res. Recycl. Assos.* – 2014. – Vol. 22, Iss. 2. – P. 50–56.
153. Park, Y. Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media / Y. Park, G. Ayoko, R.L. Frost // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 354, Iss. 1. – P. 292–305.
154. Potentially toxic metal contamination and enzyme activities in soil around chromite mines at Sukinda Ultramafic Complex, India / B.K. Pattnaik, S.M. Equeenuddin // *J. Geochem. Explor.* – 2016. – Vol. 168. – P. 127–136.
155. Perelomov, L. Organoclays Based on Bentonite and Various Types of Surfactants as Heavy Metal Remedians / L. Perelomov, M. Gertsen, M. Burachevskaya // *Sustainability.* – 2024. – Vol. 16, Iss. 11. – 4804.
156. Perelomov, L. The synthesis of organoclays based on clay minerals with different structural expansion capacities / L. Perelomov, S. Mandzhieva, T. Minkina // *Minerals.* – 2021. – Vol. 11, Iss. 7 – 707.
157. Perelomov, L. Trace elements adsorption by natural and chemically modified humic acids / L. Perelomov, B. Sarkar, D. Pinsky [et al.] // *Environ. Geochem. Health.* – 2021. – Vol. 43. – P. 127–138.
158. Perelomov, L. Uptake of lead by Na–exchanged and Al–pillared bentonite in the presence of organic acids with different functional groups / L. Perelomov, B. Sarkar, M.M. Rahman [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – Vol. 119, Pt. 2. – P. 417–423.
159. Praus, P. Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite / P. Praus, M. Turicová, S. Študentová, M. Ritz // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – Vol. 304, Iss. 1. – P. 29–36.
160. Puyen, Z.M. Biosorption of lead and copper by heavy–metal tolerant *Micrococcus luteus* DE2008 / Z.M. Puyen, E. Villagrasa, J. Maldonado [et al.] // *Bioresour. Technol.* – 2012. – Vol. 126. – P. 233–237.

161. Qasem, N.A.A. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review / N.A.A. Qasem, R.H. Mohammed, D.U. Lawal // *Npj Clean Water*. – 2021. – Vol. 4. – 36.
162. Qiu, B. Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review / B. Qiu, X. Tao, H. Wang [et al.] // *J. Anal. App. Pyrolysis*. – 2021. – Vol. 155. – 105081.
163. Radziemska, M. Study of applying naturally occurring mineral sorbents of Poland (dolomite halloysite, chalcedonite) for aided phytostabilization of soil polluted with heavy metals / M. Radziemska // *CATENA*. – 2018. – Vol. 163. – P. 123–129.
164. Rafiei, H.R. Performance of Cationic Surfactant Modified Sepiolite and Bentonite in Lead Sorption from Aqueous Solutions / H.R. Rafiei, M. Shirvani, T. Behzad // *Water and Soil*. – 2014. – Vol. 28, Iss. 4. – P. 818–835.
165. Rakhmawati, A. Potential application of thermophilic bacterium *Aeribacillus pallidus* MRP280 for lead removal from aqueous solution / A. Rakhmawati, E.T. Wahyuni, T. Yuwono // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7, Iss. 11. – e08304.
166. Ren, G. Characteristics of *Bacillus* sp. PZ-1 and its biosorption to Pb(II) / G. Ren, Y. Jin, C. Zhang [et al.] // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2015. – Vol. 117. – P. 141–148.
167. Ren, S. Comparison of Cd²⁺ adsorption onto amphoteric, amphoteric–cationic and amphoteric–anionic modified magnetic bentonites / S. Ren, Z. Meng, X. Sun [et al.] // *Chemosphere*. – 2019. – Vol. 239. – 124840.
168. Rivas, B.L. Functional water-soluble polymers: polymer–metal ion removal and biocide properties / B.L. Rivas, A.M. Eduardo Pereira // *Polym. Int.* – 2009. – Vol. 58, Iss. 10. – P. 1093–1114.
169. Sagbo, E. Characterization of Clay of the Benin Used in Ruminale Feeding. Complete Determination of the Smectites Contained in These Clays / E. Sagbo, M. Agbahoungbata, W. Kangbode [et al.] // *J. Env. Protection*. – 2015. – Vol. 6, Iss. 11. – P. 1322–1336.

170. Salahudeen, N. Effect Of Beneficiation On The Physicochemical Characteristics Of Dugani Clay / N. Salahudeen, U. Idris // *Mining Revue.* – 2021. – Vol. 27, Iss. 4. – P. 72–77.
171. Sanchez–Martin, M.J. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays / M.J. Sanchez–Martin, M.C. Dorado, C. del Hoyo, M.S. Rodriguez–Cruz. // *J. Haz. Mat.* – 2008. – Vol. 150, Iss. 1. – P. 115–123.
172. Sarkar, B. Bioreactive organoclay: a new technology for environmental remediation / B. Sarkar, Y.Xi, M. Megharaj [et al.] // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 42, Iss. 5. – P. 435–488.
173. Sarkar, P. Effect of clay–zwitterionic interactions in controlling the viscoelastic properties in organomodified clays / P. Sarkar, S. Ghimire, S. Vlasov, K. Mukhopadhyay // *iScience.* – 2023. – Vol. 26, Iss. 12. – 108388.
174. Shahid, M. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands / M. Shahid, E. Pinelli, C. Dumat // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – Vol. 219–220. – P. 1–12.
175. Shen, Y.H. Preparations of organobentonite using nonionic surfactants / Y.H. Shen // *Chemosphere.* – 2001. – Vol. 44, Iss. 5. – P. 989–995.
176. Sillanpää, M. Chapter 2 – Electrochemical Water Treatment Methods / M. Sillanpää, M. Shestakova // *Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications.* – Butterworth–Heinemann, Elsevier, 2017. – P. 47–130.
177. Simon, B.R. Surface Chemistry / S.R. Bare, G.A. Somorjai ; ed: R.A. Meyers // *Encyclopedia of Physical Science and Technology.* – 3rd ed. – Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 2003. – P. 373–421.
178. Singhal, J.P. Thermodynamics of exchange of Zn with Mg–bentonite and Mg–illite / J.P. Singhal, D. Kumar // *Geoderma.* – 1977. – Vol. 17, Iss. 3. – P. 235–258.

179. Sofroniou, C. Binding of lanthanide salts to zwitterionic phospholipid micelles / C. Sofroniou, I. Chazapi, E. Leontidis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 557. – P. 568–579.
180. Sposito, G. Surface reactions in natural aqueous colloidal systems / G. Sposito // *Chimia.* – 1989. – Vol. 43, Iss. 6. – P. 169–176.
181. Środoń, J. Identification and quantitative analysis of clay minerals / J. Środoń // *Developments in clay science.* – 2006. – Vol. 1. – P. 765–787.
182. Stephen, M. Oxolane–2,5–dione modified electrospun cellulose nanofibers for heavy metals adsorption / M. Stephen, N. Catherine, M. Brenda, K. Andrew, P. Leslie, G. Corrine // *J. Hazard. Mater.* – 2011. – Vol. 192, Iss. 2. – P. 922–927.
183. Strelko Jr, V. Interpretation of transition metal sorption behavior by oxidized active carbons and other adsorbents / V. Strelko Jr, D.J. Malik, M. Streat // *Separation science and technology.* – 2005. – Vol. 39, Iss. 8. – P. 1885–1905.
184. Stumm, W. Chemistry of the solid–water interface. / W. Stumm. – N.Y., Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley & Sons, Inc., 1992. – 428 p.
185. Tabak, A. Structural analysis of naproxen–intercalated bentonite (Unye) / A. Tabak, N. Yilmaz, E. Eren // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 174, Iss. 1. – P. 281–288.
186. Saleh, T.A. Chapter 4 – Isotherm models of adsorption processes on adsorbents and nanoadsorbents / T.A. Saleh ; ed. T.A. Saleh // *Interface Sci. Tech.* – Amsterdam: Elsevier, 2022. – Vol. 34. – P. 99–126.
187. Tchounwou, P.B. Heavy metal toxicity and the environment / P.B. Tchounwou, C.G. Yedjou, A.K. Patlolla, D.J. Sutton ; ed. A. Luch // *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Experientia Supplementum.* – Basel: Springer, 2012. – Vol. 101. – P. 133–164.
188. Teh, C.Y. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater treatment / C.Y. Teh, P.M. Budiman, K.Y. Shak, T.Y. Wu // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 55, Iss. 16. – P. 4363–4389
189. Thiebault, T. Zwitterionic–surfactant modified Laponites® for removal of ions (Cs^+ ; Sr^{2+} and Co^{2+}) from aqueous solution as a sustainable recovery of

- radionuclides from aqueous wastes / T. Thiebault, J. Brendle, G. Auge, L. Limousy // *Green Chem.* – 2019. – Vol. 21, Iss. № 18. – P. 5118–5127.
190. Trgo, M. Investigations of different kinetic models for zinc ions uptake by a natural zeolitic tuff / M. Trgo, J. Perić, N.V. Medvidović // *J. Env. Management.* – 2006. – Vol. 79, Iss. 3. – P. 298–304.
191. Upadhyay, U. Recent advances in heavy metal removal by chitosan based adsorbents / U. Upadhyay, I. Sreedhar, S. Singh [et al.] // *Carbohydrate Polymers.* – 2021. – Vol. 251. – 117000.
192. Van Olphen, H. An introduction to clay colloid chemistry / H. Van Olphen. – 2nd Ed. – Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 1977. – 318 p.
193. Verbung, K. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review / K. Verbung, P. Baveye // *Clays and Clay Minerals.* – 1994. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 207–220.
194. Vidu, R. Removal of heavy metals from wastewaters: A challenge from current treatment methods to nanotechnology applications / R. Vidu, E. Matei, A.M. Predescu [et al.] // *Toxics.* – 2020. – Vol. 8, Iss. 4. – 101.
195. Vijayaraghavan, K. Bacterial biosorbents and biosorption / K. Vijayaraghavan, Y.S. Yun // *Biotechnol. Adv.* – 2008. – Vol. 26, Iss. 3. – P. 266–291.
196. Vishan, I. Biosorption of Pb (II) by *Bacillus badius* AK strain originating from rotary drum compost of water hyacinth / I. Vishan, A. Laha, A. Kalamdhad // *Water Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 75, Iss. 5. – P. 1071–1083.
197. Wagner, A. Toxicity evaluations of nanoclays and an associated nanocomposite throughout their life cycle // A. Wagner. – PhD thesis, West Virginia University. – 2018. – 177 p.
198. Wang, A. Introduction / A. Wang, W. Wang. // *Nanomaterials from clay minerals. A new approach to green functional materials.* – Amsterdam: Elsevier, 2019. – P. 1–20.

199. Wang, L.K. *Membrane and Desalination Technologies* / Ed. L.K. Wang, J.P. Chen, Y.-T. Hung, N.L. Shamas. – Totowa, New Jersey: Springer, 2011. – Vol 13. – 716 p.
200. Wang, X. Surface adsorption and micelle formation of imidazolium-based zwitterionic surface active ionic liquids in aqueous solution / X. Wang, J. Liu, L. Yu [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2013. – Vol. 391. – P. 103–110.
201. Ward, R.S. Synthesis of quaternary alkylammonium sulfobetaines / R.S. Ward, J. Davies, G. Hodges, D.W. Roberts // *Synthesis.* – 2002. – Vol. 16. – P. 2431–2439.
202. Weiss. C.A. The structural environments of cations adsorbed onto clays: ¹³³Cs variable-temperature MAS NMR spectroscopic study of hectorite / C.A. Weiss, R.J. Kirkpatrick, S.P. Altaner // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1990. – Vol. 54, Iss. 6. – P. 1655–1669.
203. Weissmannová, H.D. Indices of soil contamination by heavy metals—methodology of calculation for pollution assessment (minireview) / H.D. Weissmannová, J. Pavlovský // *Environmental monitoring and assessment.* – 2017. – Vol. 189. – 616.
204. Whitworth, T.M. Clay minerals: Ion exchange / T.M. Whitworth ; eds. C.P. Marshall, R.W. Fairbridge // *Geochemistry. Encyclopedia of Earth Science.* – Dordrecht: Springer, 1998. – 714 p.
205. Woodward, G.L. A universal uptake mechanism for cobalt (II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites / G.L. Woodward, C.L. Peacock, A. Otero-Fariña [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2018. – Vol. 238. – P. 270–291.
206. Wuana, R.A. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation / R.A. Wuana, F.E. Okieimen // *ISRN Ecology.* – 2011. – Vol. 2011. – 402647.
207. Xi, Y. Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study / Y. Xi, Z. Ding, H. He, R.L. Frost // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 277, Iss. 1. – P. 116–120.

208. Xie, Z. Contamination of Trace Elements in River Ecosystem and Source Apportionment Based on Their Relationship with Landscape Patterns / Z. Xie, Y. Jiang, H. Zhang [et al.] // Polish Journal of Environmental Studies. – 2021. – Vol. 30, Iss. 4. – P. 3327–3339.
209. Xiong, Z.T. Copper toxicity and bioaccumulation in Chinese cabbage (*Brassica pekinensis* Rupr.) / Z.T. Xiong, H. Wang // Environmental Toxicology: An International Journal. – 2005. – Vol. 20, Iss. 2. – P. 188–194.
210. Yang, X. Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: a critical review / X. Yang, Y. Wan, Y. Zheng [et al.] // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 366. – P. 608–621.
211. Zampori, L. Synthesis of organoclays using non-ionic surfactants: Effect of time, temperature and concentration / L. Zampori, P. Gallo Stampino, C. Cristiani [et al.] // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 48, Iss. 1–2. – P. 97–102.
212. Zhang, P. Water Quality Degradation Due to Heavy Metal Contamination: Health Impacts and Eco-Friendly Approaches for Heavy Metal Remediation / P. Zhang, M. Yang, J. Lan [et al.] // Toxics. – 2023. – Vol. 11, Iss. 10. – 828.
213. Zhang, T. Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites / T. Zhang, W. Wang, Y. Zhao [et al.] // Chem. Eng. J. – 2021. – Vol. 420, Pt. 2. – 127574.
214. Zhu, J. Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and ¹³C NMR / J. Zhu, H. He, L. Zhu L [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 286, Iss. 1. – P. 239–244.
215. Zhu, J. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites / J. Zhu, Y. Qing, T. Wang [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2011. – Vol. 360, Iss. 2. – P. 386–392.
216. Zhu, J. Novel intercalation mechanism of zwitterionic surfactant modified montmorillonites / J. Zhu, P. Zhang, Y. Qing [et al.] // Appl. Clay Sci. – 2017. – Vol. 141. – P. 265–271.