

**ОЦЕНКА ДЕТОКСИЦИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ И  $Al_{30}$ -ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕФТИ В ВОДЕ****Е.Д. Дмитриева, А.А. Горячева, Н.Л. Овчинников, М.Ф. Бутман**

Елена Дмитриевна Дмитриева (ORCID 0000-0001-6408-5873), Анастасия Анатольевна Горячева (ORCID 0000-0001-6184-2138)

Кафедра химии, Естественнонаучный институт, Тульский государственный университет, пр. Ленина, 92, Тула, Российская Федерация, 300012

E-mail: dmitrieva\_ed@rambler.ru, nastya.goryacheva.68@mail.ru

Николай Львович Овчинников (ORCID 0000-0003-1392-5996), Михаил Федорович Бутман (ORCID 0000-0001-6575-6958)\*

Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: ovchinnikovnl\_1972@mail.ru, butman@isuct.ru\*

*Исследована детоксицирующая способность гуминово-глинистых комплексов, полученных путем сорбции гуминовых кислот двух видов торфов на исходной и модифицированной формах монтмориллонита, по отношению к нефти в воде. Обнаруженные различия в величинах параметров адсорбции гуминовых кислот на глинистых минералах обусловлены структурными особенностями гуминовых кислот, а также текстурными свойствами форм монтмориллонита. Благодаря слоисто-столбчатой структуре и наличию щелевидных мезо- и микропор,  $Al_{30}$ -пилларный монтмориллонит является более эффективной матрицей для получения гуминово-глинистых комплексов: предельная адсорбция достигает 73 мг/г. Гуминовые кислоты, иммобилизованные на минеральной поверхности, действуют на экотоксикант как природный сорбент и замедляют миграцию углеводородов нефти. Гуминово-глинистые комплексы не оказывают ингибирующего действия на рост тест-объекта - ряску малую. Детоксикация нефти в воде с помощью гуминово-глинистого комплекса на основе  $Al_{30}$ -пилларного монтмориллонита выше, чем гуминово-глинистого комплекса на основе исходного монтмориллонита. Значение коэффициента детоксикации у гуминово-глинистого комплекса на основе  $Al_{30}$ -пилларного монтмориллонита достигает 80%; при этом токсический эффект нефти в воде снижается с 65% до 13%. Полученные гуминово-глинистые комплексы действуют как стабилизаторы эмульсии нефть – вода. Они способны самопроизвольно сорбироваться на границе раздела нефть – вода с образованием структурно-механического барьера вокруг капель нефти, которые переводят нефть в водную толщу с дальнейшим интенсивным разложением микроорганизмами-нефтедеструкторами благодаря большой поверхности контакта. Нефть не высвобождается из минеральных «капсул» и не образует поверхностную пленку, что позволяет применять гуминово-глинистые комплексы в процессе очистки *in situ*.*

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, органоминеральные комплексы, детоксицирующая способность, коэффициент детоксикации, пилларный монтмориллонит

**Для цитирования:**

Дмитриева Е.Д., Горячева А.А., Овчинников Н.Л., Бутман М.Ф. Оценка детоксицирующей способности органоминеральных комплексов на основе гуминовых кислот и  $Al_{30}$ -пилларного монтмориллонита по отношению к нефти в воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.

**For citation:**

Dmitrieva E.D., Goryacheva A.A., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Evaluation of detoxifying ability of organomineral complexes based on humic acids and Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite in relation to oil in water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6753.

**EVALUATION OF DETOXIFYING ABILITY OF ORGANOMINERAL COMPLEXES BASED ON HUMIC ACIDS AND Al<sub>30</sub>-PILLARED MONTMORILLONITE IN RELATION TO OIL IN WATER**

**E.D. Dmitrieva, A.A. Goryacheva, N.L. Ovchinnikov, M.F. Butman**

Elena D. Dmitrieva (ORCID 0000-0001-6408-5873), Anastasiya A. Goryacheva (ORCID 0000-0001-6184-2138)

Department of Chemistry, Institute of Natural Sciences, Tula State University, Lenina st., 92, Tula, 300012, Russia

E-mail: Dmitrieva\_ed@rambler.ru, nastya.goryacheva.68@mail.ru

Nikolay L. Ovchinnikov (ORCID 0000-0003-1392-5996), Mikhail F. Butman (ORCID 0000-0001-6575-6958)\*

Department of Ceramics Technology and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevsky ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: ovchinnikovnl\_1972@mail.ru, butman@isuct.ru\*

*The detoxifying ability of humic-clay complexes obtained by sorption of humic acids of two types of peat on the original and modified forms of montmorillonite with respect to oil in water has been studied. The differences found in the values of the adsorption parameters of humic acids on clay minerals are due to the structural features of humic acids, as well as the textural properties of montmorillonite forms. Due to the layered-columnar structure and the presence of slit-like meso- and micropores, Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite is a more effective matrix for obtaining humic-clay complexes: the maximum adsorption reaches 73 mg/g. Humic acids immobilized on the mineral surface act on the ecotoxicant as a natural sorbent and slow down the migration of petroleum hydrocarbons. Humic-clay complexes do not have an inhibitory effect on the growth of the test object - duckweed small. Detoxification of oil in water using a humic-clay complex based on Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite is higher than that based on the original montmorillonite. The detoxification coefficient of the humic-clay complex based on Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite reaches 80%; at the same time, the toxic effect of oil in water decreases from 65% to 13%. The resulting humic-clay complexes act as stabilizers of the oil-water emulsion. They are capable of being spontaneously sorbed at the oil-water interface with the formation of a structural-mechanical barrier around oil droplets, which transfer oil into the water column with further intensive decomposition by microorganisms - oil destructors - due to the large contact surface. Oil is not released from mineral "capsules" and does not form a surface film, which allows the use of humic-clay complexes in the in situ purification process.*

**Key words:** humic acids, organomineral complexes, detoxifying ability, detoxification coefficient, pillared montmorillonite

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время для минимизации воздействия нефтяных разливов в водных средах все большую актуальность приобретает разработка природоохранных технологий, основанных на принципах «зеленой» химии и использовании природного сырья для эмульгирования, сорбции и детоксикации нефти [1-3]. В связи с этим одной из

перспективных задач является применение высокодисперсных глинистых минералов (монтмориллонит, каолинит, кварц, доломит, кальцит и др.) как альтернативы химическим диспергаторам с целью получения устойчивых эмульсий «нефть в воде» [4]. Их стабилизация осуществляется за счет образования ассоциатов капелек нефти и минеральных частиц с последующей миграцией в дон-

ные слои, где происходит их биodeградация аборигенной микрофлорой [2, 3, 5, 6].

Для повышения эффективности стабилизации дисперсной системы эмульгаторы на основе глинистых минералов предварительно модифицируют природными полиэлектролитами – гуминовыми кислотами (ГК) [1, 7]. Полученные гуминово-глинистые комплексы (ГГК) состоят из природных нетоксичных веществ и, следовательно, их использование в технологиях очистки водных экосистем исключает вторичное загрязнение акваторий и гибель живых организмов. ГГК образуют структурно-механический барьер вокруг нефтяных капель, препятствующий высвобождению связанной нефти [1, 7].

Среди прочих глинистых минералов перспективным для получения ГГК является монтмориллонит (ММ), слоистая структура которого и физико-химические характеристики благоприятны для образования ГГК [1, 7, 8], а ГГК на его основе образуют высокоустойчивые эмульсии [1, 9, 10]. В частности, авторами [1, 7] показано, что ГГК на основе монтмориллонита и ГК бурого угля и верхового торфа эффективно стабилизируют эмульсии различных нефтей в морской воде; причем, эффективность ГГК существенно превосходит стабилизирующую способность исходных глинистых минералов.

Для развития данного направления исследований, по нашему мнению, перспективным является тестирование модифицированных форм ММ в составе ГГК. В частности, недавно было продемонстрировано, что таким материалом является  $Al_{13}$ -пилларный ММ, характеризующийся повышенной площадью удельной поверхности и, соответственно, адсорбционной способностью по отношению к органическим молекулам благодаря слоистой столбчатой структуре и наличию щелевидных мезо- и микропор [11]. Как показано авторами [12, 13], еще более высокими адсорбционными свойствами обладает  $Al_{30}$ -пилларный ММ ( $Al_{30}$ -РММ), который получается при интеркаляции в межслоевое пространство монтмориллонита «гигантских» поликатионов  $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$  в отличие от  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  используемых при получении  $Al_{13}$ -пилларного ММ. Можно прогнозировать, что данная форма модифицированного ММ позволит существенно повысить эффективность образования ГГК.

Цель настоящей работы – получение ГГК на основе  $Al_{30}$ -пилларного монтмориллонита и гуминовых кислот торфов и оценка их детоксицирующей способности по отношению к нефти в воде в

сравнении с ГГК на основе исходного природного монтмориллонита.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов в работе использовались Даш-Салахлинский бентонит [14] и ГК черноозерного низинного (ЧНТ) и тростникового низинного (ТНТ) торфов, выделенные по методике, приведенной в работе [15]. ММ выделялся из бентонита методом седиментации при его роспуске в дистиллированной воде. После 24-ч выстаивания верхняя часть суспензии центрифугировалась. Полученная фракция ММ со средним размером частиц 2 мкм подвергалась сушке при температуре 100 °С. Методика получения  $Al_{30}$ -РММ нами подробно описана в работах [12, 13, 16]. Рабочие растворы ГК (1 г/л) готовили растворением навески гуминовых кислот в 0,1 М NaOH; добавлением 0,05 М  $HNO_3$  или 0,05 М NaOH добивались значения pH 5,5, и доводили растворы до метки раствором фонового электролита – 0,1 М  $NaNO_3$  [15].

Для получения ГГК и исследования адсорбционного поведения ГК на формах ММ монтмориллонит в исходном или модифицированном виде (0,02 г) вносили в пробирки центрифуги и добавляли раствор ГК для получения серии с содержанием ГК: 25, 35, 50, 75, 100, 150, 200, 250 мг/л. Растворы выдерживали на шейкере-ротаторе 24 ч для установления сорбционного равновесия. Затем супернатант отделяли центрифугированием (10 мин при 10 тыс. об/мин) и определяли равновесную концентрацию ГК спектрофотометрическим методом по оптической плотности раствора при длине волны 300 нм [17]. Количество сорбированной ГК рассчитывали по разности между общей и равновесной концентрацией [8, 17]. Для дальнейших экспериментов по определению детоксицирующей способности нарабатывали материал ГГК, содержащих ГК в количестве, соответствующем предельной адсорбции минеральной матрицы.

Детоксицирующую способность ГГК по отношению к нефти в воде определяли методом биотестирования с тест-объектом ряска малая [5] по приросту лопастей ряски в процентах относительно контроля (роста растений в дистиллированной воде) за 10 сут [5, 18] в результате анализа следующих вариантов опыта: 1) контроль; 2) контроль + нефть; 3) контроль + ГГК; 4) контроль + ГГК + нефть. Для этого в стеклянные емкости вносили 20 мл дистиллированной воды, 0,05 г ГГК и 0,4 мл нефти. Результаты экспериментов обрабатывались с применением стандартных методов математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изотермы адсорбции ГК на ММ и Al<sub>30</sub>-РММ представлены на рисунке.

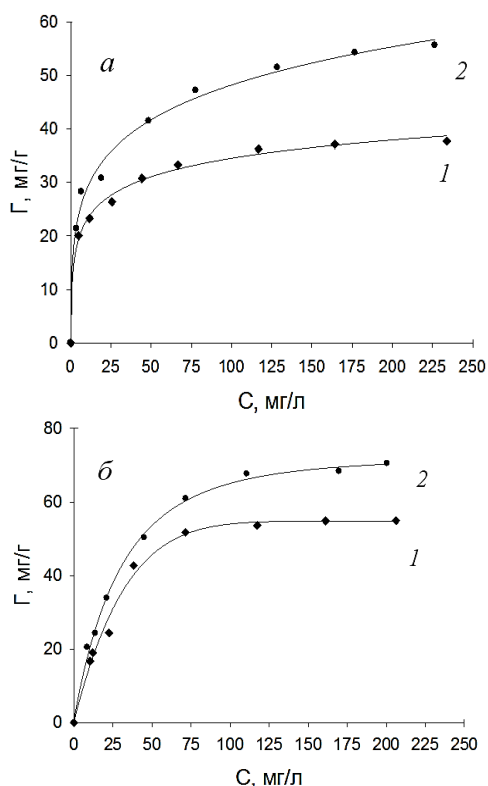


Рис. Изотермы адсорбции гуминовых кислот: а – черноольхового низинного торфа, 1 – на ММ, 2 – на Al<sub>30</sub>-РММ; б – тростникового низинного торфа, 1 – на ММ, 2 – на Al<sub>30</sub>-РММ

Fig. Adsorption isotherms of humic acids: a – lowland black alder peat, 1 – on MM, 2 – on Al<sub>30</sub>-PM; b – reed lowland peat, 1 – on MM, 2 – on Al<sub>30</sub>-PM

Как видно из рисунка, в соответствии с ожиданиями Al<sub>30</sub>-РММ как адсорбент ГК существенно превосходит исходный ММ, что связано, прежде всего, с большей удельной площадью поверхности данной формы (S<sub>БЭТ</sub>): 94 (ММ) и 125 (Al<sub>30</sub>-РММ) м<sup>2</sup>/г [11-13]. Ранее аналогичный результат был получен нами для органических молекул красителей [11]. Изотермы адсорбции аппроксимированы уравнением изотермы Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{KC}{1+KC} \quad (1),$$

где  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  – адсорбция и ее максимальное значение соответственно;  $K$  – константа адсорбционного равновесия;  $C$  – равновесная концентрация. Полученные параметры  $K$  и  $\Gamma_{\infty}$  приведены в табл. 1.

Исходя из общих физико-химических закономерностей адсорбции, гидрофобность ГК – это определяющий фактор, характеризующий их сродство с формами ММ. Гидрофобным молекулам ГК термодинамически не выгодно находиться в водной

фазе, что является движущей силой их адсорбции на поверхности глинистого минерала [1, 8, 15, 18]. Наблюдаемые различия в величинах параметров адсорбции гуминовых кислот связаны как со структурными особенностями ГК [8, 17, 18], так и с текстурными свойствами форм ММ, а также, вероятно, с различием в их электрокинетических потенциалах [11]. Гуминовые кислоты тростникового низинного торфа содержат больше ароматических фрагментов и, как следствие, более гидрофобны, при этом имеют развитую периферическую часть, обогащены карбоксильными и фенольными группами и имеют в своем составе фракции меньшей молекулярной массы [15, 18], которые способны проникать в межпакетное пространство пилларного монтмориллонита [17].

Таблица 1

Параметры адсорбции гуминовых кислот на формах монтмориллонита (R<sup>2</sup> = 0,95-0,99)  
Table 1. Parameters of adsorption of humic acids on montmorillonite forms (R<sup>2</sup> = 0.95-0.99)

	Максимальная адсорбция, $\Gamma_{\infty}$ мг/г	Константа адсорбции, $K$ г/мг
Гуминовые кислоты черноольхового низинного торфа		
ММ	39,37 ± 0,01	(5,00 ± 0,02) · 10 <sup>-2</sup>
Al <sub>30</sub> -РММ	57,39 ± 0,03	(1,41 ± 0,01) · 10 <sup>-2</sup>
Гуминовые кислоты тростникового низинного торфа		
ММ	54,35 ± 0,02	(1,22 ± 0,01) · 10 <sup>-2</sup>
Al <sub>30</sub> -РММ	72,99 ± 0,01	(1,10 ± 0,01) · 10 <sup>-2</sup>

Исходя из опытов по определению детоксицирующей способности ГК, было установлено, что ГК не оказывают ингибирующего действия на рост ряски малой: прирост количества листочков соизмерим с контролем. Токсический эффект нефти (уменьшение тест-отклика в присутствии токсиканта (R<sub>ЭТ</sub>) по сравнению с контролем (R<sub>0</sub>), T<sub>ЭТ</sub>) рассчитывали по уравнению [5, 19, 20]:

$$T_{ЭТ} = \frac{R_0 - R_{ЭТ}}{R_0} \cdot 100 \% \quad (2).$$

Снижение токсического эффекта нефтяных углеводородов в присутствии ГК (T<sub>ГГК+ЭТ</sub>) рассчитывали по уравнению [5, 19, 20]:

$$T_{ГГК+ЭТ} = \frac{R_{ГГК} - R_{ГГК+ЭТ}}{R_{ГГК}} \cdot 100 \% \quad (3),$$

где R<sub>ГГК</sub> – тест-отклик в присутствии ГК; R<sub>ГГК+ЭТ</sub> – тест-отклик в присутствии ГК и токсиканта.

Коэффициенты детоксикации (относительное уменьшение токсического эффекта нефти, D) рассчитывали по уравнению [5, 19, 20]:

$$D = \left( 1 - \frac{\frac{R_{ГГК} - R_{ГГК+ЭТ}}{R_{ГГК}}}{\frac{R_0 - R_{ЭТ}}{R_0}} \right) \cdot 100 \% \quad (4)$$

Результаты приведены в табл. 2. Детоксикация нефти в воде с помощью ГГК на основе  $Al_{30}$ -РММ выше, чем у ГГК на основе ММ для обоих видов ГК. Наибольшей инактивирующей способностью обладают ГГК на основе гуминовых кислот

ЧНТ с большим вкладом конденсированных структур, остатков лигнина, и менее разветвленной периферией [18]; максимальное значение коэффициента детоксикации около 80% у ГГК на основе  $Al_{30}$ -РММ (токсический эффект нефти в воде снижается с 65% до 13%).

Таблица 2

Токсический эффект нефти на тест-объект «ряска малая»  
Table 2. Toxic effect of oil on the test object "small duckweed"

Варианты опыта	Токсический эффект, T, %	Коэффициент детоксикации, D, %
Контроль нефть	65±3	
ГК ЧНТ – ММ + нефть	26±2	57±2
ГК ЧНТ – $Al_{30}$ -РММ + нефть	13±1	79±3
ГК ТНТ – ММ + нефть	53±3	30±1
ГК ТНТ – $Al_{30}$ -РММ + нефть	21±2	65±3

Таким образом, гуминовые кислоты, иммобилизованные на минеральной поверхности, действуют на экотоксикант как природный сорбент и могут замедлять миграцию углеводородов нефти. При этом определяющим в детоксицирующей способности органоминеральных комплексов по отношению к органическим токсикантам являются как физико-химические свойства гуминовых кислот, так и структура глинистой матрицы, структурная модификация которой позволяет увеличивать детоксицирующую способность комплексов. Данный подход позволяет создавать композиты на основе глинистых минералов, модифицированных гуминовыми кислотами, для очистки водных сред от нефтяных углеводородов.

#### ВЫВОДЫ

Методом биотестирования определена детоксицирующая способность органоминеральных комплексов на основе гуминовых кислот и монтмориллонита в исходной и пилларной форме. Установлено, что ГГК способны снижать токсический эффект нефти на тест-объект ряску малую на более, чем 80%, уменьшая содержание токсиканта в окружающей среде. Максимальное снижение токсического эффекта наблюдается в случае ГГК на основе  $Al_{30}$ -пилларного монтмориллонита, обусловленное его большей площадью удельной поверхности за счет увеличения межпакетного расстояния в результате интеркалирования в струк-

туру ММ крупноразмерных полигидроксокомплексов алюминия, что позволяет дополнительно удерживать молекулы нефти.

Полученные данные по адсорбционной способности монтмориллонита по отношению к гуминовым кислотам могут быть использованы при создании проницаемых реакционных барьеров *in situ* при закачке гуминовых препаратов в подземные горизонты, которые, образуя органические пленки на поверхности минеральных частиц, извлекают из грунтовых вод органические поллютанты.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР, тема № FZZW-2020-0010 и с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was carried out within the framework of the state assignment for the implementation of research. Subject No. FZZW-2020-0010 and using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, agreement No. 075-15-2021-671).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гречищева, Н.Ю., Шукина В.Д., Холодов В.А., Лазарева Е.В., Парфенова А.М., Мещеряков С.В., Перминова И.В. Оценка способности гуминово-глинистых комплексов стабилизировать эмульсии нефти в воде. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе*. 2014. № 9. С. 51-55.

#### REFERENCES

1. Grechishcheva N.Yu., Shchukina V.D., Kholodov V.A., Lazareva E.V., Parfenova A.M., Meshcheryakov S.V., Perminova I.V. Assessment of the possibility of humic-clay complexes to stabilize the oil emulsion in water. *Zashchita Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse*. 2014. N 9. P. 51-55 (in Russian).

2. Дмитриева Е.Д., Гриневич В.И., Герцен М.М. Дegradaция нефти и нефтепродуктов биокomпозициями на основе гуминовых кислот торфов и микроорганизмов-нефтедеструкторов. *Рос. хим. ж.* 2022. Т. LXVI. № 1. С. 42-56.
3. Гречищева Н.Ю., Фехретдинова Д.Р., Мурыгина В.П., Гайдамака С.Н. Оценка эффективности использования гуминовых веществ в качестве промывочных агентов нефтезагрязненных почв. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе.* 2019. № 6 (291). С. 22-26.
4. Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped particle motion. *Langmuir.* 2003. V. 19. N 17. P. 6650-6656.
5. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д. Детоксицирующая способность гуминовых веществ торфов и микроорганизмов рода *Rhodococcus* по отношению к нефтепродуктам в водных средах. *Теор. и прикл. экология.* 2021. № 2. С. 142-148.
6. Герцен М.М., Дмитриева Е.Д. Способность гуминовых кислот торфов стабилизировать эмульсии нефти и нефтепродукты. *Вест. ТвГУ. Сер. Хим.* 2020. Вып. 41. N 3. С. 103-111.
7. Гречищева Н.Ю., Холодов В.А., Парфенова А.М., Котелев М.С., Перминова И.В. Исследование стабилизирующей и диспергирующей способности гуминово-глинистых комплексов по отношению к нефтяному загрязнению водных сред. *Тр. РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина.* 2017. № 1 (286). С. 133-145.
8. Гречищева Н.Ю., Холодов В.А., Вахрушкина И.А., Мещеряков С.В., Перминова И.В. Использование модельных органоминеральных комплексов на основе гуминовых кислот и каолинита для изучения процессов сорбции ПАУ водных и почвенных сред. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе.* 2012. № 5. С. 21-25.
9. Гречищева Н.Ю., Перминова И.В., Холодов В.А., Мещеряков С.В. Стабилизация эмульсий нефти в воде высокодисперсными частицами: роль в процессах самоочистки и перспективы практического применения. *Рос. хим. ж.* 2015. Т. 59. № 4. С. 34-50.
10. Kumar P., Jasta R.V., Bhat G.T. Effect of OH/Al ratio of pillaring solution on the texture and surface acidity of aluminium pillared clays. *Indian J. Chem.* 1997. V. 36A. P. 667-671.
11. Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С., Капинос А.П., Белозеров А.Г., Кочкина Н.Е. Адсорбция анионных и катионных красителей на-pillарном монтмориллоните. *Физикохимия пов-ти и защита матер.* 2017. Т. 53. Вып. 2. С. 1-7.
12. Бутман М.Ф., Белозеров А.Г., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Ходов И.А., Овчинников Н.Л. Структурные и текстурные свойства pillарного монтмориллонита при интеркаляции крупноразмерных Al- и Al/Ce-полигидроксо-комплексов. *Рос. нанотехнол.* 2015. Т. 10. № 9. С. 29-34.
13. Бутман М.Ф., Карасев Н.С., Овчинников Н.Л., Виноградов А.В. Al<sub>30</sub>-pillарный монтмориллонит с улучшенными текстурными свойствами обусловленными предварительной механической обработкой. *Изв. вузов. Хим. и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 45-50.
14. Наседкин В.В. Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: GEOS. 2008. 85 с.
15. Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В., Леонтьева М.М., Глебов Н.Н. Влияние pH среды на связывание ионов тяжелых металлов гуминовыми веществами и гиматомелановыми кислотами торфов. *Уч. зап. КФУ. Сер. Естеств. науки.* 2017. Т. 159. Кн. 4. С. 575-588.
2. Dmitrieva E.D., Grinevich V.I., Gertsen M.M. Degradation of oil and petroleum products by biocompositions based on humic acids of peats and oil degrading microorganisms. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. LXVI. N 1. P. 42-56 (in Russian). DOI: 10.6060/rcj.2022661.7.
3. Grechishcheva N.Y., Fekhretdinova D.R., Murygina V.P., Gaydamaka S.N. Evaluation of the effectiveness of humic substances use as washing agents of oil contaminated soils. *Zashchita Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse.* 2019. N 6 (291). P. 22-26 (in Russian). DOI: 10.33285/2411-7013-2019-6(291)-22-26.
4. Vignati E., Piazza R., Lockhart T.P. Pickering emulsions: Interfacial tension, colloidal layer morphology, and trapped particle motion. *Langmuir.* 2003. V. 19. N 17. P. 6650-6656. DOI:10.1021/la034264l.
5. Gertsen M.M., Dmitrieva E.D. Binding capacity of humic substances of peats in the relation to petroleum products in the presence of microorganisms of the genus *Rhodococcus* in aqueous media. *Teor. Prikl. Ekol.* 2021. N 2. P. 142-148 (in Russian). DOI: 10.25750/1995-4301-2021-2-142-148.
6. Gercen M.M., Dmitrieva E.D. The ability of humic acids to stabilize emulsions of oil and petroleum products. *Vest. TvGU. Ser. Khim.* 2020. V. 41. N 3. P. 103-111 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem2020.3.11.
7. Grechishcheva N.Yu., Kholodov V.A., Parfenova A.M., Kotelev M.S., Perminova I.V. Investigation of the stabilizing and dispersing ability of humic-clay complexes in relation to oil tanning-knowledge of aquatic environments. *Tr. RGU Nefti Gaza imeni I.M. Gubkina.* 2017. N 1 (286). P. 133-145 (in Russian).
8. Grechishcheva N.Yu., Kholodov V.A., Vahrushkina I.A., Meshcheryakov S.V., Perminova I.V. The use of model organomineral complexes based on kaolinite humic acids to study the processes of PAH sorption of aquatic and soil media. *Zashch. Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse.* 2012. N 5. P. 21-25 (in Russian).
9. Grechishcheva N.Yu., Perminova I.V., Kholodov V.A., Meshcheryakov S.V. Stabilization of oil emulsions in water by highly dispersed particles: the role of oil in self-purification processes and prospects for practical application. *Ros. Khim. Zhurn.* 2015. V. 59. N 4. P. 34-50 (in Russian).
10. Kumar P., Jasta R.V., Bhat G.T. Effect of OH/Al ratio of pillaring solution on the texture and surface acidity of aluminium pillared clays. *Indian J. Chem.* 1997. V. 36A. P. 667-671.
11. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Karasev N.S., Kapinos A.N., Belozеров A.G., Kochkina N.E. Adsorption of Anion and Cation Dyes onto Pillared Montmorillonite. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2017. V. 53. N 4. P. 632-638. DOI: 10.1134/S2070205117020083.
12. Butman M.F., Belozеров A.G., Karasev N.S., Kochkina N.E., Khodov I.A., Ovchinnikov N.L. Structural and textural properties of pillared montmorillonite at intercalation of large Al- and Al/Ce-polyhydroxocomplexes. *Nanotechnol. Russia.* 2015. V. 10. N 9-10. P. 706-712. DOI: 10.1134/S1995078015050031.
13. Butman M.F., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Vinogradov A.V. Al<sub>30</sub>-pillared montmorillonite with enhanced textural properties due to preliminary mechanical treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 12. P. 45-50 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.5935.
14. Nasedkin V.V. Dash-Salakhli bentonite deposit (formation and prospects of development). М.: GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).

16. **Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В., Нуралыев Б.** Синтез  $Al_2O_3$ -пилларированного монтмориллонита интеркаляцией "гигантских" поликатионов алюминия. *Письма о материалах*. 2013. Т. 3. № 4. С. 284-287. DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
17. **Каримова В.Т., Дмитриева Е.Д., Сюндюкова К.В.** Сорбция гуминовых веществ черноольхового низинного торфа на монтмориллонитсодержащих глинах. *Агрохимия*. 2020. № 1. С. 9-17.
18. **Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Осина К.В.** Физико-химические свойства гуминовых веществ торфов Тульской области. *Вест. ТвГУ. Сер. Хим.* 2019. Вып. 35. № 1. С. 134-146.
19. **Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N.** Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Dordrecht: Springer. 2005. 506 p. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8.
20. **Салеем Кайд, М., Перминова И.В., Гречищева Н.Ю., Мещеряков С.В.** Изучение детоксицирующей способности гуминовых препаратов по отношению к нефтяному загрязнению почв. *Защита окр. среды в нефтегаз. комплексе*. 2004. № 1. С. 34-37.
15. **Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V., Leont'eva M.M., Glebov N.N.** The effect of the PH of the medium on the bonding of heavy metal ions with humic substances and hematomelanic acids peat. *Uch. Zap. KFU. Ser. Estestv. Nauki*. 2017. V. 159. Book 4. P. 575-588 (in Russian).
16. **Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V., Nuralyev B.** Synthesis of  $Al_2O_3$ -pillared montmorillonite by intercalation of «giant» aluminum polycations. *Pisma Mater*. 2013. V. 3. N 4. P. 284-287 (in Russian). DOI: 10.22226/2410-3535-2013-4-284-287.
17. **Karimova V.T., Dmitrieva E.D., Syundyukova K.V.** Sorption of humic substances of black-headed lowland peat on montmorillonite-containing glinds. *Agrokhimiya*. 2020. N 1. P. 9-17 (in Russian). DOI: 10.31857/S0002188120010032.
18. **Dmitrieva E.D., Leont'eva M.M., Osina K.V.** Physico-chemical properties of humic substances of peat of the Tula region. *Vest. TvGU. Ser. Khim.* 2019. V. 35. N 1. P. 134-146 (in Russian). DOI: 10.17223/24135542/7/1.
19. **Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N.** Use of humic substances to remediate polluted environments: from theory to practice. Dordrecht: Springer. 2005. 506 p. DOI: 10.1007/1-4020-3252-8.
20. **Saleem Kaid M., Perminova I.V., Grechishcheva N.Yu., Meshcheryakov S.V.** Study of the detoxifying ability of humic preparations in relation to oil pollution of soils. *Zashchita Okruzh. Sredy Neftegaz. Komplekse*. 2004. N 1. P. 34-37.

*Поступила в редакцию 27.10.2022  
Принята к опубликованию 14.12.2022*

*Received 27.10.2022  
Accepted 14.12.2022*