

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА И МАГНЕТИТА НА СВЯЗЫВАНИЕ ИОНОВ КАДМИЯ И СВИНЦА ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

В статье рассмотрено влияние наночастиц железа (80 ± 5 нм) и магнетита (шириной от 50 нм до 80 нм и высотой от 4 нм до 10 нм) на адсорбцию токсичных ионов свинца и кадмия из нитратных водных растворов на гуминовых кислотах, выделенных щелочной экстракцией из бурого угля Тюльганского месторождения. Исследовали адсорбционные равновесия ионов кадмия и свинца в интервале концентраций от 0.1 мг/л до 1 мг/л при pH 6.0–6.5 на гуминовых кислотах, наночастицах железа и магнетита, а также на наночастицах железа в присутствии гуминовых кислот в массовом соотношении 2:8 и на наночастицах магнетита в присутствии гуминовых кислот при массовом соотношении 8:2, так как при таких соотношениях наблюдается повышение адсорбционной способности. Изотермы описывали, используя уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радushкевича. Вид изотерм связывания ионов кадмия на гуминовых кислотах, наночастицах железа, магнетита соответствует первому типу изотерм по классификации ИЮПАК и сопровождается образованием мономолекулярного слоя, так же, как и при адсорбции ионов свинца на гуминовых кислотах и магнетите. На наночастицах железа изотерма сорбции ионов свинца соответствует второму типу и предполагает полимолекулярную адсорбцию. Сорбция ионов кадмия и свинца на наночастицах железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот повышается, происходит смена механизма сорбционного извлечения с мономолекулярного на полимолекулярный, сопровождающийся более сильным взаимодействием между адсорбат-адсорбат, чем взаимодействие адсорбат-адсорбент. Вероятно, это связано с образованием органоминеральных комплексов, приводящих к перераспределению зарядов и формированием активных адсорбционных центров на поверхности сорбента.

Ключевые слова: сорбция; свинец; кадмий; железо; гуминовые кислоты.

DOI: <https://doi.org/10.24852/2411-7374.2024.1.84.92>

Введение

Серьезной экологической проблемой является загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами, так как они обладают токсичным действием и способны перемещаться по пищевым цепям (Talabi, 2019). Среди тяжелых металлов к веществам первого класса опасности относят соединения кадмия и свинца. Соединения этих металлов являются канцерогенами (Waalkes, 2003), а соединения свинца обладают кумулятивным действием и энзимопатическим эффектом, снижающим активность ферментов (Шестова и др. 2012; Pelikh 2021). Кроме того, свинец является синергистом и увеличивает токсичность других металлов (Чукубаева, 2008).

В окружающую среду соединения свинца попадают в результате деятельности промышленных предприятий, производстве красок, при изготовлении и последующей утилизации отработанных свинцовых аккумуляторов, а также при сжигании авиационного топлива (Шестова и др., 2012; Yар et al., 2021). Основная часть этого свин-

ца рассеивается высоко в атмосфере и выпадает затем с осадками на обширных территориях (Шестова и др., 2012).

Кадмий поступает в окружающую среду в результате деятельности заводов по его выплавке, а также при сжигании или переработке содержащих кадмий изделий, при внесении фосфорных и органических удобрений (Анциферова, 2012; Михайленко, Рубан, 2022).

Особенно опасны соединения тяжелых металлов в виде наночастиц, так как, обладая большой площадью поверхности, высокой адсорбционной и проникающей способностью, они могут взаимодействовать с компонентами экосистем, преобразовываясь и проявляя различные биологические эффекты (Jiang et al., 2014; Xu et al., 2014; Ebrahiminezhad et al., 2018; Bondarenko et al., 2020).

Количество поступающих в окружающую среду наночастиц стремительно увеличивается, что связано с активным развитием нанотехнологий, расширением сфер применения наночастиц в различных отраслях деятельности. Кроме того,

поступление наночастиц может происходить и в результате природных явлений, таких как выветривание горных пород, лесные пожары, извержение вулканов (Piccinno et al., 2012).

Широкое использование наночастиц способствует попаданию их в окружающую среду на всех этапах их жизни: изготовления, использования и утилизации в составе конечного продукта.

Сегодня активно используются железосодержащие наночастицы для очистки грунтовых вод от хлорорганических пестицидов и ионов тяжелых металлов, при добыче и переработке железосодержащих руд (Mueller et al., 2011; Tilston et al., 2013; Němeček et al., 2014). Их также применяют в медицине для адресной доставки лекарственных средств (Wu et al., 2019), в качестве эффективных контрастных агентов для биоизображения и в МРТ-диагностике (Шимановский и др., 2011; Шарапаев и др., 2012), при производстве пигментов, красок, тонеров, в качестве биологически активных добавок в сельском хозяйстве, для ремедиации и рекультивации почв (Galdames et al., 2020).

Железо является биогенным элементом и необходимо для нормальной жизнедеятельности живых организмов, однако ряд ученых высказывают опасения, что высокая удельная поверхность наночастиц Fe может адсорбировать значительное количество загрязнителей окружающей среды и транспортировать их внутрь клеток живых организмов (Юрин, Молчан, 2015).

Так, например, наночастицы железа могут связываться с медью, обладающей порогом токсичности для водорослей, цветущих растений, грибов и фитопланктона, превосходящим по токсичности ртуть, и переносить ее (Karn et al., 2009). Основным механизмом токсичности наночастиц оксидов железа является генерация активных форм кислорода (Mesárošová et al., 2014).

Известно также, что в структуре магнетита возможны разнообразные замещения железа. Двухвалентное железо замещается на марганец, титан, никель, а трехвалентное – на ванадий, цинк, медь. На поверхности магнетита прочно удерживаются такие токсичные элементы как мышьяк, свинец, кадмий (Hansel et al., 2002; Perelomov et al., 2012; Sun et al., 2015; Vítková et al., 2018).

Хорошо фиксируются на частицах как элементы с переменной (хром, мышьяк, сурьма), так постоянной валентностью, например, цинк. На этот процесс могут влиять физико-химические условия среды, микроорганизмы и гумусовые вещества почвы (Sundman et al., 2017; Bondarenko et al., 2020; Sundman et al., 2020). Недавние исследования показали, что гуминовые кислоты облада-

ют высоким сродством к наночастицам магнетита, повышают стабильность их водных растворов за счет электростатических и стерических эффектов (Bondarenko et al., 2020).

Кроме того, гуминовые кислоты участвуют в биогеохимическом цикле не только железа, но и в круговороте других элементов, в том числе связанных с поверхностью минералов железа.

Окислительно-восстановительные реакции между гуминовыми кислотами и магнетитом потенциально могут привести к изменениям стехиометрии между Fe^{2+} и Fe^{3+} , и в последствии растворить наночастицы магнетита, увеличивая, таким образом, количество водорастворимых форм железа (Sundman et al., 2017; Bondarenko et al., 2020).

В результате этого процесса возможна повторная мобилизация ранее сорбированных на поверхности наночастиц загрязняющих веществ (Sundman et al., 2017).

Поэтому установление возможного синергического или антагонистического взаимодействия наночастиц железа и магнетита с химическими токсикантами в присутствии гуминовых кислот является необходимым для лучшего понимания экологических последствий широкого использования наночастиц.

Материалы и методы исследования

Влияние наночастиц (НЧ) железа и магнетита на связывание ионов кадмия и свинца гуминовыми кислотами оценивали, изучая концентрационные зависимости сорбции соответствующих ионов металлов на гуминовых кислотах в присутствии железосодержащих наночастиц в статических условиях в диапазоне концентраций ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} от 0.1 мг/л до 1.0 мг/л из нитратных растворов при pH 6.0–6.5, которые создавали добавляя 0.1 н раствор свежеприготовленной щелочи NaOH. В исследовании в качестве сорбента использовали наночастицы железа Fe^0 (80 ± 5 нм) (Россия, г. Черноголовка), наночастицы магнетита Fe_3O_4 (шириной от 50 нм до 80 нм и высотой от 4 нм до 10 нм), полученные химическим осаждением из растворов двух- и трёхвалентных хлоридов солей раствором аммиака (Гервальд и др., 2010) и гуминовые кислоты (ГК), выделенные из бурого угля Тюльганского месторождения методом щелочной экстракции ГОСТ 9517–94.

Сорбент массой 0.1 г, приготовленный смешением навесок наночастиц железа и гуминовых кислот в соотношении 2:8 или наночастиц магнетита с гуминовыми кислотами в соотношении 8:2, помещали в коническую колбу и заливали водным раствором нитрата свинца или кадмия. Выбор таких соотношений обусловлен максималь-

ной степенью извлечения ионов кадмия и свинца (Осипова, 2023). Растворы с сорбентом оставляли при перемешивании на 1 час, затем фильтровали и определяли остаточную концентрацию ионов свинца в растворе экстракционно-фотометрическим методом по ГОСТ 1652.2–77, кадмия – фотометрическим методом с дитизоном по ПНД Ф 14.1:2.45–96.

Адсорбционные равновесия описывали с помощью математических моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радushкевича (Javadian et al., 2014; Abebe et al., 2018; Eyyubova et al., 2022).

Уравнение изотермы Ленгмюра (Javadian et al., 2022):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

где q_e – равновесная концентрация ионов металла в сорбенте, мг/г; K_L – константа Ленгмюра; C_e – равновесная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; q_m – максимальное количество адсорбированных ионов металла, мг/г.

Уравнение преобразовывали в координаты линейной формы (табл. 1) и строили график, по которому определяли соответствующие параметры, характеризующие процесс сорбции.

Параметр равновесия (R_L) изотермы Ленгмюра рассчитывали по формуле (Eyyubova et al., 2022):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_i}$$

где K_L — константа Ленгмюра, C_i — начальная концентрация ионов металла, ммоль/л.

Значение R_L от 0 до 1 указывает на благоприятный процесс адсорбции, $R_L > 1$ совместная адсорбция, $R_L = 1$ линейная адсорбция и $R_L = 0$ необратимая адсорбция (Abebe et al., 2018).

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо для однородных поверхностей. Реальные поверхности твердых тел не обладают энергетически однородными адсорбционными центрами, поэтому для приближения к реальным условиям целесообразно рассмотрение возможных распределений адсорбционных центров по энергиям с использованием модели изотермы Фрейндлиха:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n},$$

где K_F – константа Фрейндлиха, характеризующая адсорбционную емкость, $1/n$ – интенсивность адсорбции, которая определяет энергию и неоднородность центров адсорбента.

При $1/n = 0$, наблюдается необратимая адсорбция, при $1/n$ в интервале от 0 до 1 адсорбция

благоприятна в текущих условиях по модели Фрейндлиха, при $1/n > 1$ протекает совместная адсорбция.

Для определения константы Фрейндлиха и интенсивности адсорбции используют уравнение в линейной форме:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

По графику зависимости $\log q_e$ от $\log C_e$ находят значения K_F по тангенсу угла наклона прямой и $1/n$ по точке пересечения оси ординат (Javadian et al., 2022).

Для описания адсорбции на микропористых материалах используется теория объёмного заполнения микропор (размеры менее 2 нм) Дубинина-Радushкевича, в основе которой лежит уравнение:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \epsilon^2,$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right),$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$$

где β – константа изотермы Дубинина-Радushкевича; ϵ – дифференциальная свободная энергия адсорбции; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К; T – температура, К; E – характеристическая свободная энергия адсорбции.

Согласно уравнению Дубинина-Радushкевича, зависимость $\ln q_e$ от ϵ^2 носит линейный характер. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, позволяет определить величину предельной адсорбции в микропорах q_m , по тангенсу угла наклона этой прямой – характеристическую свободную энергию E .

Если значения E находятся в диапазоне от 8 до 16 кДж/моль, то процесс заполнения микропор химический, если меньше 8 кДж/моль, то физический (Abebe et al., 2018; Javadian et al., 2022).

Результаты и их обсуждение

Исследование процессов адсорбции ионов кадмия и свинца на выбранных сорбентах начинали с описания вида адсорбционных равновесий. Всего существует шесть типов изотерм адсорбции (рис. 1). Изотерма первого типа описывает адсорбционные процессы на пористых сорбентах, на которых адсорбция происходит за счет постепенного заполнения микропор. Изотерма второго типа указывает на полимолекулярный характер адсорбции на непористых или макропористых сорбентах. Изотермы третьего типа наблюдаются

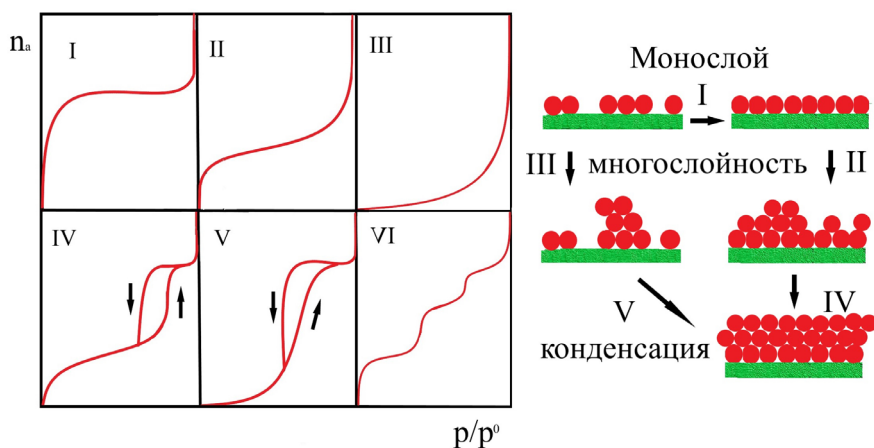


Рис. 1. Классификация изотерм адсорбции ИЮПАК (Abebe et al., 2018)
Fig. 1. Classification of IUPAC adsorption isotherms (Abebe et al., 2018)

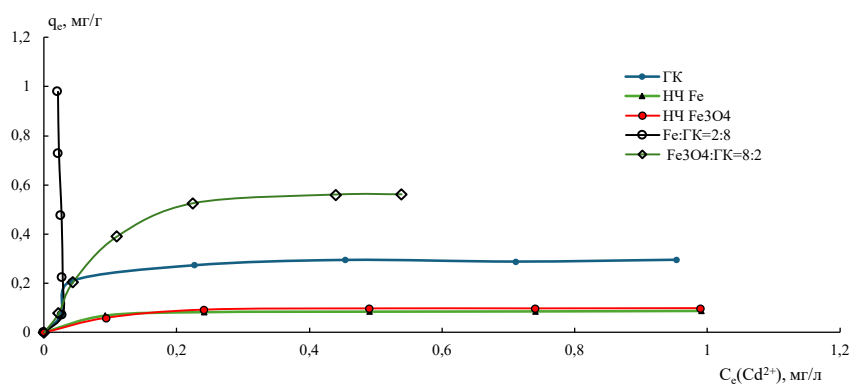


Рис. 2. Изотермы связывания ионов кадмия из водных растворов при массе сорбента 0.1 г и исходных концентрациях ионов металла от 0.1 мг/л до 1.0 мг/л при pH 6.0–6.5

Fig. 2. Isotherms of cadmium ions binding from aqueous solutions with a sorbent mass of 0.1 g and initial concentrations of metal ions from 0.1 mg/l to 1.0 mg/l at pH 6.0–6.5

при адсорбции на непористых сорбентах с малой энергией взаимодействия адсорбента с адсорбатом. Четвёртый и пятый тип изотерм аналогичны второму и третьему типу, но характерны для пористых сорбентов. Изотермы шестого типа характерны для непористых сорбентов с однородной поверхностью (Abebe et al., 2018).

Изотермы связывания ионов кадмия из водных растворов с исходной концентрацией от 0.1 мг/л до 1.0 мг/л при pH 6.0–6.5 на рассматриваемых сорбентах массой 0.1 г представлены на рисунке 2.

Внешний вид кривых изотерм связывания ионов кадмия на наночастицах железа, магнетита и на гуминовых кислотах соответствует первому типу изотерм по классификации ИЮПАК и сопровождается образованием мономолекулярного слоя.

Добавление гуминовой кислоты приводит к

изменению механизма сорбции ионов кадмия на наночастицах железа, о чем свидетельствует внешний вид кривой сорбции на наночастицах железа с гуминовой кислотой в соотношении масс 2:8, который можно отнести к изотерме третьего типа, сопровождающейся слабым взаимодействием адсорбата с поверхностью адсорбента.

Результаты математической обработки данных сорбции ионов кадмия с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича представлены в таблице 2.

Полученные значения R_L от 0.940 до 0.999 указывают на применимость модели Ленгмюра первого типа для описания сорбции ионов кадмия на всех рассматриваемых сорбентах (R^2 от 0.972 до 0.999), кроме сорбента на основе наночастиц железа и гуминовой кислоты, сорбция на которых сопровождается образованием нескольких слоев адсорбата на активных центрах сорбента ($R^2 = 0.991$).

Полученные данные с использованием модели Фрейндлиха свидетельствуют о том, что ионы кадмия лучше адсорбируются на наночастицах магнетита с добавлением гуминовых кислот ($1/n = 0.64$, $R^2 = 0.892$), что возможно связано с образованием органоминеральных комплексов, приводящим к перераспределению электронной плотности атомов и формирующим активные адсорбционные центры на поверхности сорбента.

Процессы, происходящие на остальных сорбентах, достоверно не описываются моделью Фрейндлиха, о чем свидетельствуют небольшие значения коэффициентов аппроксимации R^2 .

Небольшие значения свободной энергии адсорбции E (менее 8 кДж/моль), рассчитанные по уравнению Дубинина-Радушкевича, свидетельствуют о том, что на наночастицах железа и магнетита, а также на наночастицах магнетита в присутствии гуминовых кислот протекает физическая адсорбция ионов кадмия в микропорах (R^2

Таблица 1. Уравнения изотерм в координатах линейной формы (Javadian et al., 2014)
Table 1. Equations of isotherms in linear coordinates (Javadian et al., 2014)

Название	Тип изотерм	Уравнения Ленгмюра в линейных координатах	График зависимости
Уравнения Ленгмюра	1 тип	$C_e/q_e = K_L/q_m + (1/q_m) C_e$	C_e/q_e от C_e
	2 тип	$1/q_e = K_L/q_m C_e + 1/q_m$	$1/q_e$ от $1/C_e$
	3 тип	$q_e = q_m - (K_L) q_e / C_e$	q_e от q_e / C_e
	4 тип	$q_e / C_e = q_m / K_L - q_e / K_L$	q_e / C_e от q_e

от 0.835 до 0.916).

Изотермы связывания ионов свинца из водных растворов с исходной концентрацией от 0.1 мг/л до 1.0 мг/л при pH 6.0–6.5 на рассматриваемых сорбентах массой 0.1 г представлены на рисунке 3.

Вид кривых изотерм на гуминовых кислотах и наночастицах отличается от вида изотерм наночастиц в присутствии гуминовых кислот, что свидетельствует о взаимном влиянии гуминовых кислот и наночастиц на механизм процесса сорбции ионов свинца.

Результаты математической обработки данных сорбции ионов свинца с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича представлены в таблице 3.

Процесс сорбции ионов свинца на всех рас-

считываемых сорбентах описывается с помощью уравнений Ленгмюра при использовании уравнения первого типа, за исключением сорбции на магнетите с добавлением гуминовой кислоты ($R^2 = 0.724$) и на наночастицах железа с гуминовыми кислотами 2:8, которая описывается уравнением третьего типа ($R^2 = 0.998$). Высокие значения равновесных параметров R_L от 0 до 1 свидетельствуют о благоприятном процессе сорбции.

Сорбция на наночастицах железа и магнетита с добавлением гуминовых кислот достоверно описывается уравнением Фрейндлиха, значения $1/n > 1$, что свидетельствует о протекании совместной адсорбции на неоднородной поверхности.

Значения свободной энергии адсорбции $E < 8$ кДж/моль, рассчитанные по уравнению Дубинина-Радушкевича, свидетельствуют о том,

Таблица 2. Параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции ионов кадмия на различных сорбентах

Table 2. Parameters of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms for the sorption of cadmium ions on different sorbents

Параметры изотерм Isotherm parameters		ГК HA	Fe	Fe ₃ O ₄	Fe:ГК=2:8 Fe:HA=2:8	Fe ₃ O ₄ :ГК=8:2 Fe ₃ O ₄ :HA=8:2
Ленгмюра	Тип	I	I	I	III	I
	q_m , мг/г	0.311	0.090	0.105	0.060	0.708
	K_L , л/мг	0.045	0.026	0.047	0.020	0.118
	R_L	0.999	0.998	0.996	0.999	0.997
	R_L	0.959	0.975	0.955	0.999	0.940
	R^2	0.995	0.999	0.998	0.991	0.972
Фрейндлиха	K_F , мг/л	0.348	0.090	0.107	1.1h	1.243
	$1/n$	0.300	0.100	0.200	6.540	0.640
	R^2	0.667	0.861	0.778	0.726	0.892
Дубинина-Радушкевича	q_m , мг/г	0.435	5.206	0.128	5.2h	1.695
	E , кДж/моль	0.05	2.89	0.07	0.014	0.040
	K_{D-R} , моль ² /кДж ²	2h	610 ⁻⁸	1h	2.7h	3h
	R^2	0.700	0.903	0.835	0.726	0.916

Note: HA – humic acids

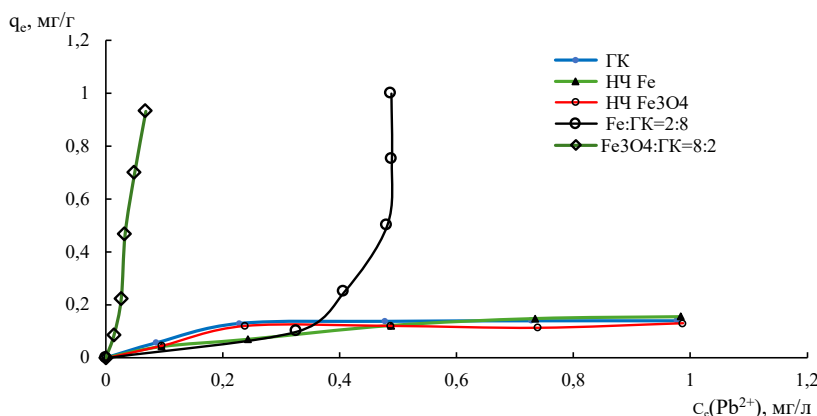


Рис. 3. Изотермы связывания ионов свинца из водных растворов при массе сорбента 0.1 г и исходных концентрациях ионов металла от 0.1 мг/л до 1.0 мг/л при pH 6.0–6.5

Fig. 3. Isotherms of lead ions binding from aqueous solutions with a sorbent mass of 0.1 g and initial concentrations of metal ions from 0.1 mg/l to 1.0 mg/l At pH 6.0–6.5

что протекает физическая адсорбция ионов свинца на рассматриваемых сорбентах (R^2 от 0.835 до 0.916).

Заключение

Сорбция ионов кадмия и свинца в диапазоне концентраций от 0.1 до 1 мг/г на наночастицах железа и магнетита повышается в присутствии гуминовых кислот, происходит смена механизма сорбционного извлечения с мономолекулярного на полимолекулярный. Вероятно, это связано с образованием органоминеральных комплексов,

приводящих к перераспределению зарядов с формированием активных адсорбционных центров на поверхности сорбента.

Работа выполнена в рамках государственного задания № FSGU -2023-0007 от 15.11.2023 г.

Список литературы

1. Анциферова И.В. Источники поступления наночастиц в окружающую среду // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2012. №2. С. 54–66.
2. Михайленко А.В., Рубан Д.А. Загрязнение окружающей среды кадмием при использовании солнечных батарей: системный обзор проблемы // Отходы и ресурсы. 2022. Т. 9, №3. URL: <https://resources.today/PDF/10E-COR322.pdf>. doi: 10.15862/10ecor322.
3. Осипова Е.А. Физико-химические закономерности связывания ионов свинца и кадмия наночастицами железа и магнетита в присутствии гуминовых кислот // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. 2023. Т. 66, №9. С. 65–70. doi: 10.6060/ivkkt.20236609.6788.
4. Переломов Л.В., Переломова И.В., Лёвкин Н.Д., Мухина Н.Е., Корзини А., Андреони В. Адсорбция и окисление соединений мышьяка минералами железа и в биоминеральных системах // Известия Тульского университета. Естественные науки. Тула: Изд-во ТулГУ, 2012. Вып. 3. С. 231–240.
5. Чукубаева А.Н. Сорбируемость свинца на сапропеле-

Таблица 3. Параметры изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича для сорбции ионов свинца на различных сорбентах

Table 3. Parameters of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms for the sorption of lead ions on different sorbents

Параметры изотерм Isotherm parameters		ГК HA	Fe	Fe ₃ O ₄	Fe:ГК=2:8 Fe:HA=2:8	Fe ₃ O ₄ :ГК=8:2 Fe ₃ O ₄ :HA=8:2
Ленгмюра	Тип	I	II	I	III	III
	q _m , мг/г	0.157	0.205	0.145	0.058	0.401
	K _L , л/мг	0.096	0.382	0.134	0.521	0.077
	R _L	0.992	0.965	0.987	0.855	0.993
	R _L	0.914	0.727	0.883	0.797	0.933
	R ²	0.987	0.978	0.965	0.998	0.724
Фрейндлиха	K _F , мг/л	0.163	0.169	0.144	27.701	71.450
	1/n	0.35	0.59	0.39	5.084	1.55
	R ²	0.754	0.984	0.698	0.937	0.966
Дубинина-Радуш- кевича	q _m , мг/г	0.224	0.277	0.204	2007.810	90.867
	E, кДж/моль	0.05	0.04	0.05	0.01	0.03
	K _{D-R} , моль ² /кДж ²	2h	3h	2h	3h	7h
	R ²	0.812	0.986	0.744	0.933	0.968

ле, буром угле и выделенных из них гуминовых кислотах // Вестник Казахстано-Американского свободного университета. 2008. №3. С. 10–14.

6. Шарапаев А.И., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение магнитных наночастиц на основе магнетита и фармацевтически приемлемых полимеров для МРТ-диагностики // Успехи в химии и химической технологии. 2012. №7. С. 97–100.

7. Шестова Г.В., Ливанов Г.А., Остапенко Ю.Н., Иванова Т.М., Сизова К.В. Опасность хронических отравлений свинцом для здоровья населения // Медицина экстремальных ситуаций. 2012. №4. С.65–76.

8. Шимановский Н.Л., Кулаков В.Н., Григорьева Е.Ю., Липенгольц А.А. Наноразмерные частицы оксида железа для диагностики и гипертермической терапии в онкологии // Российский биотерапевтический журнал. 2011. №2. С. 25–32.

9. Юрин В. М., Молчан О. В. Наноматериалы и растения: взгляд на проблему // Труды БГУ. 2015. Т. 10, Ч. 1. С. 9–21.

10. Abebe B., Murthy H., Amare E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review // Journal of encapsulation and adsorption sciences. 2018. Vol. 8. P. 225–255. doi: 10.4236/jeas.2018.84012.

11. Talabi A.O., Kayode T.J. Groundwater pollution and remediation // Journal of water resource and protection. 2019. Vol. 11, №1. P.1–19. doi: 10.4236/jwarp.2019.111001.

12. Bondarenko L., Kahru A., Terekhova V., Dzhardimalieva G., Uchanov P., Kydraliev K. Effects of humic acids on the ecotoxicity of Fe₃O₄ nanoparticles and Fe-ions: impact of oxidation and aging // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. 2011. doi:10.3390/nano10102011.

13. Ebrahiminezhad A., Zare-Hoseinabadi A., Sarmah A.K., Taghizadeh S., Ghasemi Y., Berenjian A. Plant-mediated synthesis and applications of iron nanoparticles // Molecular biotechnology. 2018. Vol. 60 (2). P. 154–168. doi: 10.1007/s12033-017-0053-4.

14. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, №4. P. 433–441. doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10597.

15. Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzálluz M., Vilas-Vilela J.L. Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // International journal of environmental research and public health. 2020. Vol. 17, №16. 5817. doi:10.3390/ijerph17165817.

16. Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // Journal of industrial and engineering chemistry. 2014. Vol. 20, iss. 6. P. 4233–4241. http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.026.

17. Hansel C.M., La Force M.J., Fendorf S., Sutton S. Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots // Environmental science & technology. 2002. Vol. 36, iss. 9. P. 1988–1994. doi:10.1021/es015647d.

18. Hui C., Zhang Y., Ni X., Cheng Q., Zhao Y., Zhao Y., Du L., Jiang H. Interactions of iron-based nanoparticles with soil dissolved organic matter: adsorption, aging, and effects on hexavalent chromium removal // Journal of hazard materials. 2021. Vol. 406. 124650. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124650.

19. Jiang W., Cai Q., Xu W., Yang M., Cai Y., Dionysiou D. D., O'Shea K. E. Cr (VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite // Environmental science & technology. 2014. Vol. 48, iss.14. P. 8078–8085. doi: 10.1021/es405804m.

20. Karn B., Kuiken T., Otto M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks //

Environmental health perspectives. 2009. Vol. 117, iss. 12. P. 1813–1831. doi:10.1289/ehp.0900793.

21. Mesárošová M., Kozics K., Bábelová A., Regendová E., Pastorek M., Vnuková D., Buliaková B., Rázga F., Gábelová A. The role of reactive oxygen species in the genotoxicity of surface-modified magnetite nanoparticles // Toxicology letters. 2014. Vol. 226. P. 303–313. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.02.025.

22. Mueller N.C., Braun J.E., Bruns J., Černík M., Rissing P., Rickerby D.G., Nowack B. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe // Environmental science and pollution research. 2011. Vol. 19. P. 550–558.

23. Němeček J., Lhotský O., Cajthaml T. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations // Science of the total environment. 2014. Vol. 485–486. P. 739–747. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.105.

24. Pelikh V., Salnikova E., Sizentsov A., Osipova E., Ponomareva P. PSXI-23 Study of cadmium cumulation in agricultural products taking its geochemical distribution into account // Journal of animal science. 2021. Vol. 99. P. 349–349. doi: 10.1093/jas/skab235.640.

25. Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world // Journal of nanoparticle research. 2012. Vol. 14, iss. 9. 1109. doi: 10.1007/s11051-012-1109-9.

26. Sun J., Chillrud S.N., Mailloux B.J., Stute M., Singh R., Dong H., Lepre C.J., Bostick B.C. Enhanced and stabilized arsenic retention in microcosms through the microbial oxidation of ferrous iron by nitrate // Chemosphere. 2016. Vol. 144. P. 1106–1115. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.045.

27. Sundman A., Byrne J. M., Bauer I., Menguy N., Kappler A. Interactions between magnetite and humic substances: redox reactions and dissolution processes // Geochemical transactions. 2018. Vol. 18. 6. doi.org/10.1186/s12932-017-0044-1.

28. Tilston E. L., Collins C. D., Mitchell G. R., Princivale J., Shaw L. J. Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil // Environmental pollution. 2013. Vol. 173. P. 38–46. doi:10.1016/j.envpol.2012.09.018.

29. Vítková M., Puschenreiter M., Komárek M. Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils // Chemosphere. 2018. Vol. 200. P. 217–226. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.118.

30. Waalkes M.P. Cadmium carcinogenesis // Mutation research. 2003. Vol. 10. P. 107–120. doi: 10.1016/j.mrfmm.2003.07.011.

31. Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J. P. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: a review of recent advances // Nanotechnology. 2019. Vol. 30, №50. 502003. doi: 10.1088/1361-6528/ab4241.

32. Xu J. K., Zhang F. F., Sun J. J., Sheng J., Wang F., Sun M. Bio and nanomaterials based on Fe₃O₄ // Molecules. 2014. Vol. 19, iss. 12. P. 21506–21528. doi: 10.3390/molecules191221506.

33. Yap C. K., Al-Mutairi K. A. Ecological-health risk assessments of heavy metals (Cu, Pb, and Zn) in aquatic sediments from the ASEAN-5 emerging developing countries: a review and synthesis // Biology. 2022. Vol. 11, iss. 1. 7. doi: 10.3390/biology11010007.

References

1. Antsiferova I.V. Istochniki postupleniya nanochastits v okruzhayushchuyu sredu [Sources of nanoparticles entering

the environment] // Vestnik PNIPU. Mashinostroyeniye, materialovedeniye [Bulletin of PNIPU. Mechanical engineering, materials science]. 2012. No 2. P. 54–66.

2. Mikhaylenko A.V., Ruban D. A. Zagryazneniye okruzhayushchey sredy kadmiiem pri ispol'zovanii solnechnykh batarey: sistemnyy obzor problemy [Environmental pollution with cadmium when using solar panels: a systematic review of the problem] // Otkhody i resursy [Waste and Resources] 2022. Vol. 9, No 3. URL: <https://resources.today/PDF/10ECOR322.pdf>. doi 10.15862/10ecor322.

3. Osipova E.A. Fiziko-khimicheskiye zakonomernosti svyazyvaniya ionov svintsa i kadmiya nanochastitsami zheleza i magnetita v prisutstvii guminovykh kislot [Physico-chemical regularities of binding of lead and cadmium ions by iron and magnetite nanoparticles in the presence of humic acids] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Ser.: khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [News of higher educational institutions. Series: chemistry and chemical technology]. 2023. Vol. 66, No 9. P. 65–70. doi: 10.6060/ivkkt.20236609.6788.

4. Perelomov L.V., Perelomova I.V., Lyovkin N.D., Muhina N.E., Korzini A., Andreoni V. Adsorbtsiya i okislenie soedineniy myshyaka mineralami zheleza i v biomineralnykh sistemakh [Adsorption and oxidation of arsenic compounds by iron minerals and in biomineral systems] // Izvestiya Tul'skogo universiteta. Estestvennye nauki [News of Tula University. Natural Sciences]. Tula, 2012. Iss. 3. P. 231–240.

5. Chukubayeva A.N. Sorbiruyemost' svintsa na sapropele, burom ugle i vydelennykh iz nikh guminovykh kislotakh [Sorbability of lead on sapropel, brown coal and humic acids isolated from them] // Vestnik Kazakhstansko-Amerikanskogo svobodnogo universiteta [Bulletin of the Kazakh-American Free University]. 2008. No 3. P. 10–14.

6. Sharapayev A. I., Muradova A. G., Yurtov Ye. V. Polucheniye magnitnykh nanochastits na osnove magnetita i farmatsevticheskii priyemlyemykh polimerov dlya MRT-dagnostiki [Preparation of magnetic nanoparticles based on magnetite and pharmaceutically acceptable polymers for MRI diagnostics] // Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]. 2012. No 7. P. 97–100.

7. Shestova G.V., Livanov G.A., Ostapenko Yu.N., Ivanova T.M., Sizova K.V. Opasnost' khronicheskikh otravleniy svintsom dlya zdorov'ya naseleniya [The danger of chronic lead poisoning for public health] // Meditsina ekstremal'nykh situatsiy [Medicine of extreme situations]. 2012. No 4. P. 65–76.

8. Shimanovskiy N.L., Kulakov V.N., Grigor'yeva Ye.Yu., Lipengol'ts A.A. Nanorazmernyye chastitsy oksida zheleza dlya diagnostiki i gipertermicheskoy terapii v onkologii [Nanosized particles of iron oxide for diagnostics and hyperthermic therapy in oncology] // Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal [Russian biotherapeutic journal]. 2011. No 2. P. 25–32.

9. Yurin V.M., Molchan O.V. Nanomaterialy i rasteniya: vzglyad na problemu [Nanomaterials and plants: a look at the problem] // Trudy BGU [Proceedings of BSU]. 2015. Vol. 10, part 1. P. 9–21.

10. Abebe B., Murthy H., Amare E. Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review // Journal of encapsulation and adsorption sciences. 2018. Vol. 8. P. 225–255. doi: 10.4236/jeas.2018.84012.

11. Talabi A.O., Kayode T.J. Groundwater pollution and remediation // journal of water resource and protection. 2019. Vol. 11, №1. P.1–19. doi: 10.4236/jwarp.2019.111001.

12. Bondarenko L., Kahr A., Terekhova V., Dzhdaraliev G., Uchanov P., Kydraliev K. Effects of humic acids on the ecotoxicity of Fe₃O₄ nanoparticles and Fe-ions: impact of oxidation and aging // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. 2011. doi:10.3390/nano10102011.

13. Ebrahiminezhad A., Zare-Hoseinabadi A., Sarmah A.K., Taghizadeh S., Ghasemi Y., Berenjian A. Plant-mediated synthesis and applications of iron nanoparticles // Molecular biotechnology. 2018. Vol. 60 (2). P. 154–168. doi: 10.1007/s12033-017-0053-4.

14. Eyyubova E.J., Nagiyev Kh.J., Chiragov F.M. Adsorption study of Fe (III) on modified adsorbent: adsorption isotherms and kinetics // Sorption and chromatographic processes. 2022. Vol. 22, No 4. P. 433–441. doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10597.

15. Galdames A., Ruiz-Rubio L., Orueta M., Sánchez-Arzálluz M., Vilas-Vilela J.L. Zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // International journal of environmental research and public health. 2020. Vol. 17, No 16. 5817. doi:10.3390/ijerph17165817.

16. Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // Journal of industrial and engineering chemistry. 2014. Vol. 20, iss. 6. P. 4233–4241. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.026>.

17. Hansel C.M., La Force M.J., Fendorf S., Sutton S. Spatial and temporal association of As and Fe species on aquatic plant roots // Environmental science & technology. 2002. Vol. 36, iss. 9. P. 1988–1994. doi:10.1021/es015647d.

18. Hui C., Zhang Y., Ni X., Cheng Q., Zhao Y., Zhao Y., Du L., Jiang H. Interactions of iron-based nanoparticles with soil dissolved organic matter: adsorption, aging, and effects on hexavalent chromium removal // Journal of hazard materials. 2021. Vol. 406. 124650. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124650.

19. Jiang W., Cai Q., Xu W., Yang M., Cai Y., Dionysiou D. D., O'Shea K. E. Cr (VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite // Environmental science & technology. 2014. Vol. 48, iss.14. P. 8078–8085. doi: 10.1021/es405804m.

20. Karn B., Kuiken T., Otto M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks // Environmental health perspectives. 2009. Vol. 117, iss. 12. P. 1813–1831. doi:10.1289/ehp.0900793.

21. Mesárošová M., Kozics K., Bábelová A., Regendová E., Pastorek M., Vnuková D., Buliaková B., Rázga F., Gábelová A. The role of reactive oxygen species in the genotoxicity of surface-modified magnetite nanoparticles // Toxicology letters. 2014. Vol. 226. P. 303–313. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.02.025>.

22. Mueller N.C., Braun J.E., Bruns J., Černík M., Rissing P., Rickerby D.G., Nowack B. Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe // Environmental science and pollution research. 2011. Vol. 19. P. 550–558.

23. Němeček J., Lhotský O., Cajthaml T. Nanoscale zero-valent iron application for in situ reduction of hexavalent chromium and its effects on indigenous microorganism populations // Science of the total environment. 2014. Vol. 485–486. P. 739–747. doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.105.

24. Pelikh V., Salnikova E., Sizentsov A., Osipova E., Ponomareva P. PSXI-23 Study of cadmium cumulation in agricultural products taking its geochemical distribution into account // Journal of animal science. 2021. Vol. 99. P. 349–349. doi: 10.1093/jas/skab235.640.

25. Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world // Journal of nanoparticle research. 2012. Vol. 14, iss. 9. 1109. doi: 10.1007/s11051-012-1109-9.

26. Sun J., Chillrud S.N., Mailloux B.J., Stute M., Singh R., Dong H., Lepre C.J., Bostick B.C. Enhanced and stabilized arsenic retention in microcosms through the microbial oxidation

of ferrous iron by nitrate // *Chemosphere*. 2016. Vol. 144. P. 1106–1115. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.045.

27. Sundman A., Byrne J. M., Bauer I., Menguy N., Kappler A. Interactions between magnetite and humic substances: redox reactions and dissolution processes // *Geochemical transactions*. 2018. Vol. 18. 6. doi.org/10.1186/s12932-017-0044-1.

28. Tilston E. L., Collins C. D., Mitchell G. R., Princivalle J., Shaw L. J. Nanoscale zerovalent iron alters soil bacterial community structure and inhibits chloroaromatic biodegradation potential in Aroclor 1242-contaminated soil // *Environmental pollut.* 2013. Vol. 173. P. 38–46. doi: 10.1016/j.envpol.2012.09.018.

29. Vítková M., Puschenreiter M., Komárek M. Effect of nano zero-valent iron application on As, Cd, Pb, and Zn availability in the rhizosphere of metal(loid) contaminated soils // *Chemosphere*. 2018. Vol. 200. P. 217–226. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.118.

30. Waalkes M.P. Cadmium carcinogenesis // *Mutation research*. 2003. Vol. 10. P. 107–120. doi: 10.1016/j.mrfmmm.2003.07.011.

31. Wu K., Su D., Liu J., Saha R., Wang J.P. Magnetic nanoparticles in nanomedicine: a review of recent advances // *Nanotechnology*. 2019. Vol. 30, No 50. 502003. doi: 10.1088/1361-6528/ab4241.

32. Xu J. K., Zhang F. F., Sun J. J., Sheng J., Wang F., Sun M. Bio and nanomaterials based on Fe₃O₄ // *Molecules*. 2014. Vol. 19, iss. 12. P. 21506–21528. doi: 10.3390/molecules191221506.

33. Yap C. K., Al-Mutairi K. A. Ecological-health risk assessments of heavy metals (Cu, Pb, and Zn) in aquatic sediments from the ASEAN-5 emerging developing countries: a review and synthesis // *Biology*. 2022. Vol. 11, iss. 1. 7. doi: 10.3390/biology11010007.

Osipova E.A. Effect of iron and magnetite nanoparticles on the binding of cadmium and lead ions by humic acids.

The article examines the influence of iron nanoparticles (80±5 nm) and magnetite (width from 50 nm to 80 nm and height from 4 nm to 10 nm) on

the adsorption of toxic lead and cadmium ions from nitrate aqueous solutions on humic acids which isolated by alkaline extraction from brown coal from the Tyulgan deposit. Adsorption equilibria of cadmium and lead ions were studied in the concentration range from 0.1 mg/l to 1 mg/l at pH 6.0–6.5 on humic acids, iron and magnetite nanoparticles, as well as on iron nanoparticles in the presence of humic acids in mass ratio of 2:8 and on magnetite nanoparticles in the presence of humic acids at a mass ratio of 8:2, since at such ratios an increase in adsorption capacity is observed. Isotherms were described using the Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich equations. The kind of isotherms for the binding of cadmium ions on humic acids, iron nanoparticles, and magnetite corresponds to the first type of isotherms according to the IUPAC classification and is accompanied by the formation of a monomolecular layer, as well as during the adsorption of lead ions on humic acids and magnetite. On iron nanoparticles, the sorption isotherm of lead ions corresponds to the second type and assumes polymolecular adsorption. The sorption of cadmium and lead ions on iron and magnetite nanoparticles increases in the presence of humic acids, and the mechanism of physical adsorption changes from monomolecular to polymolecular, accompanied by a stronger adsorbate-adsorbent interaction than the adsorbate-adsorbent interaction. This is probably due to the formation of organomineral complexes, leading to charge redistribution and the formation of active adsorption centers on the surface of the sorbent.

Keywords: sorption; lead; cadmium; iron; humic acids.

Раскрытие информации о конфликте интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов / Disclosure of conflict of interest information: The author claims no conflict of interest

Информация о статье / Information about the article

Поступила в редакцию / Entered the editorial office: 02.11.2023

Одобрено рецензентами / Approved by reviewers: 13.12.2023

Принята к публикации / Accepted for publication: 10.01.2024

Сведения об авторах

Осипова Елена Александровна, старший преподаватель, Оренбургский государственный университет, Россия, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13, E-mail: kudryavceva.elen@mail.ru.

Information about the authors

Elena A. Osipova, Senior Lecturer, Orenburg State University, 13, Victory Av., Orenburg, 460018, Russia, E-mail: kudryavceva.elen@mail.ru.

