DOI: 10.31857/S0023291226050068
УДК 661.183.6

Оригинальная статья

Зависимость свойств поверхности и сорбционной способности силикатов магния от кристаллической структуры и способа получения

К.А. Парих, А.А. Алексеев, О.Ю. Голубева*

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС), Санкт-Петербург, Российская Федерация
**E-mail: olga_isc@mail.ru*

Аннотация. В гидротермальных условиях синтезированы кристаллические силикаты магния со структурами талька и сапонита. Аморфный силикат магния получен с использованием метода осаждения и золь–гель метода. Проведено исследование влияния кристаллической структуры силикатов магния на их сорбционную способность и свойства поверхности. Образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии с EDX-анализом, методом низкотемпературной адсорбции азота. Исследованы влагопоглотительная способность образцов и функциональный состав их поверхности. Изучена способность образцов извлекать антибиотический препарат ципрофлоксацин из водных сред и построены изотермы адсорбции. Для аппроксимации полученных данных использованы модели Ленгмюра, Фрейндлиха и гибридная модель Ленгмюра–Фрейндлиха. Оценен вклад различных механизмов в адсорбцию ципрофлоксацина синтезированными силикатами магния. Анализ количественного распределения кислотных и основных центров, а также сорбционной способности образцов показали, что для исследованных материалов распределение активных центров и сорбционная емкость существенно зависят от способа их получения, степени кристалличности и структурной упорядоченности поверхности. Установлено, что снижение кристалличности и переход к аморфным формам, а также особенности метода синтеза, приводящие к формированию более развитой поверхности, способствуют увеличению сорбционной способности образцов.

Ключевые слова: аморфный силикат магния, тальк, сапонит, гель, адсорбция, антибиотики

Финансирование. Работа выполнена в рамах государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» по теме «Химия, физика и биология наносостояния» (0081-2025-0001), регистрационный номер 1024030700040-3-1.4.3.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – ПКА, ААА, ГОЮ; анализ данных литературы и экспериментальных данных – ПКА, ААА, ГОЮ; написание (подготовка оригинального текста) – ПКА, ААА, ГОЮ; написание (редактирование и рецензирование) – ПКА, ААА, ГОЮ.

Ссылка для цитирования: Парих К.А., Алексеев А.А., Голубева О.Ю. Зависимость свойств поверхности и сорбционной способности силикатов магния от кристаллической структуры и способа получения. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 5. С. 659–672. https://doi.org/10.31857/S0023291226050068

© Парих К.А., Алексеев А.А., Голубева О.Ю., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 5, pp. 659–672

DOI: 10.31857/S0023291226050068 Original Article

Dependence of Surface Properties and Sorption Capacity of Magnesium Silicates on Crystalline Structure and Synthesis Method

K.A. Parikh, A.A. Alekseev, O.Yu. Golubeva*

I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry (Branch of the National Research Center "Kurchatov Institute" – PNPI – ISC), Saint Petersburg, Russian Federation
**E-mail: olga_isc@mail.ru*

Abstract. Crystalline magnesium silicates with talc and saponite structures were synthesized under hydrothermal conditions. Amorphous magnesium silicate was obtained using precipitation and sol–gel methods. The influence of the crystal structure of the magnesium silicates on their sorption capacity and surface properties was studied. The samples were examined using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy with EDX analysis, and low-temperature nitrogen adsorption. The moisture absorption capacity of the samples and the functional composition of their surface were investigated. The ability of the samples to extract the antibiotic ciprofloxacin from aqueous media was studied, and adsorption isotherms were constructed. The Langmuir, Freundlich, and hybrid Langmuir–Freundlich models were used to approximate the obtained data. The contributions of various mechanisms to the adsorption of ciprofloxacin by the synthesized magnesium silicates were assessed. An analysis of the quantitative distribution of acidic and basic sites, as well as the sorption capacity of the samples, revealed that for the studied materials, the distribution of active sites and sorption capacity depend significantly on the degree of crystallinity of the samples, the structural ordering of the surface, and the method of their preparation. It was found that a decrease in crystallinity and a transition to amorphous forms, as well as the specific features of the synthesis method leading to the formation of a more developed and porous surface, contribute to an increase in the sorption capacity of the samples.

Keywords: amorphous magnesium silicate, talc, saponite, gel, adsorption, antibiotics

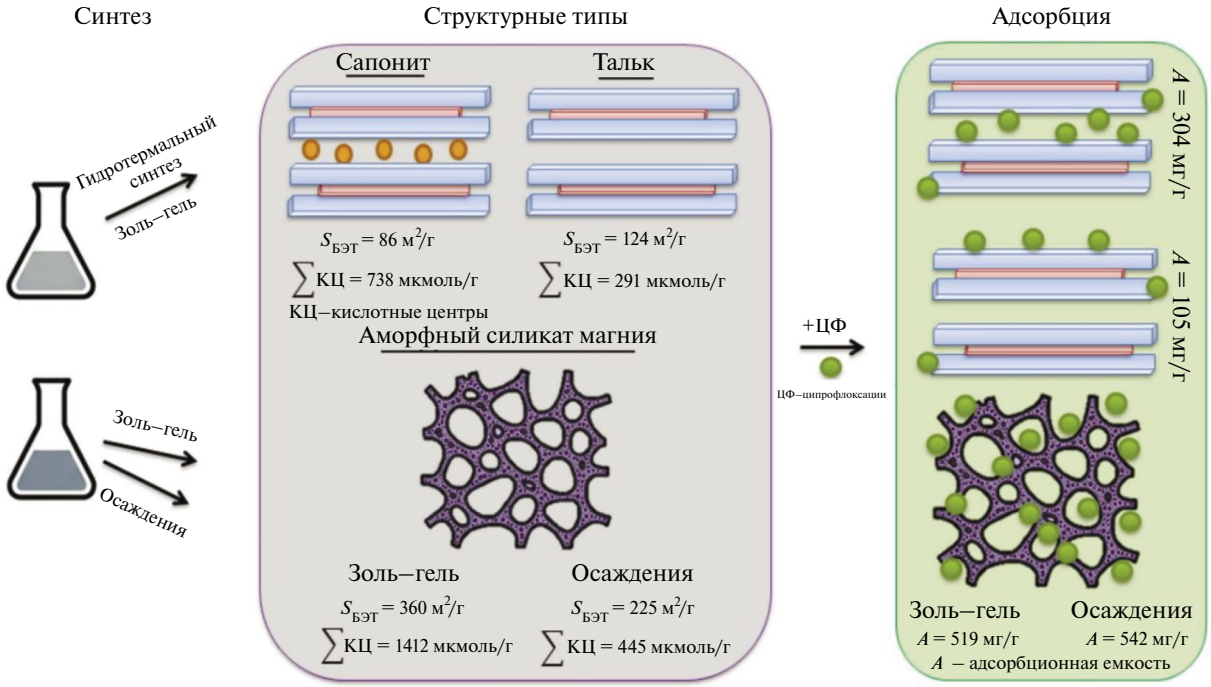
Funding. The work was carried out in the framework of the government's mission of NITs "Kurchatovsky Institute" on the topic "Chemistry, physics and biology of nanostructures" (0081-2025-0001), registration number 1024030700040-3-1.4.3.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept – GOYu, PKA, AAA; literature and experimental data analysis – PKA, AAA, GOYu; writing (original text preparation) – PKA, AAA, GOYu; writing (editing and reviewing) – GOYu, PKA, AAA.

For Citation: Parikh K.A., Alekseev A.A., Golubeva O.Yu. Dependence of Surface Properties and Sorption Capacity of Magnesium Silicates on Crystalline Structure and Synthesis Method. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(5):659–672. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226050068

© Parikh K.A., Alekseev A.A., Golubeva O.Yu., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Силикаты магния, имеющие общую химическую формулу $MgO{\cdot}xSiO_2{\cdot}nH_2O$, можно разделить на две основные группы, которые представляют практический интерес для различных отраслей промышленности: кристаллические (филлосиликаты) и аморфные силикаты магния [1, 2]. Филлосиликаты магния обладают слоистой структурой, в которой чередуются кремнекислородные тетраэдрические и магниево-кислородные октаэдрические сетки [1]. Слоистое строение обусловливает их уникальные физико-химические свойства – пластичность, низкую плотность, гидрофильность и сорбционную способность. По типу чередования слоев выделяют минералы 1:1 (лизардит, хризотил) и 2:1 (тальк, пирофиллит, смектиты).

Кристаллическая структура тальков формируется из трехслойных пакетов, внешние слои которых состоят из кремнекислородных тетраэдрических сеток, между которыми расположен октаэдрический магниево-кислородно-гидроксильный (бруситовый) слой [3, 4]. В структуре тальков практически нет изоморфных замещений, в результате чего заряд слоя является нейтральным ($x = 0$), и взаимодействие между слоями происходит за счет ван-дер-ваальсовых сил. Отсутствие межслоевых катионов обеспечивает минимальное межслоевое расстояние ($d_{001} \approx 9.5$ Å) и отсутствие способности к набуханию [5, 6].

Другой представитель кристаллических силикатов магния – сапонит – представляет собой триоктаэдрический монтмориллонит [7]. Полное насыщение октаэдрических позиций атомами магния обеспечивает высокую катионообменную емкость и способность к интенсивному набуханию при интеркаляции воды и полярных молекул в межслоевое пространство (расширение d_{001} от 10 до 17–18 Å) [5].

В отличие от природных кристаллических форм, аморфные силикаты магния не имеют упорядоченной кристаллической структуры [2, 8–9], а получить их можно путем взаимодействия прекурсоров магния и кремния в водных или водно-спиртовых средах [10]. Такие силикаты магния обладают развитой пористой структурой и высокой площадью удельной поверхности, которая может варьироваться от 100 до 650 м²/г [6], что делает данные материалы перспективными во многих областях применения. В частности, аморфные силикаты магния широко используются для очистки отработанных фритюрных и машинных масел [11–12].

Имея относительно близкий химический состав, силикаты магния могут значительно различаться по свойствам. При этом все силикаты магния характеризуются наличием сорбционной способности по отношению к органическим соединениям, красителям, свободным жирным кислотам и полярным соединениям. Эти свойства делают их незаменимыми при решении задач экологии, связанными с очисткой сточных вод, регенерации отработанных масел, извлечению антибиотиков и т. д. [13–16]. В то же время систематических исследований зависимости свойств силикатов магния от их структурного типа, степени кристалличности и способа получения до сих пор не проводилось.

Целью работы было изучение влияния условий синтеза на формирование силикатов магния различных структурных типов, а также исследование влияния кристаллической структуры силикатов магния на их

сорбционную способность и свойства поверхности. Для решения поставленных задач был осуществлен синтез и проведено исследование двух кристаллических силикатов магния со структурой талька и сапонита, а также двух аморфных силикатов магния, полученных осаждением и золь–гель методом. Сорбционная способность синтезированных образцов была исследована в отношении широко используемого в клинической практике антибиотика – ципрофлоксацина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Для синтеза образцов использовали нитрат магния ($Mg(NO_3)_26H_2O$, х.ч., ЗАО «Вектон», Россия), тетраэтоксисилан ($(C_2H_5O)_4Si$, о.с.ч., “Merck”, Германия), этиловый спирт (96 масс. %), раствор аммиака (NH_4OH, о.с.ч., ООО «Нева-Реактив», Россия), гидроксид натрия (NaOH, х.ч., «Нева-Реактив», Россия), метасиликат натрия (Na_2SiO_3, тех. ч., АО «ЛенРеактив», Россия). Для изучения сорбционных характеристик образцов использовали ципрофлоксацин $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ (1 таблетка содержит 500 мг ципрофлоксацина, “Dr. Reddy’s Laboratories Ltd.”, Индия).

Синтез образцов

Все образцы отвечали брутто формуле $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}nH_2O$[1]. Аморфные силикаты магния получали двумя методами: осаждением и золь–гель методом. Образец, обозначенный далее как ACM-gel, получали золь–гель методом по следующей методике [7]: нитрат магния растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании, после чего добавляли этиловый спирт (96 масс. %) и тетраэтоксисилан, затем проводили осаждение 0.2 М раствором аммиака до pH > 8. Полученный гель сушили при 120°C в течение 24 ч, затем прокаливали при 650°C в течение 4 ч.

Аморфный силикат магния, полученный методом осаждения (ACM-Pr), синтезировали с использованием водных растворов нитрата магния и метасиликата натрия по методике, представленной в работе [17]. Синтез проводили с избытком оксида кремния относительно стехиометрии для получения образца, приближенного по составу к существующим коммерческим аналогам. Полученную суспензию фильтровали и промывали водой до pH < 10 на вакуумном фильтре, а затем сушили при 120°C в течение 5 ч.

Кристаллические силикаты магния получали путем гидротермальной обработки геля ACM-gel. Синтез проводили в стальных автоклавах с платиновыми тиглями в водной и щелочной (1 масс. % NaOH) средах при 350°C, давлении 700 атм (коэффициент заполнения 0.8), в течение 96 ч. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 12 ч.

[1] В случае сапонита формула имела вид $Na_xMg_3Si_4O_{10}(OH)_2{\cdot}nH_2O$.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводили с использованием порошкового дифрактометра MAXima_X XRD-7000 (“Rigaku SmartLab 3”, Япония) при использовании Cu$K\alpha$-излучения, 40 кВ/30 мА в диапазоне $2\theta = 2–70°$ с шагом 0.02°. Морфологию поверхности и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию материалов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3SBH (“TESCAN”, Чехия) с системой определения элементного состава “Advanced Aztec Energy” на основе полупроводникового энергодисперсионного детектора “X-act” (“Oxford Instruments NanoAnalysis Ltd.”, США). Пористо-текстурные характеристики образцов определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome NOVA 1200e (“Quantachrome Instruments”, США) с предварительной дегазацией образцов при 300°C в течение 12 ч. Удельную поверхность определяли по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с использованием программного обеспечения NOVAWin-2.1 (“Quantachrome Instruments”, США).

Исследование влагопоглотительной способности образцов проводили эксикаторным методом при заданном парциальном давлении водяного пара (P/P_s). Образцы массой 200–300 мг высушивали при 200°C, затем взвешивали в бюксах, выдерживали в эксикаторе в течение 7 сут при комнатной температуре и повторно взвешивали для расчета степени влагопоглощения.

Функциональный состав поверхности образцов изучали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pKa в диапазоне от −4.4 до 14.2 [18, 19] (см. табл. 1). Сущность метода заключается в адсорбции индикаторов с определенным значением pKa на соответствующем данному значению активном центре поверхности образца, приводящей к изменению интенсивности окраски индикатора, которую можно зафиксировать путем измерения спектра пропускания на спектрофотометре, что позволяет количественно определить содержание активных центров. Для выполнения исследования были использованы растворы кислотно-основных индикаторов с различными значениями pKa (в интервале от −5 до 14.2) переходов между кислой и основной формами ($HInd \Leftrightarrow Ind^- + H^+$). Характеристики используемых индикаторов представлены в табл. 1. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре LEKISS2109UV на фиксированной длине волны λ_{max} для каждого индикатора (табл. 1) соответственно. Полученные значения оптической плотности позволили рассчитать количество активных центров на поверхности образца с соответствующим используемому индикатору значением pKa.

Величину pH 0.1 масс. % суспензии материала в деионизованной воде измеряли при помощи цифрового pH-метра МЕГЕОН PH 17206 (ООО «Мегеон», Россия), точность измерений ±0.1 pH.

Таблица 1. Кислотно-основные индикаторы и их характеристики

Table 1. Acid-base indicators and their characteristics

Индикатор	p*K*a	$\lambda_{макс}$, нм
Этиленгликоль	14.2	200
Индигокармин	12.8	610
Нильский голубой	10.5	640
Тимоловый синий	8.8	430
Бромтимоловый синий	7.3	430
Бромкрезоловый пурпурный	6.4	590
Метиловый красный	5.0	430
Бромфеноловый синий	4.1	590
Метиловый оранжевый	3.5	460
м-нитроанилин	2.5	340
Фуксин (основание)	2.1	540
о-Нитроанилин	−0.3	410
Бриллиантовый зеленый	1.3	610
Кристаллический фиолетовый	0.8	580
п-хлор-нитроанилин	−0.9	330
Динитроанилин	−4.4	340

Для изучения сорбционной способности образцов были проведены исследования по извлечению антибиотика ципрофлоксацина из водных сред. Сорбционная способность была определена следующим образом: 20 мг образца (точность взвешивания ±0.0002 г) диспергировали в водном растворе антибиотика объемом 20 мл с различной концентрацией (0.05–0.5 г/л). Эксперименты проводили в статическом режиме в закрытых стеклянных бюксах объемом 50 мл при постоянном перемешивании в течение 2 ч для установления адсорбционного равновесия. На основании полученных результатов были построены изотермы адсорбции.

Концентрацию антибиотика в растворе определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения на приборе LEKISS2109UV (“LEKI Instruments”, Финляндия) по величине оптической плотности на длине волны 275 нм. Адсорбционная емкость (мг/г) определялась по формуле (1):

$$x = \frac{\left(c_н - c_к\right) \cdot V_{р\text{-}ра}}{m_{адс.}}, \quad (1)$$

где $c_н$ – начальная концентрация антибиотика в растворе, г/л; $c_к$ – концентрация после сорбции, г/л; $V_{р\text{-}ра}$ – объем раствора антибиотика, л; $m_{адс.}$ – масса навески сорбента, г.

Для аппроксимации полученных данных использовались модели Ленгмюра, Фрейндлиха и комбинированная модель Ленгмюра–Фрейдлиха. Параметры уравнений адсорбции рассчитывались методом нелинейной регрессии с использованием программы Origin 2024 (“OriginLab Corporation”, США).

Модель Ленгмюра предполагает однородность поверхности адсорбента, при которой все активные центры обладают одинаковой энергией сорбции и эквивалентны по своим свойствам. Общее уравнение изотермы Ленгмюра записывается в виде:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (2)$$

где q_e – равновесное количество вещества адсорбированного на поверхности адсорбента, мг/г; q_{max} – предельная величина адсорбции, мг/г; K_L – константа Ленгмюра, л/г; C_e – равновесная концентрация адсорбата в растворе, г/л.

Модель Фрейндлиха описывает адсорбцию на гетерогенной поверхности, характеризующейся наличием участков с различным сродством к адсорбату. При этом сила связывания экспоненциально уменьшается по мере заполнения активных центров, и в первую очередь занятыми становятся наиболее энергетически выгодные центры. Изотерму Фрейндлиха можно записать в виде:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}, \quad (3)$$

где K_F (л/г) и n – эмпирические константы, которые зависят от температуры. Параметр K_F указывает на адсорбционную способность адсорбента, а параметр n указывает на неоднородность системы.

Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха учитывает энергетическую неоднородность поверхности и ограниченность числа активных центров. Изотерма Ленгмюра–Фрейндлиха может быть записана в следующем виде [20]:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_{LF} \cdot C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} \cdot C_e^{1/n}}, \quad (4)$$

где K_{LF} – константа адсорбционного равновесия, л/г; n – индекс неоднородности поверхности, изменяющийся от 0 до 1 [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. представлены дифрактограммы синтезированных образцов. Образцы ACM-gel и ACM-Pr имеют схожую картину рентгеновской дифракции, характерную для аморфных материалов. Отличие заключается только в появлении слабого рефлекса при 2θ = 64° у образца, синтезированного методом осаждения (ACM-Pr). Это может свидетельствовать

о различиях в степени структурной упорядоченности материалов, связанных с условиями синтеза. Рентгеновские дифрактограммы кристаллических образцов, полученных в гидротермальных условиях, различаются в зависимости от реакционной среды: в нейтральной среде формируется силикат со структурой талька, а в щелочной – силикат структурного типа сапонита. Об этом свидетельствует положение базальных рефлексов d_{001}. На дифрактограмме сапонита рефлекс наблюдается при 2θ = 8.3° (001), что соответствует межплоскостному расстоянию 11.1 Å. Для талька этот рефлекс смещен в область 2θ = 9.2°, что соответствует межслоевому расстоянию 9.5 Å. Наличие рефлекса в области 2θ = 60.7°, отнесенного к отражению (060), подтверждает триоктаэдрическое строение силиката магния со структурой сапонита.

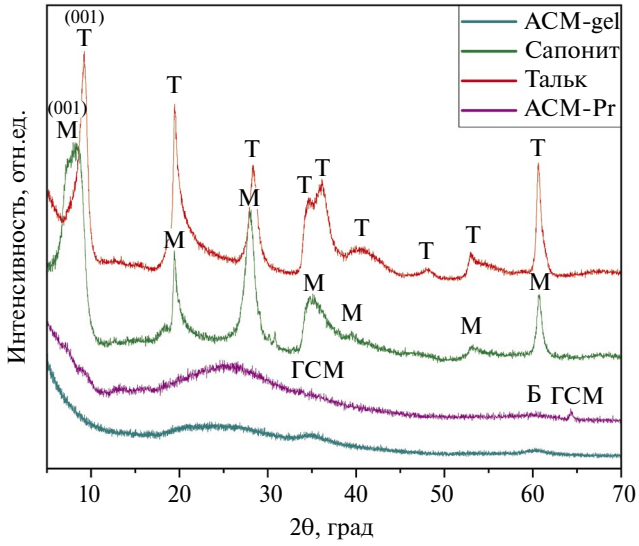


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов. Обозначение основных фаз: М – монтмориллонит (PDF № 13–135); Т – тальк (PDF № 29–1493); Б – брусит (PDF № 2-1092); ГСМ – гидросиликат магния (PDF № 2-25)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized samples. Designation of the main phases: M – montmorillonite (PDF No. 13–135); T – talc (PDF No. 29–1493); B – brucite (PDF No. 2-1092); MHS – magnesium hydrosilicate (PDF No. 2-25)

Анализ химического состава и пористо-текстурных характеристик (табл. 2) исследуемых образцов показывает, что кристаллические силикаты магния – тальк и сапонит – характеризуются более низкими значениями удельной поверхности и объема пор по сравнению с аморфными силикатами магния. Сапонит дополнительно содержит натрий (5.7 масс. % в пересчете на оксид), что согласуется с условиями его получения и структурными особенностями.

СЭМ-изображения образцов, представленные на рис. 2, показывают, что образцы талька и сапонита (рис. 2а и 2б соответственно) имеют слоистую морфологию частиц. Для образцов аморфных силикатов магния ACM-Pr и ACM-gel характерна однородная мелкозернистая морфология с частицами, близкими по форме к сферическим. Образцы представляют собой рыхлые агрегаты с выраженной неоднородностью и развитой текстурой поверхности.

На рис. 3 приведены изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на исследуемых образцах. Все изотермы имеют форму, свидетельствующую о протекании полимолекулярной адсорбции азота, относящуюся к IV типу по классификации IUPAC. Аморфным силикатам магния и сапониту характерен тип гистерезиса H3, указывающий на мезопористую структуру со щелевидными порами. Кривые распределения пор по размерам для данных образцов преимущественно имеют тримодальный характер, при этом основной объем пор сосредоточен в области 1.5–2 нм (рис. 4а, 4в), тогда как для ACM-gel преобладают мезопоры с максимумом около 4.5–5 нм (рис. 4г).

Для талька тип гистерезиса имеет смешанных характер H1/H3, где тип H1 наблюдается для образцов с цилиндрическими порами, а типа H3 – при наличии щелевидных пор. Выраженное полимодальное распределение пор (от 3 до 25 нм) для талька в широком мезопористом диапазоне (рис. 4б) подтверждает неоднородность поровой структуры и наличие пор различной геометрии.

Анализ количественного распределения кислотных и основных центров показывает (табл. 3), что для синтезированных материалов их содержание существенно зависит от степени кристалличности образцов и структурной упорядоченности поверхности. Для талька характерны наименьшие концентрации большинства типов центров. Сапонит демонстрирует более высокие

Таблица 2. Химический состав и пористо-текстурные характеристики силикатов магния
Table 2. Chemical composition and porous-textural characteristics of magnesium silicates

Обозначение образца	Содержание оксидов, масс. %			$S_{уд}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	pH (0.1 масс. %)
	SiO_2	MgO	Na_2O			
Тальк	54.1 ± 2.5	32.5 ± 0.7	–	124	0.24	7.7
Сапонит	53.4 ± 2.7	28.1 ± 0.7	5.7 ± 0.1	86	0.10	10.0
ACM-Pr	79.9 ± 0.7	19.4 ± 0.8	–	255	0.29	9.6
ACM-gel	57.8 ± 2.5	30.1 ± 0.7	–	360	0.40	9.5

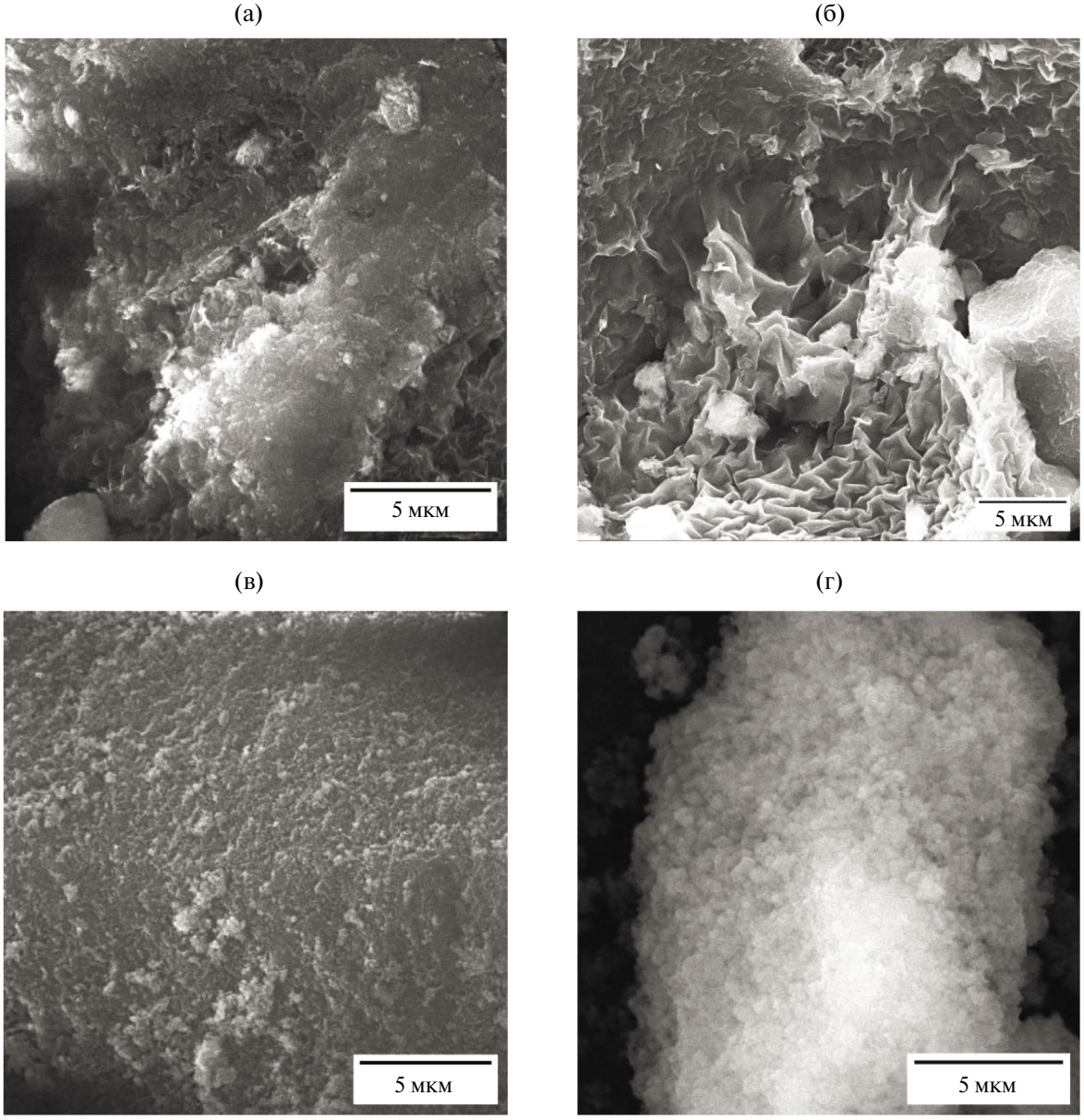


Рис. 2. СЭМ изображения синтезированных образцов: (а) тальк; (б) сапонит; (в) АСМ-Pr; (г) АСМ-gel
Fig. 2. SEM images of the synthesized materials: (а) talc; (б) saponite; (в) AMS-Pr; (г) AMS-gel

значения концентраций как кислотных, так и основных центров, что обусловлено наличием межслоевого пространства и большей поверхностной неоднородностью. Для аморфных силикатов магния характерна наибольшая концентрация активных центров, причем у АСМ-gel она максимальна в ряду исследованных материалов, что указывает на высокую степень структурной неупорядоченности и большое число доступных поверхностных дефектов.

Для изучения закономерностей адсорбции в системах «антибиотик–силикат магния» построены и аппроксимированы изотермы с использованием уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и гибридной модели Ленгмюра–Фрейндлиха (рис. 5, табл. 4). Комбинированная модель используется при смешанных механизмах адсорбции, что обеспечивает лучшую аппроксимацию данных и позволяет оценить вклад различных механизмов на разных типах силикатов магния. Высокие коэффициенты корреляции и сопоставимые с экспериментом максимальные адсорбционные емкости для трехпараметричной модели Ленгмюра–Фрейндлиха указывают одновременно на реализацию мономолекулярной сорбции и на энергетическую неоднородность поверхности.

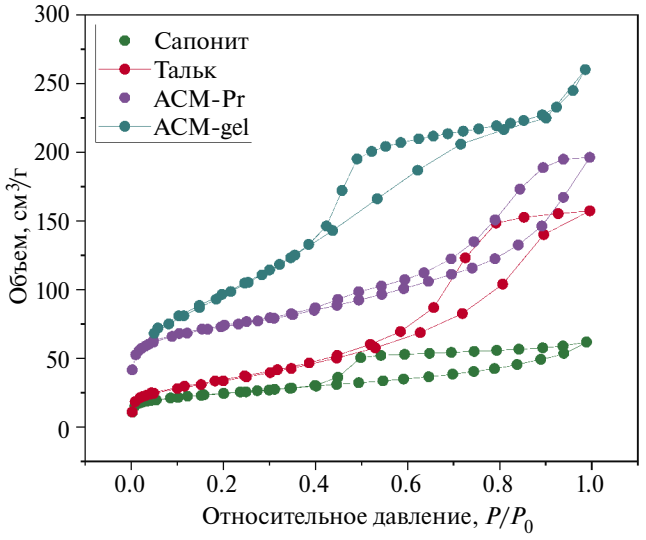


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота на синтезированных образцах

Fig. 3. Isotherms of nitrogen adsorption and desorption on synthesized samples

Для сапонита характерна *S*-образная изотерма, соответствующая по классификации Ч. Гильса типу *S*2 [21], что указывает на поэтапное заполнение поверхности и ее неоднородность. Для аморфных силикатов магния (ACM-Pr и ACM-gel) изотермы относятся к *L* типу с различной крутизной начального участка, что свидетельствует о высокой степени сродства к антибиотику. Для талька также характерна изотерма *L*-типа с быстрым выходом на плато, отражающим сравнительно низкую адсорбционную емкость.

Во всех исследованных системах pH суспензии превышает 7 (табл. 2), вследствие чего ципрофлоксацин существует преимущественно в цвиттер-ионной форме, а при pH выше 8.7 – в анионной форме (рис. 6) [22]. В такой форме ципрофлоксацин взаимодействует с силикатами магния преимущественно за счет кислотных центров поверхности, обладающих протон-донорными свойствами и обеспечивающих эффективную адсорбцию за счет кислотно-основного взаимодействия.

На рис. 7 представлены рентгеновские дифрактограммы сапонита и талька до и после адсорбции ципрофлоксацина. Представленные дифрактограммы позволяют оценить положение базального рефлекса d_{001} после адсорбции антибиотика. Сдвиг рефлекса в область малых углов, наблюдаемый для сапонита, свидетельствует об увеличении межслоевого расстояния на 6 Å. Расширение межслоевого расстояния связано с интеркаляцией ципрофлоксацина в межслоевое пространство сапонита, что приводит к росту его сорбционной емкости по сравнению с тальком, для которого не наблюдается сдвига положения базального рефлекса.

Сравнительный анализ изотерм адсорбции показывает, что наименьшая сорбционная способность среди исследованных образцов характерна для синтетического талька (рис. 5). Это может быть обусловлено низкой концентрацией поверхностных кислотных центров (табл. 3) и отсутствием возможности расширения межслоевого пространства (рис. 7), в котором мог бы реализовываться механизм ионного обмена, а также выраженной гидрофобностью талька (рис. 8), дополнительно снижающей доступность адсорбционных центров для полярной молекулы ципрофлоксацина.

Следует отметить, что аморфные силикаты магния проявляют большее сродство к воде в отличие от талька, что объясняется повышенным содержанием активных центров различной природы на их поверхности.

Аморфные силикаты магния демонстрируют более высокую эффективность адсорбции ципрофлоксацина по сравнению с кристаллическими аналогами, что объясняется их большей удельной поверхностью (табл. 2) и более высокой доступностью активных центров вследствие отсутствия упорядоченной кристаллической решетки. При этом, несмотря на более высокое суммарное количество кислотных центров у сапонита, сорбционная эффективность аморфного силиката магния ACM-Pr оказывается выше. Вероятно, это связано с его аморфной структурой (рис. 1), обеспечивающей более развитую поверхность и доступность активных центров для молекул ципрофлоксацина. Относительно высокая гигроскопичность аморфных материалов (рис. 8) снижает диффузионные ограничения и тем самым улучшает перенос ципрофлоксацина к активным центрам сорбента. Вместе с тем сапонит также демонстрирует высокую адсорбционную способность, сопоставимую с аморфными сорбентами, что обусловлено наличием у него обменных катионов и возможностью интеркаляции молекул ципрофлоксацина в межслоевое пространство (рис. 7). Адсорбция ципрофлоксацина в случае сапонита протекает с участием дополнительного механизма ионного обмена. Это, в свою очередь, расширяет сорбционные возможности сапонита по отношению к ципрофлоксацину.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сорбционная способность силикатов магния по отношению к ципрофлоксацину в значительной степени определяется степенью их кристалличности и способом получения. Наименее эффективным сорбентом из исследуемых является тальк, что согласуется с меньшей доступностью активных центров за счет гидрофобности, меньшим количеством кислотных центров на поверхности и отсутствием доступного межслоевого пространства. Сапонит проявил более высокую сорбционную способность за счет своих структурных особенностей и возможности интеркаляции молекул антибиотика в межслоевое пространство. Аморфные силикаты магния показали наибольшую эффективность, что связано с большой концентрацией кислотных центров на поверхности. Снижение кристалличности и переход к аморфным формам, а также особенности

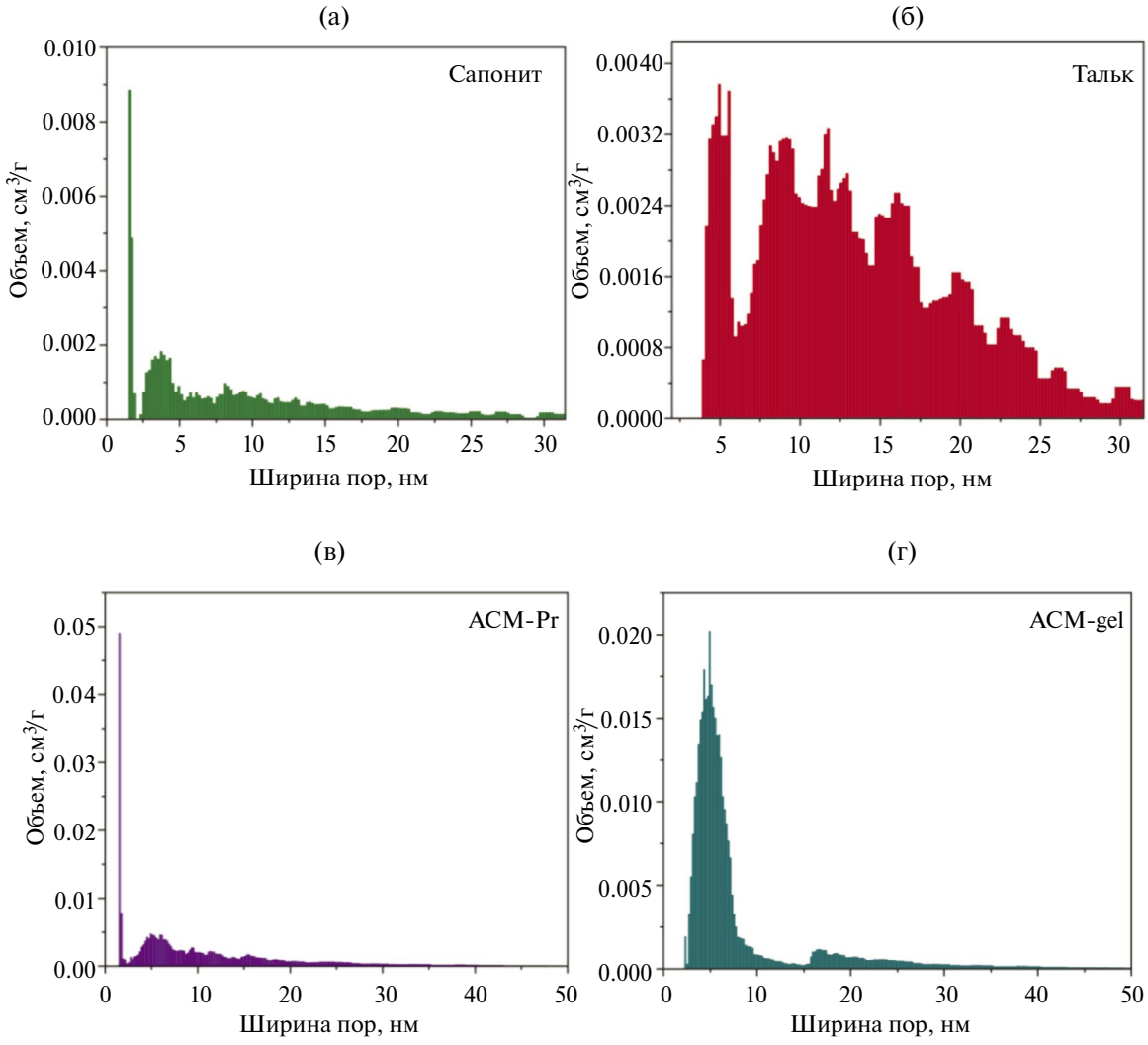


Рис. 4. Распределение пор по размерам: (а) сапонит, (б) тальк, (в) ACM-Pr, (г) ACM-gel

Fig. 4. Pore size distribution: (а) saponite, (б) talc, (в) ACM-Pr, (г) ACM-gel

Таблица 3. Распределение кислотно-основных активных центров на поверхности силикатов магния по данным индикаторного метода

Table 3. Distribution of acid-base active centers on the surface of magnesium silicates according to the indicator method

Обозначение образца	Концентрация центров, мкмоль/г					
	ЛОЦ	БКЦ	БОЦ	ЛКЦ	∑КЦ	∑ОЦ
Тальк	72.50	90.49	17.70	201.00	291.49	90.20
Сапонит	56.61	560.94	27.38	177.34	738.28	83.99
ACM-Pr	96.76	106.01	34.42	368.96	474.97	131.18
ACM-gel	48.85	664.48	47.47	747.20	1411.68	96.32

ЛОЦ – Льюисовские основные центры, БКЦ – Бренстедовские кислотные центры, ЛКЦ – Льюисовские кислотные центры, БОЦ – Бренстедовские основные центры.

LBS – Lewis base sites, BAS – Brønsted acid sites, LAS – Lewis acid sites, BBS – Brønsted base sites.

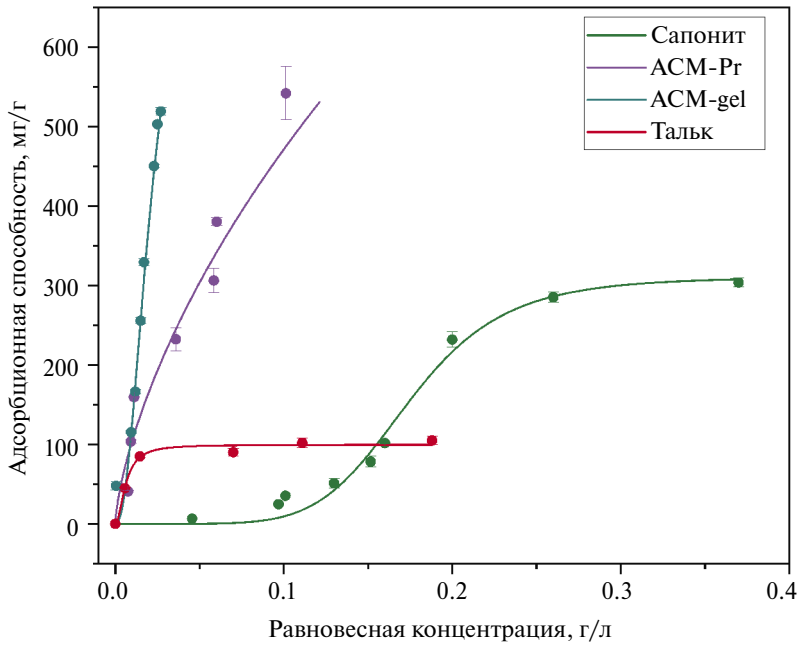


Рис. 5. Изотермы адсорбции ципрофлоксацина образцами силикатов магния, аппроксимированные уравнением Ленгмюра–Фрейндлиха

Fig. 5. Adsorption isotherms of ciprofloxacin approximated by the Langmuir–Freundlich equation

Таблица 4. Константы уравнений изотерм адсорбции ципрофлоксацина исследуемыми материалами

Table 4. Constants of the adsorption isotherm equations of ciprofloxacin by the studied materials

Параметр	Тальк	Сапонит	AMC-Pr	AMC-gel
$q_{эксп}$, мг/г	105 ± 5	304 ± 6	542 ± 33	519 ± 5
Модель Ленгмюра				
q_{max}, мг/г	106 ± 5	1200 ± 100	557 ± 65	2500 ± 100
K_L, л/г	165.1 ± 43.7	1.0 ± 0.7	28.6 ± 10.1	1.0 ± 0.8
R^2	0.976	0.679	0.889	0.910
Модель Фрейндлиха				
K_F, л/г	0.2 ± 0.02	1.2 ± 0.5	0.5 ± 0.1	26.1 ± 0.7
n	5.6 ± 1.6	1.0 ± 0.7	4.1 ± 1.3	1.0 ± 0.3
R^2	0.932	0.404	0.668	0.446
Модель Ленгмюра–Фрейдлиха				
q_{max}, мг/г	100 ± 4	312 ± 15	524 ± 53	741 ± 51
K_{LF}, л/г	19677 ± 574	49606 ± 765	105 ± 15	21136 ± 759
n	0.5 ± 0.2	0.16 ± 0.02	0.7 ± 0.2	0.4 ± 0.1
R^2	**0.986**	**0.987**	**0.920**	**0.988**

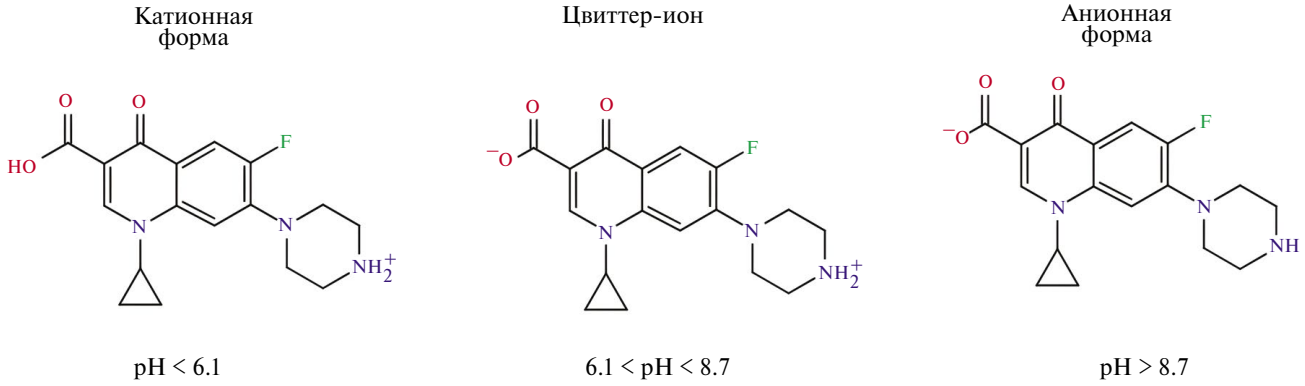


Рис. 6. Химические формы ципрофлоксацина в зависимости от pH
Fig. 6. Chemical forms of ciprofloxacin depending on pH

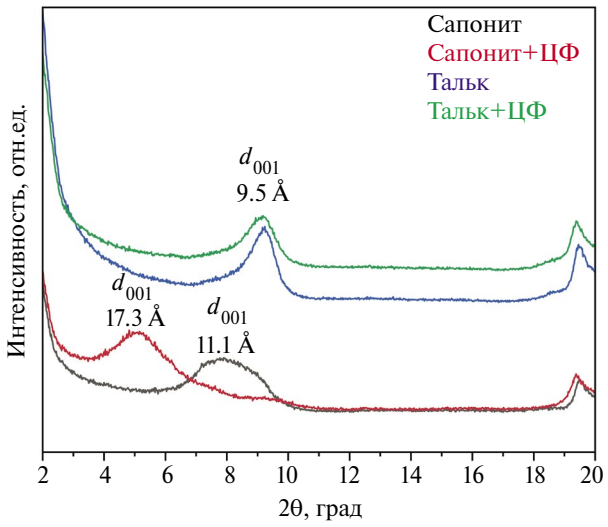


Рис. 7. Положение базального рефлекса d_{001} на рентгеновской дифрактограмме до и после адсорбции ципрофлоксацина образцами талька и сапонита
Fig. 7. Position of the basal reflection d_{001} on the X-ray diffraction pattern before and after adsorption of ciprofloxacin by talc and saponite samples

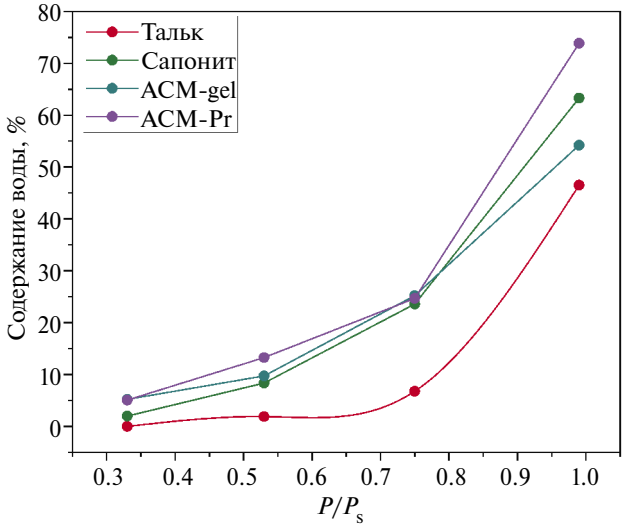


Рис. 8. Зависимость влагопоглощения образцов от относительного давления водяного пара
Fig. 8. Moisture uptake of the samples as a function of relative water vapor pressure

метода синтеза, приводящие к формированию более развитой и пористой поверхности, способствуют увеличению сорбционной способности силикатов магния. Результаты проведенного исследования позволят осуществлять научно обоснованный выбор эффективных магний-силикатных сорбентов и условий их получения для решения конкретных практических задач, связанных с адсорбцией и извлечением различных компонентов из жидких сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.). *Volume 1: Handbook of clay science*. Amsterdam: Elsevier, 2006. https://doi.org/10.1016/s1572-4352(05)x0100-3
2. Aysa-Martínez Y., Anoro-López S., Cano M. et al. Synthesis of amorphous magnesium silicates with different SiO_2:MgO molar ratios at laboratory and pilot plant scales. *Microporous Mesoporous Mater*. 2021. Vol. 317. P. 110946. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110946
3. Романович И.Ф. *Тальк*. Быховер Н.А., Хрущов Н.А., Блоха Н.Т. и др. (ред.). Москва: Недра, 1974.

4. Батти Х., Принг А. *Минералогия для студентов*. Соколов С.В. (ред.). Москва: Мир, 2001.
5. Крупская В.В., Закусин С.В., Доржиева О.В. *Исследование количественного состава пород и руд методом рентгеновской дифракции: методические рекомендации*. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, ИГЕМ РАН, 2021.
6. Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Yu., Alikina Yu.A. Influence of the preparation method on the physico-chemical and sorption properties of montmorillonite. *Ceramics*. 2023. Vol. 6. no. 2. Pp. 922–934. https://doi.org/10.3390/ceramics6020054
7. Golubeva O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum–magnesium montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater*. 2016. Vol. 224. Pp. 271–276. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.057
8. Payan F., Issa A., Krafft J.-M. et al. Controlling magnesium silicates coprecipitation conditions: A tool to tune their surface acid-base reactivity. *Catalysts*. 2023. Vol. 13. no. 11. P. 1393. https://doi.org/10.3390/catal13111393
9. Weijun Wang, Wenlin Li, Fenghong Huang et al. Study on the application of two magnesium salts in low temperature adsorption refining of fragrant rapeseed oil. *LWT*. 2023. Vol. 188. P. 115399. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115399
10. Clowutimon W., Kitchaiya P., Assawasaengrat P. Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk. *Eng. J*. 2011. Vol. 15. no. 3. Pp. 15–26. https://doi.org/10.4186/ej.2011.15.3.15
11. Бабенышев С.П., Емельянов С.А., Жидков В.Е. и др. Технологические и правовые аспекты разработки комплексной технологии регенерации отработанных фритюрных масел. *Вестник АПК Ставрополья*. 2014. № 4. С. 17–21.
12. Erdim B., Yilmaz E. Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2010. Vol. 87. no. 10. Pp. 1145–1153. https://doi.org/10.1007/s11746-010-1605-y
13. Perelomov L., Gertsen M., Mandzhieva S. et al. Adsorption of antibiotics by natural clay minerals. *Minerals*. 2025. Vol. 15. no. 7. P. 733. https://doi.org/10.3390/min15070733
14. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Parikh K.A. et al. Increased adsorption of ciprofloxacin by systematic variation of the composition of synthetic montmorillonites. *ACS Appl. Nano Mater*. 2025. Vol. 8. no. 16. Pp. 8489–8498. https://doi.org/10.1021/acsanm.5c01483
15. Рябинин В.В., Телегин И.А., Терентьев В.В. и др. Сравнительный анализ эффективности различных способов очистки метилового эфира рапсового масла. *Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение*. 2021. № 4. С. 74–79. https://doi.org/10.6060/snt.20216804.00011
16. Jing Bao, Yongjun Feng, Yong Pan et al. Adsorption of Co^{2+} and Cr^{3+} in industrial wastewater by magnesium silicate nanomaterials. *Materials*. 2024. Vol. 17. no. 9. P. 1946. https://doi.org/10.3390/ma17091946
17. Krysztafkiewicz A., Lipska L.K., Ciesielczyk F. et al. Amorphous magnesium silicate – synthesis, physicochemical properties and surface morphology. *Adv. Powder Technol*. 2004. Vol. 15. no. 5. Pp. 549–565. https://doi.org/10.1163/1568552042000183
18. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г. и др. *Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов*. Санкт-Петербург: Химиздат, 2016.
19. Комиссаренков А.А., Федорова О.В. *Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы*. Санкт-Петербург: СПбГТУРП, 2015.
20. Babatunde K.A., Negash B.M., Jufar S.R. et al. Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review. *J. Pet. Sci. Eng*. 2022. Vol. 208. Part B. P. 109466. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109466
21. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*. 1960. Vol. 163. Pp. 3973–3993. https://doi.org/10.1039/jr9600003973
22. do Nascimento R.A., de Oliveira Novaes N.d.R., Morilla D.P. et al. Removal of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution with activated carbon from cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) bark. *Molecules*. 2024. Vol. 29. no. 24. P. 5853. https://doi.org/10.3390/molecules29245853

REFERENCES

1. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. (eds.). *Volume 1: Handbook of clay science*. Amsterdam: Elsevier, 2006. https://doi.org/10.1016/s1572-4352(05)x0100-3
2. Aysa-Martínez Y., Anoro-López S., Cano M. et al. Synthesis of amorphous magnesium silicates with different SiO_2:MgO molar ratios at laboratory and pilot plant scales. *Microporous Mesoporous Mater*. 2021;**317**:110946. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110946
3. Romanovich I.F. *Talk* [*Talk*]. Bykhover N.A., Khrushchov N.A., Blokha N.T. et al. (eds.). Moskva: Nedra, 1974. (In Russ.)
4. Battey M.H., Pring A. *Mineralogy for students*. New York: Longman, 1981.
5. Krupskaia V.V., Zakusin S.V., Dorzhieva O.V. *Issledovanie kolichestvennogo sostava porod i rud metodom rentgenovskoi difraktsii: metodicheskie rekomendatsii* [*Investigation of the quantitative composition of rocks and ores by X-ray diffraction: methodological recommendations*]. Moskva: MGU im. M.V. Lomonosova, IGEM RAN, 2021. (In Russ.)
6. Golubeva O.Yu., Brazovskaya E.Yu., Alikina Yu.A. Influence of the preparation method on the physico-chemical and sorption properties of montmorillonite. *Ceramics*. 2023;**6**(2):922–934. https://doi.org/10.3390/ceramics6020054
7. Golubeva O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum–magnesium montmorillonite. *Microporous Mesoporous Mater*. 2016;**224**:271–276. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.057
8. Payan F., Issa A., Krafft J.-M. et al. Controlling magnesium silicates coprecipitation conditions: A tool to tune their surface acid-base reactivity. *Catalysts*. 2023;**13**(11):1393. https://doi.org/10.3390/catal13111393
9. Weijun Wang, Wenlin Li, Fenghong Huang et al. Study on the application of two magnesium salts in low temperature adsorption refining of fragrant rapeseed oil. *LWT*. 2023;**188**:115399. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115399
10. Clowutimon W., Kitchaiya P., Assawasaengrat P. Adsorption of free fatty acid from crude palm oil on magnesium silicate derived from rice husk. *Eng. J*. 2011;**15**(3):15–26. https://doi.org/10.4186/ej.2011.15.3.15
11. Babenyshev S.P., Emelianov S.A., Zhidkov V.E. et al. Tekhnologicheskie i pravovye aspekty razrabotki kompleksnoi tekhnologii regeneratsii otrabotannykh fritiurnykh masel [Technological and legal aspects of developing an integrated technology for regeneration of spent frying oils]. *Vestnik APK Stavropolia* [*Agricultural Bulletin of Stavropol Region*]. 2014;(4):17–21. (In Russ.)
12. Erdim B., Yilmaz E. Comparison of the frying stability of sunflower and refined olive pomace oils with/without adsorbent treatment. *J. Am. Oil Chem. Soc*. 2010;**87**(10):1145–1153. https://doi.org/10.1007/s11746-010-1605-y
13. Perelomov L., Gertsen M., Mandzhieva S. et al. Adsorption of antibiotics by natural clay minerals. *Minerals*. 2025;**15**(7):733. https://doi.org/10.3390/min15070733
14. Golubeva O.Yu., Alikina Yu.A., Parikh K.A. et al. Increased adsorption of ciprofloxacin by systematic variation of the composition of synthetic montmorillonites. *ACS Appl. Nano Mater*. 2025;**8**(16):8489–8498. https://doi.org/10.1021/acsanm.5c01483
15. Riabinin V.V., Telegin I.A., Terentev V.V. et al. Sravnitelnyi analiz effektivnosti razlichnykh sposobov ochistki metilovogo efira rapsovogo masla [Comparative analysis of the efficiency of various methods for purifying rapeseed oil methyl ester]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii. Regionalnoe prilozhenie* [*Modern science-intensive technologies. Regional supplement*]. 2021;(4):74–79. (In Russ.) https://doi.org/10.6060/snt.20216804.00011
16. Jing Bao, Yongjun Feng, Yong Pan et al. Adsorption of Co^{2+} and Cr^{3+} in industrial wastewater by magnesium silicate nanomaterials. *Materials*. 2024;**17**(9):1946. https://doi.org/10.3390/ma17091946
17. Krysztafkiewicz A., Lipska L.K., Ciesielczyk F. et al. Amorphous magnesium silicate – synthesis, physicochemical properties and surface morphology. *Adv. Powder Technol*. 2004;**15**(5):549–565. https://doi.org/10.1163/1568552042000183
18. Sychev M.M., Minakova T.S., Slizhov Iu.G. et al. *Kislotno-osnovnye kharakteristiki poverkhnosti tverdykh tel i upravlenie svoistvami materialov i kompozitov* [*Acid-base characteristics of the surface of solids and control of the properties of materials and composites*]. Sankt-Peterburg: Khimizdat, 2016. (In Russ.)
19. Komissarenkov A.A., Fedorova O.V. *Sorbtsionnye tekhnologii. Opredelenie svoistv sorbentov: uchebno-metodicheskoe posobie dlia vypolneniia kursovoi raboty* [*Sorption technologies. Determination of sorbent properties: a teaching aid for completing coursework*]. Sankt Peterburg: SPbGTURP, 2015. (In Russ.)

20. Babatunde K.A., Negash B.M., Jufar S.R. et al. Adsorption of gases on heterogeneous shale surfaces: A review. *J. Pet. Sci. Eng*. 2022;**208**(Part B):109466. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109466
21. Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*. 1960;**163**:3973–3993. https://doi.org/10.1039/jr9600003973
22. do Nascimento R.A., de Oliveira Novaes N.d.R., Morilla D.P. et al. Removal of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution with activated carbon from cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) bark. *Molecules*. 2024;**29**(24):5853. https://doi.org/10.3390/molecules29245853

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Парих Ксения Алексеевна – инженер-исследователь, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС), Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: ksusha.parikh@gmail.com
https://orcid.org/0009-0009-6642-2103

Алексеев Андрей Александрович – асп.; мл. науч. сотр., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС), Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: andre_alekseev_2017@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1582-3248

Голубева Ольга Юрьевна – д-р хим. наук; гл. науч. сотр., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС), Санкт-Петербург, Российская Федерация
E-mail: olga_isc@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4042-0718

ABOUT THE AUTHORS

Parikh, Kseniya A. – Research Engineer, I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry (Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” – PNPI – ISC), Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: ksusha.parikh@gmail.com
https://orcid.org/0009-0009-6642-2103

Alekseev, Andrey A. – Postgraduate; Research Assistant, I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry (Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” – PNPI – ISC), Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: andre_alekseev_2017@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1582-3248

Golubeva, Olga Yu. – Dr. Sci. (Chemistry); Chief Researcher, I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry (Branch of the National Research Center “Kurchatov Institute” – PNPI – ISC), Saint Petersburg, Russian Federation
E-mail: olga_isc@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4042-0718

Поступила в редакцию 22.06.2026
После доработки 21.07.2026
Принята к публикации 21.07.2026