

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Vispārējās ķīmijas tehnoloģijas institūts

Inga DUŠENKOVA
Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**LATVIJAS MĀLU SAGATAVOŠANAS
TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE UN
ĪPAŠĪBU PĒTĪJUMI IZMANTOŠANAI
KOSMĒTISKAJOS PRODUKTOS**

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs
Dr. sc. ing., docents
J. MĀLERS

Rīga 2014

Disertācija izstrādāta: Rīgas Tehniskās universitātes Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūtā.

Darba zinātniskais vadītājs:

Doc., Dr.sc.ing. Juris Mālers

2014. gadā iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes
Ķīmijas inženierzinātnes nozares Promocijas padomē P-02



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».

This work has been supported by the European Social Fund within the project «Support for the implementation of doctoral studies at Riga Technical University».

Эта работа выполнена при содействии Европейского социального фонда в рамках проекта «Поддержка развития докторантуры РТУ».

PATEICĪBA

Vēlos pateikties promocijas darba vadītājam docentam Jurim Māleram par veltīto laiku, padomiem un uzticību promocijas darba izstrādē. Liels paldies Vispārīgās ķīmijas tehnoloģijas institūta vadītājai Līgai Bērziņai-Cimdiņai un kolektīvam, īpaši Jānim Ločam, Aritai Dubņikai, Marinai Sokolovai, Dagnijai Ločai, Janai Vecstaudžai un Lāsmai Mālniecei par sapratni, atbalstu, idejām un palīdzību visā promocijas darba izstrādes laikā.

Paldies Neorganiskās ķīmijas institūta darbiniekiem par iespēju veikt XRF analīzes. Īpašs paldies Mārim Kodolam par motivāciju, idejām un palīdzību.

Paldies RTU Siltuma, Gāzes un Ūdens Tehnoloģijas institūta vadošajam pētniekam Jānim Rubulim par iespēju veikt zeta potenciāla mērījumus.

Paldies Rīgas Stradiņa Universitātes Bioloģijas un Mikrobioloģijas katedras asistentam Ingum Skadiņam par antibakteriālo eksperimentu veikšanu.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei un draugiem par sapratni, ticību, motivēšanu un atbalstu.

ANOTĀCIJA

LATVIJAS MĀLU ATTĪRĪŠANA, ILLĪTS, SUSPENSIJU VISKOZITĀTE, SKVALĒNA UN OLEĪNSKĀBES ADSORBCIJA, UV STAROJUMA CAURLAIDĪBA, EMULSIJU STABILITĀTE

Promocijas darbā pētīta illītu saturošu Latvijas mālu apstrādes un attīrīšanas ietekme uz to fizikālķīmiskām īpašībām, kuras ir svarīgas izmantošanai kosmētiskajos produktos. Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem izstrādātas mālu apstrādes un attīrīšanas tehnoloģijas to izmantošanai kosmētiskajos produktos kā sorbenti, biezinātāji, UV starojuma filtri un emulgatori.

Literatūras apskatā apkopota informācija laika periodā no 1954. – 2013. gadam par mālu un mālu minerālu raksturlielumiem, īpašībām un to ietekmējošajiem faktoriem, izmantošanu kosmētikā, mālu apstrādes un attīrīšanas metodēm, kā arī par mālu resursiem Latvijā, to izmantošanu un pētījumiem.

Darba eksperimentālajā daļā raksturoti izmantotie materiāli un aprīkojums, veikta mālu frakcionēšana un attīrīšanas no karbonātiem un dzelzs savienojumiem. Māliem ar frakciju zem 63 μm noteikts mineraloģiskais, ķīmiskais un granulometriskais sastāvs un pētīta ūdens suspensiju viskozitāte, kā arī skvalēna un oleīnskābes adsorbcija, kas salīdzināta ar komerciālo mālu maskām. Māliem ar frakciju zem 2 μm noteikts minerālo fāžu sastāvs, krāsa pēc Munsela krāsu skalas, zeta potenciāls, granulometriskais sastāvs un antibakteriālās īpašības, kā arī pētīta mālu apstrādes un attīrīšanas ietekme uz glicerīna šķīdumu suspensiju viskozitāti un stabilitāti, UV starojuma caurlaidību un emulsijas eļļa-ūdenī stabilizēšanu.

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms 106 lpp. Darbs satur 49 attēlus, 14 tabulas, 1 pielikums un tajā izmantoti 162 literatūras avoti.

ANNOTATION

PURIFICATION OF LATVIAN CLAYS, ILLITE, SUSPENSION VISCOSITY, ADSORPTION OF SQUALENE AND OLEIC ACID, UV TRANSMISSION, STABILITY OF EMULSIONS

In the Doctoral thesis the influence of treatment and purification of illite containing Latvian clays on their physicochemical properties, which are important for application in cosmetic products, was investigated. Based on obtained results, clay treatment and purification technologies for application in cosmetic products as sorbents, thickeners, UV filters and emulsifiers were developed.

In the literature overview, information regarding the period of time from 1954 to 2013 is summarized in areas including characteristics and properties of clays and clay minerals and the influencing factors, application in cosmetics, clay purification and treatment methods, clay deposits in Latvia, their application and research.

In the experimental part of the thesis, the used materials and equipment are described, clay fractionation and purification from carbonates and iron compounds is conducted. For clays with fraction under 63 μm mineralogical, chemical and particle size composition is determined, water suspension viscosity and adsorption of squalene and oleic acid is investigated and compared with adsorption properties of commercial cosmetic clay masks. For clay fraction under 2 μm mineral phase composition, colour from Munsell colour system, zeta potential, particle size composition and antibacterial properties are determined, as well as the influence of clay treatment and purification on viscosity and stability of glycerol solution suspensions, UV radiation transmission and stabilization of emulsion oil-in-water.

The Doctoral thesis is written in the Latvian language, its volume is 106 pages. The thesis contains 49 figures, 14 tables, 1 annex, and 162 literature sources.

SATURS

ANOTĀCIJA.....	5
ANNOTATION.....	6
Darbā lietotie saīsinājumi un apzīmējumi.....	10
IEVADS	11
1. LITERATŪRAS APSKATS	13
1.1. Mālu un mālu minerālu raksturojums un īpašības.....	13
1.1.1. Mālu minerālu struktūra un iedalījums	13
1.1.2. Mālu minerālu daļiņas	15
1.1.2.1. Mālu minerālu daļiņu virsmas lādiņš.....	16
1.1.2.2. Mālu minerālu daļiņu stabilitāte polāros šķīdumos	18
1.1.2.3. Mālu minerālu daļiņu aglomerēšanās	19
1.1.2.4. Sorbcijas īpašības.....	20
1.1.3. Mālu un mālu minerālu suspensiju viskozitāte.....	22
1.1.4. Mālu un mālu minerālu krāsa	23
1.2. Mālu un mālu minerālu izmantošana kosmētikā un medicīnā	24
1.2.1. Aktīvā sastāvdaļa	25
1.2.1.1. Sorbenti sejas maskās	26
1.2.1.2. UV filtri saules aizsargkrēmos	27
1.2.2. Piedevas	28
1.2.2.1. Biezinātāji.....	28
1.2.2.2. Stabilizatori un emulgatori.....	29
1.3. Mālu apstrādes un attīrīšanas metodes.....	29
1.3.1. Fizikālas metodes.....	30
1.3.2. Ķīmiskas metodes	32
1.3.2.1. Karbonātu šķīdināšana	32
1.3.2.2. Dzelzs savienojumu atdalīšana.....	32
1.3.2.3. Organisko savienojumu oksidēšana.....	35
1.3.2.4. Šķīstošo sāļu atdalīšana.....	35
1.4. Latvijas mālu vispārīgs raksturojums un to izmantošana	35
LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS	38

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	40
2.1. Izmantotie materiāli un aprīkojums	40
2.2. Mālu apstrādes un attīrīšanas metodes.....	43
2.2.1. Slapjā sijāšana	43
2.2.2. Karbonātu šķīdināšana	43
2.2.3. Dzelzs savienojumu atdalīšana	44
2.2.4. Sedimentēšana centrālās spēka iedarbībā	44
2.3. Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu raksturošanas metodes.....	46
2.3.1. Rentgenstaru pulverdifrakcija	46
2.3.2. Lāzerdifrakcijas granulometrija	46
2.3.3. Viļņu dispersīvā rentgenfluorescence	47
2.3.4. Masas zudumi pēc karsēšanas.....	47
2.4. Oleīnskābes un skvalēna sorbcija	47
2.5. Mālu suspensiju pagatavošana	48
2.6. Mālu suspensiju viskozitāte	48
2.7. Mālu daļiņu zeta potenciāls glicerīna vidē.....	49
2.8. Mālu/glicerīna suspensiju stabilitāte.....	49
2.9. Mālu frakcijas ietekme uz emulsijas eļļa-ūdenī stabilitāti.....	49
2.10. UV starojuma caurlaidības mērījumi	49
2.11. Saules aizsardzības faktora aprēķināšana	50
2.12. Antibakteriālo īpašību noteikšana	50
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	52
3.1. Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu frakcijas zem 63 μm analīze	52
3.2. Mālu frakcionēšana.....	56
3.4. Neapstrādātu un apstrādātu mālu frakciju zem 2 μm analīze	57
3.4.1. Minerālo fāžu sastāvs	57
3.4.2. Masas zudumi pēc karsēšanas.....	61
3.5. Skvalēna un oleīnskābes adsorbcija	62
3.6. Mālu/ūdens suspensiju viskozitāte	65
3.7. Mālu frakcijas/glicerīna šķīdumu suspensiju analīze un īpašības	67
3.7.1. Daļiņu zeta potenciāls 50 % glicerīnā	68
3.7.2. Daļiņu izmēru sadalījums glicerīna suspensijās	68

3.7.3. Suspensiju viskozitāte 50 % glicerīnā	70
3.7.4. Suspensiju viskozitāte 50 % glicerīnā atkarībā no mālu koncentrācijas	72
3.7.5. Suspensiju viskozitāte 90 % glicerīnā	73
3.7.6. Suspensiju stabilitāte	74
3.8. Emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšana	78
3.9. UV starojuma caurlaidība un SPF vērtības	80
3.10. Antibakteriālās īpašības	83
3.11. Tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos.....	84
3.11.1. UV starojuma filtri	84
3.11.2. Sorbenti sejas un ķermeņa maskās	85
3.11.3. Biezinātāji un emulgatori.....	87
SECINĀJUMI	89
CONCLUSIONS	90
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	91
DARBA APROBĀCIJA	104
1.pielikums	106

Darbā lietotie saīsinājumi un apzīmējumi

COLIPA – Eiropas Kosmētikas un parfīmērijas asociācija (angļu valodā *The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association*)

DCH – nātrija ditionīta-citrāta-hidroģēnkarbonāta sistēma dzelzs savienojumu atdalīšanai

d – daļiņas diametrs, m

E_λ - eritēmas faktors

g – brīvās krišanas paātrinājums, $9,81 \text{ m/s}^2$

HAp/Ag – sudrabu saturošs hidroksilapatīts

h – daļiņas attālums no dispersijas virsmas, m

KVV - koloniju veidojošās vienības

LOI – masas zudumi pēc karsēšanas 1000°C (angļu valodā *loss on ignition*)

meq - miliekvivalents

m% – masas daļa, %

pKa – skābes disociācijas konstante

r – daļiņas attālums no rotācijas ass līdz atdalāmās dispersijas apakšējai daļai, m

r_0 – daļiņu attālums no rotācijas ass līdz atdalāmās dispersijas virsmai, m

SPA – skaistumkopšanas procedūra ar ūdens izmantošanu (latīņu valodā *Sanus per Aquam*)

SPF – saules aizsardzības faktors (angļu valodā *sun protection factor*)

S_λ - UV starojuma avota spektra starojums

T_λ - UV starojuma caurlaidība masas daļās

t – laiks, s

UV – ultravioletais starojums

v – sedimentēšanās ātrums, m/s

XRD - rentģedifraktometrija

XRF - viļņu dispersīvā rentģenfluorescence

μ – vides viskozitāte, $\text{kg/m}\cdot\text{s}$

ρ – daļiņas blīvums, kg/m^3

ρ_0 – vides blīvums, kg/m^3

ω – apgriezienu skaits sekundē

IEVADS

Pamatojoties uz jaunākajiem pētījumiem par dažādu kosmētiskos produktos esošu ķīmisko savienojumu kaitīgo ietekmi uz cilvēku veselību un pieaugot kosmētisko produktu izraisītām alerģiskām reakcijām, aizvien aktuālāks kļūst pieprasījums pēc kosmētikas no dabīgām izejvielām. Viena no šādām izejvielām ir māli, kas tiek izmantoti dažādu kosmētisko un medicīnisko produktu ražošanā. Tos lieto kā aktīvās sastāvdaļas sejas un ķermeņa kopšanas produktos, kā krēmu, losjonu un pastu biezinātājus un stabilizatorus. Mālu izmantošana šajās nozarēs balstās uz to sorbcijas un reoloģiskajām īpašībām, ko nodrošina mālu sastāvā esošie mālu minerāli. Konkrētu mālu izmantošana ir atkarīga no to mineraloģiskā sastāva, jo dabā tīri mālu minerālu nogulumi ir ļoti reti sastopami. Mālus attīra ar dažādām fizikālām un ķīmiskām metodēm, kas ietekmē attīrīto mālu minerālu tālāku izmantošanu.

Latvijā māli ir ļoti plaši izplatīts derīgais izrakteis un to daudzums ir viens no lielākajiem Ziemeļeiropā. To izmantošana un pētījumi galvenokārt saistās ar būvmateriālu un dažādu keramikas materiālu ražošanu. Nesenā pētījumā [1] ir konstatēts, ka lielākā daļa Latvijā komerciāli pieejamo kosmētisko mālu masku satur illītu, kas ir izplatītākais mālu minerāls Latvijā, bet no pētījuma laikā analizētajiem 125 komerciāli pieejamiem mālus saturošiem produktiem tikai aptuveni 3 % ir ražoti Latvijā. Līdz šim nav veikti pētījumi par Latvijas mālu izmantošanu kosmētiskajos produktos dažādu funkciju veikšanai. Piemērojot atbilstošas attīrīšanas metodes Latvijas māliem, būtu iespējams tos tālāk izmantot kosmētisko produktu izstrādē.

Promocijas darba mērķis ir izpētīt un novērtēt dažādu atradņu illītu saturošu Latvijas mālu īpašības to izmantošanai kosmētiskajos produktos un izstrādāt iespējamās mālu sagatavošanas tehnoloģijas pielietojumam kosmētiskajos produktos noteiktu funkciju veikšanai.

Promocijas darbam izvirzītie uzdevumi:

- veikt Latvijā iegūtu illītu saturošu mālu apstrādi ar ķīmiskām un fizikālām metodēm;
- izpētīt un novērtēt izmantoto apstrādes metožu ietekmi uz mālu suspensiju viskozitāti un stabilitāti, organisko savienojumu adsorbciju, UV starojuma caurlaidību un antibakteriālās īpašības;
- novērtēt illītu saturošu mālu minerālu pievienošanas ietekmi uz emulsiju eļļa-ūdenī stabilitāti;

- izstrādāt iespējamās tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos noteiktu funkciju veikšanai.

Darba zinātniskā nozīme un novitāte:

- pirmo reizi pētītas Latvijas mālu fizikāli ķīmiskās īpašības ar mērķi to izmantošanai kosmētiskajos produktos;
- pirmo reizi pētīta cilvēka sebumā esošu organisku savienojumu adsorbcija uz māliem un illīta/glicerīna šķīdumu suspensiju viskozitāte.

Darba praktiskā nozīme:

Izstrādātas iespējamās tehnoloģiskās shēmas illītu saturošu Latvijas mālu apstrādei un sagatavošanai to tālākai izmantošanai kosmētiskajos produktos kā aktīvās sastāvdaļas un piedevas.

Darba aprobācija:

Par promocijas darba zinātniskiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 6 starptautiskās zinātniskās konferencēs, 5 pilna teksta zinātniskās publikācijās un 8 recenzētās konferenču tēzēs.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Mālu un mālu minerālu raksturojums un īpašības

Māli ir nogulumieži, kas radušies alumosilikātu iežu dēdēšanas procesa rezultātā [2]. Mālu galvenā sastāvdaļa ir mālu minerāli, kas pieder pie lapu (fillosilikātu – no grieķu valodas *phyllos*: *lapa*, bet *silic* no latīņu valodas: *krams*) jeb alumosilikātu grupas [3]. Bez šiem minerāliem māli var saturēt arī kvarcu, karbonātus, laukšpatu, dzelzs un alumīnija oksīdus un hidroksīdus, kā arī organiskus savienojumus – humusvielas (humīnskābe, fulvoskābe, humīni) [4].

Lielākā daļa māliem piemītošo īpašību ir atkarīgas no to sastāvā esošo mālu minerālu veida un daudzuma. Raksturīgākās mālu īpašības ir plastiskas masas veidošanās maisījumā ar ūdeni un sacietēšana žāvējot vai apdedzinot. Viens no mālus raksturojošiem parametriem ir daļiņu izmērs, kas ir atšķirīgs dažādās nozarēs. Piemēram, augsnes zinātnē „mālu frakcija” tiek attiecināta uz nogulumiežiem ar izmēru zem 2 μm, ģeoloģijā un sedimentoloģijā - zem 4 μm, bet koloīdu zinātnē - zem 1 μm [4]. Tomēr visbiežāk pētījumos par mālu īpašībām un izmantošanu lieto mālu frakciju izmēru zem 2 μm. Vispārīgi pēc daļiņu izmēriem mālu iedala 4 pamatfrakcijās, kuru robežas dažādās klasifikācijās ir atšķirīgas. Kopīgais frakciju sadalījums dažādās nozarēs ir šāds:

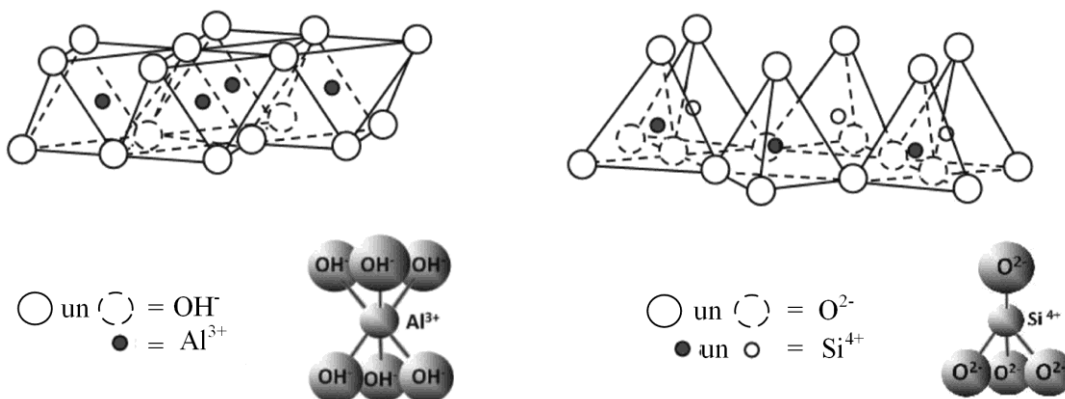
- 1) Mālu frakcija ($< 0,004$; $< 0,002$ vai $< 0,001$ mm);
- 2) Aleirītiskā vai putekļu frakcija ($0,001 - 0,006$ mm);
- 3) Smilšu frakcija ($0,006 - 2$ mm);
- 4) Rupjgraudainie ieslēgumi un grants (> 2 mm) [2, 5, 6].

Atšķirībā no māliem, mālu minerāli var tikt arī sintezēti [4].

1.1.1. Mālu minerālu struktūra un iedalījums

Mālu minerālu pamatstruktūru veido tetraedra un oktaedra slāņi, kas redzams 1.1. attēlā. Tetraedra slānis sastāv no skābekļa tetraedriem, kurā pa vidu (vienādā attālumā no visiem četriem skābekļa joniem) atrodas silīcija jons. Visu tetraedru pamatnes ir izvietotas vienā plaknē un to virsotnes ir orientētas vienā virzienā. Silīcijs šajā tetraedru struktūrā var būt aizvietots arī citu elementu joniem – pārsvarā alumīnija un dzelzs. Oktaedra slānis sastāv no sešiem skābekļa joniem un/vai hidroksīda joniem, starp kuriem ir izvietojies galvenokārt

alumīnija jons, bet daudz retāk dzelzs vai mangāna joni, kuri atrodas vienā plaknē un vienādā attālumā no tam apkārt esošajiem joniem [2, 4, 7].

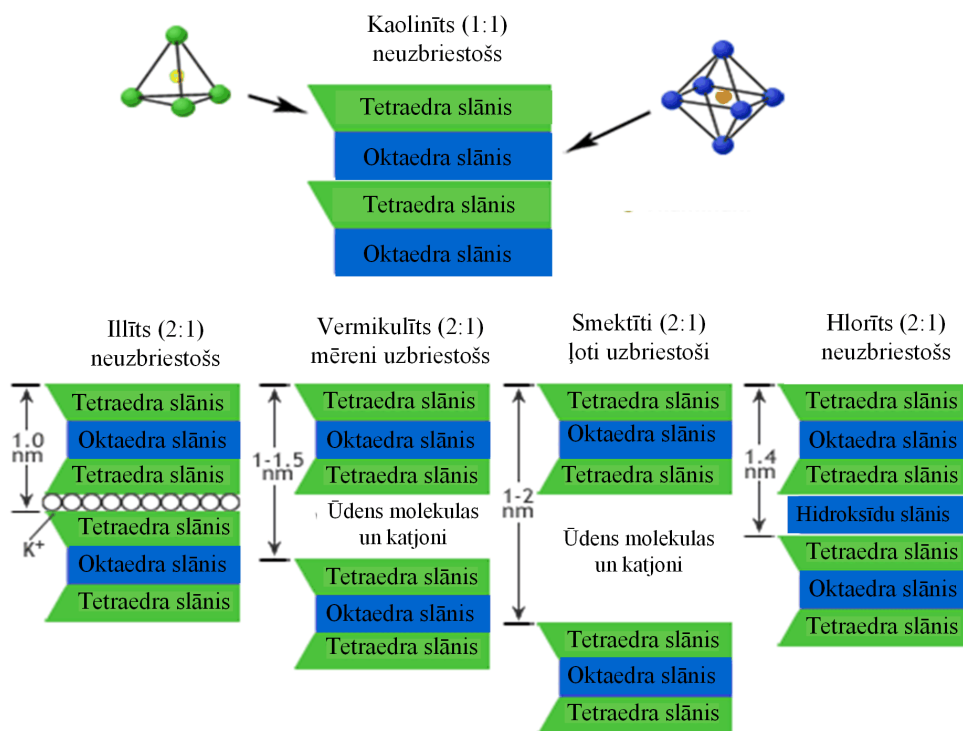


1.1. att. Mālu minerālu veidojošo oktaedru un tetraedru struktūra [8]

Mālu minerāli tiek klasificēti pēc to struktūrās esošo oktaedru un tetraedru slāņu attiecības, izdalot 1:1, 2:1 un 2:1:1 slāņa tipus (skatīt 1.2. attēlu). Ja mālu minerāla struktūrā ietilpst viens tetraedrs un viens oktaedrs, tad šāda slāņu attiecība ir definēta ar 1:1. Slāņa tips 2:1 sastāv no oktaedra-tetraedra-oktaedra slāņiem, bet 2:1:1 struktūrā ietilpst divi tetraedri un divi oktaedri. Visus mālu minerālus iedala 7 grupās:

- 1) 1:1 slāņu tips:
 - a) Kaolīni (kaolinīts, nakrīts, dikīts).
- 2) 2:1 slāņu tips:
 - a) Smektīti (montmorilonīts, beidelīts, saponīts, nontronīts, hektorīts);
 - b) Illīts;
 - c) Hlorīts;
 - d) Vermikulīts.
- 3) 2:1:1 slāņu tips:
 - a) Sepiolīts un paligorskīts [9].

Starp mālu minerālu struktūru veidojošiem slāņiem var izvietoties ūdens molekulas vai par ūdens molekulām lielāki katjoni, piemēram, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ [2, 4, 7]. Šo jonu klātbūtne nosaka mālu minerālu piederību konkrētai grupai un fizikālķīmiskās īpašības.



1.2. att. Mālu minerālu struktūru tipi [10]

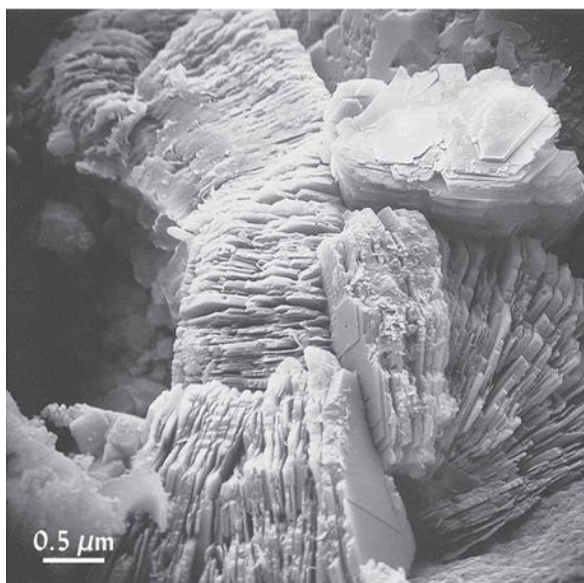
Neatkarīgi no šiem slāņu tipiem mālu minerālus iedala arī uzbriestošajos un neuzbriestošajos. Uzbriestošo mālu minerālu starpslāņu telpā spēj iespieties ūdens un citas polāras molekulas, tādējādi palielinot materiāla tilpumu. Neuzbriestošajos mālu minerālos šādi procesi nenotiek [2, 11].

Latvijā sastopamajos mālainajos nogulumos no mālu minerāliem dominē illīts un kaolinīts [5]. Illīta struktūrā Si^{4+} aizvietošana ar Al^{3+} rada pozitīvā lādiņa deficītu, ko līdzsvaro pārsvarā K^+ joni, kas ļoti cieši saistās ar tetraedra slāņos esošajiem skābekļa atomiem. Radusies jonu saite traucē K^+ jonu aizvietošanu ar ūdens un citām polārām molekulām. Līdz ar to illīts pieder pie neuzbriestošajiem mālu minerāliem. Arī kaolinīts ūdenī neuzbriest, jo starp tetraedra skābekļa atomiem un oktaedra hidroksilgrupām pastāv stipra ūdeņraža saite [2, 12].

1.1.2. Mālu minerālu daļiņas

Lielākajai daļai mālu minerālu ir plāksņveida neregulāras sešstūra, piecstūra un četrstūra formas daļiņas (skatīt 1.3. attēlu), izņemot sepiolītu un paligorskītu, kuriem ir šķiedrainas, adatveida daļiņas. 1.1. tabulā doti illīta, kaolinīta un montmorilonīta daļiņu izmēri, kuri dažādos literatūras avotos nedaudz atšķiras. Tā kā tabulā minēto mālu minerālu

daļiņas ir plākšņveida, tās raksturo ar virsmas diametru un daļiņas biezumu. Mālu minerāliem ir smalkas daļiņas, tādēļ ir liela īpatnējā virsma (skatīt 1.1. tabulu) [2, 4, 13]. Daļiņas veidojas no vairākiem mālu minerālus veidojošajiem slāņiem, un, tālāk savstarpēji mijiedarbojoties, veido dažāda izmēra aglomerātus [4]. Līdz ar to ar vārdu „daļiņa” pārsvarā tiek apzīmēti aglomerāti.



1.3. att. Mālu minerālu daļiņas elektronmikroskopā [14]

1.1. tabula

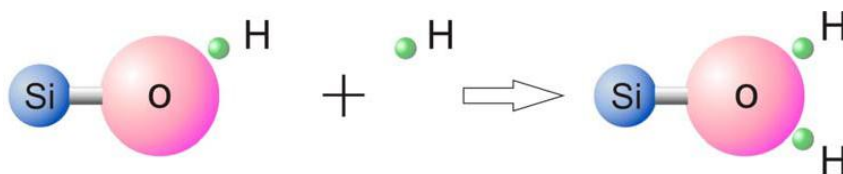
Izplatītāko mālu minerālu daļiņu parametri

Mālu minerāls	Daļiņas diametrs, μm	Daļiņas biezums, μm	Īpatnējā virsma, m^2/g
Illīts	0,1-2 [15]	0,01-0,2 [15]	80-100 [15]
	0,1-0,3 [16, 13]	0,003 [13]	
Kaolinīts	0,3-3 [15]	0,05-2 [16, 13, 15]	10-20 [15]
	0,3-4 [16, 13]		
Montmorilonīts	0,1-10 [15]	0,001-0,01 [13, 15]	800 [15]
	0,1-0,3 [13]		

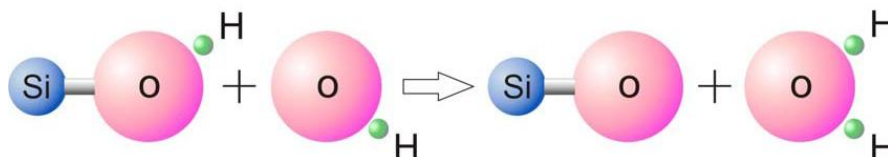
1.1.2.1. Mālu minerālu daļiņu virsmas lādiņš

Mālu minerālu fizikālās un ķīmiskās īpašības ir gan tieši, gan netieši saistītas ar to daļiņu lādiņa vērtību un blīvumu. Mālu minerāliem piemīt liels lādiņu blīvums, kas ir tieši saistīts ar to sorbcijas īpašībām [17].

Uz mālu minerālu daļiņu virsmas ir nemainīgs negatīvs lādiņš, bet uz daļiņas sāniem lādiņš mainās atkarībā no apkārtējās vides pH vērtības [11, 18-21]. Nemainīgais negatīvais lādiņš pārsvarā rodas tetraedra un oktaedra slāņos esošo atomu izomorfās aizvietošanas rezultātā. Tetraedrā esošais Si^{4+} jons var aizvietoties ar Al^{3+} vai Fe^{3+} jonu, bet oktaedrā Al^{3+} jons var tikt aizvietots ar Mg^{2+} , Fe^{3+} un Fe^{2+} jonu. Konkrētu atomu aizvietošanās ir atkarīga no mālu minerāla [9, 12, 22]. Mainīgo lādiņu galvenokārt ietekmē H^+ un OH^- jonu sorbcija. Skābā vidē uz mālu minerālu daļiņu sāniem veidojas pozitīvs lādiņš (skatīt 1.4. attēlu), bet vidē ar augstākām pH vērtībām veidojas negatīvs lādiņš (skatīt 1.5. attēlu). H^+ un OH^- jonu un citu katjonu un anjonu vienlaicīga sorbcija var izraisīt neitrālu daļiņas lādiņu, ko sauc par daļiņu izoelektrisko punktu. Tas ietekmē daļiņu savstarpējo mijiedarbību un katjonu un anjonu sorbciju.



1.4.att. Mālu minerālu daļiņu sānu lādiņš skābā vidē [2]



1.5. att. Mālu minerālu daļiņu sānu lādiņš bāziskā vidē [2]

Zem daļiņas izoelektriskā punkta daļiņai piemīt anjonu apmaiņas īpašības, jo H^+ joni saistās uz daļiņas virsmas un veido pozitīvu lādiņu. Virs izoelektriskā punkta uz tetraedru slāņa galvenokārt atrodas OH^- joni, tādējādi nodrošinot katjonu apmaiņu. Šīs likumsakarības attiecas arī uz mālu minerālu daļiņu savstarpējo mijiedarbību: zem izoelektriskā punkta tās aglomerējas, bet virs – veido stabilu suspensiju. Izoelektriskajā punktā mālu minerāliem nepiemīt jonu apmaiņa un sorbcija, jo uz tetraedra virsmas H^+ un OH^- joni ir vienādā daudzumā un veido neitrālu slāni. Šādā situācijā ne vienmēr katjonu un anjonu skaits šķīdumā ir identisks [2, 22]. Izoelektriskais punkts ir atkarīgs no mālu minerālu struktūras. Dažu tīru mālu minerālu izoelektriskie punkti: montmorilonītam – pH 6.5; kaolinītam – aptuveni pH 8; illītam – pH 6 [23]. 2:1 tipa māliem no pH atkarīgais lādiņš ietekmē tikai apmēram 1% no

kopējā lādiņā. Savukārt kaolinītā, kur izomorfā aizvietošana ir ļoti niecīga, no pH atkarīgais lādiņš nosaka principā visu kopējo daļiņu lādiņu [22].

1.1.2.2. Mālu minerālu daļiņu stabilitāte polāros šķīdumos

Mālu minerālu daļiņu stabilitāte ir svarīga ne tikai polāru dispersiju un suspensiju stabilizēšanai [24, 25], bet arī mālu attīrīšanas procesā izmantojot gravitācijas sedimentāciju [26]. Ūdens vidē mālu minerālu slāņus saistošie joni disociē un uz negatīvi lādētās mālu daļiņas virsmas veidojas elektriskais dubultslānis (EDL). Teorētiski šo slāni var attēlot kā kondensātu, kura iekšienē ir negatīvi lādētā daļiņa un ārpusē ir pozitīvi lādēts katjonu slānis [23].

Mālu minerālu daļiņu stabilitāti raksturo ar elektrokinētisko jeb zeta potenciālu, kas balstās uz daļiņu elektroforētisko mobilitāti. Zeta potenciālu nevar tieši izmērīt, bet to aprēķina izmantojot Helmholca-Smolukšovska vienādojumu (1.1.):

$$\zeta = \eta U_0 \varepsilon^{-1} \varepsilon_0^{-1} \quad (1.1.)$$

kur η ir šķidruma viskozitāte, U_0 ir mālu daļiņu elektroforētiskā mobilitāte, ε un ε_0 ir šķidruma un vakuuma dielektriskās konstantes [27].

Pēc zeta potenciāla vērtības ir iespējams novērtēt suspensiju stabilitāti. Palielinoties zeta potenciālam (tālāk no nulles), palielinās arī daļiņu stabilitāte. Tīriem mālu minerāliem zeta potenciāls ir negatīvs. Šo potenciālu un EDL pamatā ietekmē mālu minerāla daļiņas lādiņš, slāņus saistošo katjonu veids un koncentrācija, vides dielektriskā caurlaidība, pH un temperatūra. Smektītu grupas minerāliem ir salīdzinoši lielāks EDL nekā kaolinītam un illītam. Konkrēta mālu minerāla zeta potenciāls variē atkarībā no slāņus saistošā katjona veida. Palielinoties katjonu vērtībai, saite starp māla minerāla daļiņas virsmu un attiecīgo katjonu kļūst spēcīgāka, kā rezultātā zeta potenciāls un EDL samazinās. Turpretī, ja katjoniem ir vienāda vērtība, palielinoties to rādiusam, palielināsies arī zeta potenciāls un EDL (izņemot H^+ jonu). Piemēram, kaolinītam zeta potenciāls samazinās šādā secībā [23]:

$$Li^+ (-71 \text{ mV}) > Na^+ (-48 \text{ mV}) \approx Cs^+ (-49 \text{ mV}) > H^+ (-24 \text{ mV})$$

Daļiņu stabilitāti polāros šķīdumos var mainīt izmantojot organiskus un neorganiskus savienojumus – virsmaktīvas vielas [28-31], neorganiskas skābes un sāļus [30, 32, 33] un organiskas skābes un to sāļus [32, 34]. Piemēram, kalcija sāļu pievienošana veicina illīta koagulāciju daudz ātrāk nekā nātrija sāļi, bet nātrija oksalāts stabilizē illīta suspensiju labāk nekā NaCl [21]. Viena konkrēta savienojuma ietekme uz dažādiem mālu minerāliem var būt atšķirīga. Piemēram, skābeņskābe un citronskābe montmorilonīta suspensiju stabilizē daudz

vairāk nekā kaolinīta [32]. Daļiņu stabilitātes uzlabošanai bieži izmanto tādus bāziskus reaģentus kā Na heksametafosfātu (Calgon) [30, 35] un Na pirofosfātu [35].

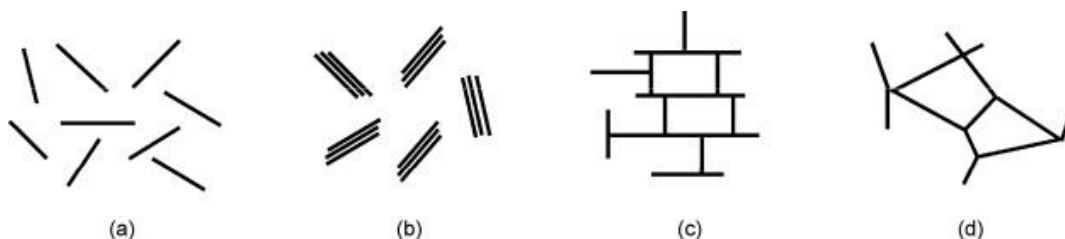
Ūdens šķīdumos vienlaicīgi bieži atrodas dažāda veida katjoni. Visbiežāk izmantotos un dabā sastopamos katjonus var savietot noteiktā secībā atkarībā no to adsorbcijas kapacitātes (enerģijas, ka nepieciešama to adsorbcijai uz mālu minerālu daļiņām): $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{H}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Vienvērtīgie katjoni vieglāk desorbējas no mālu minerālu virsmas (izņemot H^+) un veido EDL ap mālu daļiņu. Ja vienvērtīgo un daudzvērtīgo katjonu koncentrācija šķīdumā ir vienāda, apmaiņas reakcijas līdzsvars būs novirzīts daudzvērtīgo jonu virzienā [23].

Kā jau iepriekš minēts, mālu minerālu negatīvais lādiņš tiek kompensēts ar dažādu katjonu klātbūtni. Biežāk sastopamie katjoni ir Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ un K^+ . Šo katjonu īpašības (efektīvais rādiuss, hidratācijas enerģija un hidrolīzes konstante) arī ietekmē mālu minerālu stabilitāti suspensijās [36].

1.1.2.3. Mālu minerālu daļiņu aglomerēšanās

Tā kā uz mālu minerālu daļiņām polāros šķīdumos vienlaicīgi var būt gan pozitīvs, gan negatīvs lādiņš, tās mijiedarbojas savā starpā un var veidot dažāda izmēra un formas aglomerātus (skatīt 1.6. attēlu). Daļiņas var aglomerēties 3 veidos:

- 1) virsma pret virsmu (VV);
- 2) virsma pret sāniem (VS);
- 3) sāni pret sāniem (SS).

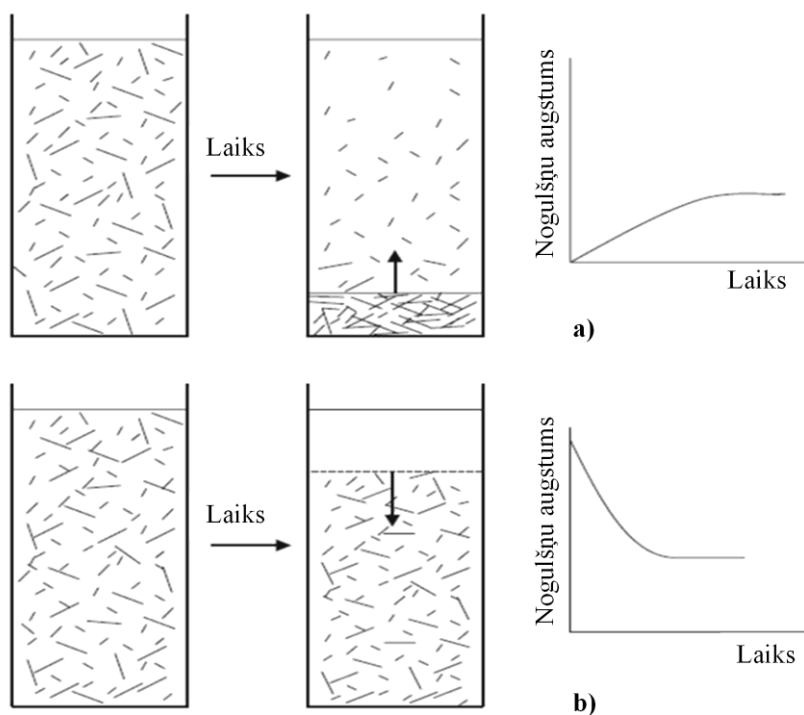


1.6. att. Mālu minerālu daļiņu mijiedarbība suspensijās a) dispersā stāvoklī; b) virsma pret virsmu; c) virsma pret sāniem; d) sāni pret sāniem [33]

VV veido slāņainus aglomerātus, bet SS un VS veido trīsdimensionālu (3D) struktūru. Šo aglomerātu veidošanās un stabilitāte ir atkarīga no mālu koncentrācijas suspensijā, suspensijas pH un dažādu elektrolītu klātbūtnes [11, 18-20, 34]. 3D struktūras veidojas skābā un neitrālā vidē [21]. Bāziskā vidē daļiņas atgrūžas viena no otras un atrodas dispersā

stāvoklī, jo gan daļiņu virsma, gan sāni ir negatīvi lādēti. Šis process traucē vāji bāzisku dispersiju attīrīšanu no mālu minerālu daļiņām. Skābā vidē mālu suspensijas veido nogulsnes (sedimentātus) ar lielām porām un ļoti spēcīgu mikrostruktūru, kur VS aglomerācija ir dominējoša [23].

Arī stabilas suspensijas ar laiku sedimentējas. Sedimentēšanās process, veids un tās ietekmēšanas apstākļi ir svarīgi daudzos praktiskos pielietojumos. Daļiņas var sedimentēties divos veidos – brīvi un strukturāli (skatīt 1.7. attēlu). Ja daļiņu koncentrācija suspensijā ir zema un starp tām ir vāja mijiedarbība, tās nosēžas katra individuāli un uzkrājas tvertnes apakšā, veidojot nogulsnes, kuru augstums palielinās laika gaitā. Šādu procesu sauc par brīvo sedimentēšanos. Parasti starp šīm nogulsnēm un dispersijas vidi ir izteikta saskares virsma. Brīvo sedimentēšanos apraksta un izskaidro Stoksa likums. Kad starp daļiņām darbojas pietiekoši liels pievilkšanās spēks, tās vairs nenosēžas individuāli, bet gan kopīgi. Dispersijas virsma kļūst caurspīdīga un „nogulšņu” tilpums samazinās laikā [26].



1.7. att. Brīvā (a) un strukturālā (b) sedimentēšanās [26]

1.1.2.4. Sorbcijas īpašības

Viena no svarīgākajām īpašībām mālu minerālu izmantošanai kosmētikā un medicīnā ir to sorbcijas īpašības [37, 38] - jonu adsorbcija un apmaiņa. Mālu minerāli spēj uz savas virsmas adsorbēt gan katjonus, gan anjonus un, nonākot šķīdumā ar atšķirīgu jonu sastāvu, spēj tos apmainīt pret citiem joniem. Pārsvārā noris katjonu adsorbcija un apmaiņa. 2:1 tipa

mālu minerāliem katjonu apmaiņas reakcijas bieži dominē pār adsorbciju [2, 12]. Katjonu adsorbcijas spēju no šķīdumiem raksturo ar katjonu apmaiņas kapacitāti CEC (*cation exchange capacity*), ko izsaka milekvivalentos (meq) uz 100 g sorbenta, šajā gadījumā māliem. 1.2. tabulā redzams, ka vislielākā CEC ir montmorilonītam un vermikulītam, bet vismazākā kaolinītam [2, 11]. Katjonu sorbcija ir atkarīga no daļiņas lādiņa un mainās atkarībā no vides pH [2, 11, 22].

1.2. tabula

Dažādu mālu minerālu katjonu apmaiņas kapacitāte

Mālu minerāls	CEC, meq/100g
Montmorilonīts	80-120
Illīts	20-40
Kaolinīts	5-15
Hlorīts	5-40
Vermikulīts	100-150

Mālu minerālu starpslāņu telpā esošie katjoni (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ un Na^+) varbūt gan vāji, gan cieši saistīti ar daļiņu. Tas ir atkarīgs gan no mālu minerāla daļiņu lādiņa, gan katjona īpašībām. Mālu minerāla daļiņas ar zemu lādiņu starpslāņu telpā esošie katjoni viegli un pilnībā var apmainīties ar citiem katjoniem un tādām polārām molekulām kā ūdens un etilēnglikols. Turpretī uz daļiņām ar lielāku lādiņu katjonu apmaiņa notiek daudz grūtāk un tikai daļēji. Viens no piemēriem ir illīts, kur K^+ jons ir cieši saistījies starpslāņu telpā [11] un to apmaiņu ietekmē daļiņu lādiņš un izmērs, grūti aizvietoājamo H^+ jonu klātbūtne un aizvietojamā jona daba [39]. Vispārīgi izteiktākās sorbcijas īpašības piemīt smektītiem un vermikulītam.

Negatīvo lādiņu dēļ mālu minerāli spēj adsorbēt dažādus polārus organiskus savienojumus – taukskābes [40-43], organisko skābju sāļus [34], aminoskābes [44-46], proteīnus [46], vitamīnu B [47] un citus organiskus savienojumus [34, 43, 48-50]. Šo savienojumu adsorbcijas pētījumi ir pārsvarā pētīti uz montmorilonīta un illīta, no kuriem montmorilonītam piemīt daudz lielāka adsorbcija spēja [44-46]. Mālu minerālu sorbcijas īpašības var tikt modificētas un uzlabotas apstrādājot tos ar sārmu, skābēm un organiskiem savienojumiem. Neapstrādātu mālu minerālu daļiņu virsmas ir hidrofilas, ko nosaka starp daļiņu slāņiem esošie katjoni, kas ūdens klātbūtnē hidratējas. Apmainot šos katjonus ar organiskām molekulām, māli kļūst hidrofobi [40].

1.1.3. Mālu un mālu minerālu suspensiju viskozitāte

Mālu un mālu minerālu saturošu suspensiju reoloģiskās īpašības (viskozitāte un plastiskums) ir svarīgas kosmētisko produktu ražošanā un uzklāšanā uz ādas [24]. Mālu un mālu minerālu suspensiju viskozitāte un plūsmas raksturs ir pētīti pārsvarā ūdens vidē. Visplašāk ir pētītas tīra montmorilonīta vai bentonīta mālu (galvenokārt satur montmorilonītu un nelielus kvarca, laukšpata, kalcīta un dzelzs oksīdu piemaisījumus) [18, 52-57] un kaolinīta [51, 56-60] suspensijas, bet daudz mazāk illītu saturošas suspensijas [57, 61]. Tīru mālu minerālu ūdens suspensiju viskozitātes samazinās šādā secībā: montmorilonīts > illīts > kaolinīts [57].

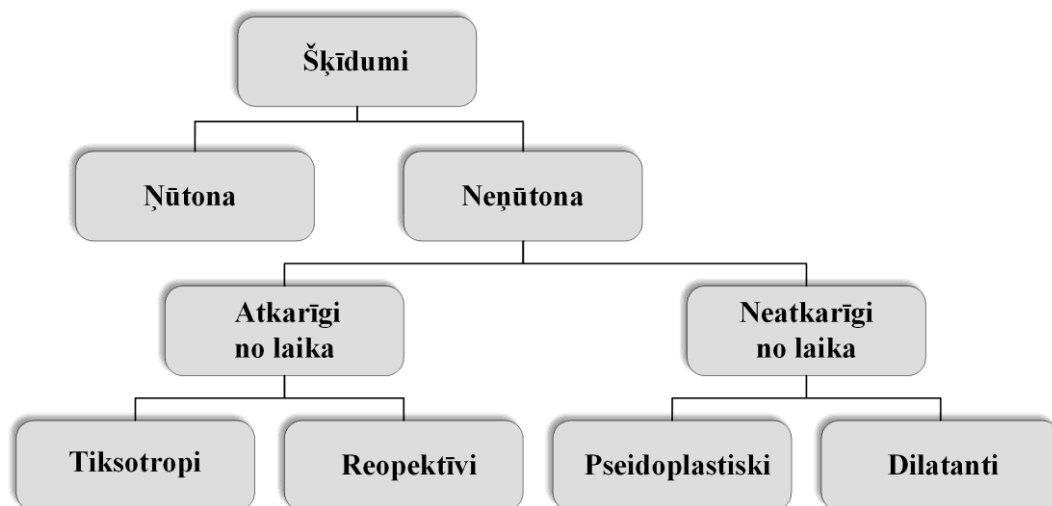
Viens no svarīgākajiem ietekmējošajiem faktoriem mālu minerālu suspensiju viskozitātē ir to daļiņu kopējais virsmas lādiņš – palielinoties lādiņam viskozitāte samazinās [54]. Suspensijas vides pH ietekmē daļiņu kopējo lādiņu. Vāji skābā vidē viskozitāte palielinās, jo daļiņas veido 3D struktūru, bet sārmainā vidē šāda struktūra neveidojās un viskozitāte samazinās [6, 51]. Arī dažādu organisku un neorganisku savienojumu pievienošana maina lādiņa lielumu un attiecīgi arī viskozitāti. Piemēram, Ca^{2+} jonu pievienošana palielina, jo Ca^{2+} jonu ietekmē veidojas aglomerāti un 3D struktūra [62]. Etiķskābes pievienošana kaolinīta un montmorilonītu saturošu mālu ūdens suspensijām arī palielina to viskozitāti [63], bet virsmas aktīvas vielas pievienošana kaolinīta suspensijai samazina viskozitāti [60]. Neorganisko sāļu pievienošanas ietekme montmorilonīta un kaolinīta suspensijām ir atkarīga no sāls un pievienotā daudzuma [53, 55, 56].

Arī mālu minerālu attīrīšana no dabīgajiem minerālu un organisko savienojumu piemaisījumiem ietekmē to suspensiju viskozitāti. Pētījumi liecina, ka viskozitāte samazinās pēc organisko savienojumu oksidēšanas [58] un dzelzs savienojumu atdalīšanas [58, 64].

Viskozitāti var ietekmēt ne tikai ķīmisku savienojumu pievienošana vai atdalīšana, bet arī mālu minerālu mehāniska apstrāde. Schwinka *et al.* pētījumi liecina, ka pēc atkārtotiem illīta sasaldēšanas-atkausēšanas cikliem tā ūdens suspensiju viskozitāte palielinās [61].

Visus šķīdumus iedala 2 grupās – Ņūtona un Neņūtona šķīdumos (skatīt 1.8. attēlu). Par Ņūtona šķīdumiem sauc tādus šķīdumus, kuriem viskozitāte ir nemainīga neatkarīgi no bīdes ātruma, piemēram, ūdens, lielākā daļa šķīdinātāju, eļļas. Savukārt Neņūtona šķīdumiem viskozitāte mainās atkarībā no bīdes ātruma un laika. Atkarībā no materiāla, palielinoties bīdes ātrumam viskozitāte var samazināties (pseudoplastiski šķīdumi) vai palielināties (dilatanti šķīdumi). Tikotropiem šķīdumiem viskozitāte samazinās laikā pie nemainīga bīdes ātruma, bet pēc bīdes pārtraukšanas atgriežas sākuma stāvoklī. Turpretī reopektīviem

šķīdumiem viskozitāte palielinās laikā, bet arī atgriežas sākuma stāvoklī pēc bīdes pārtraukšanas [6, 51, 65].



1.8. att. Šķīdumu iedalījums atkarībā no to viskozitātes izmaiņām

Atkarībā no mālu minerālu veida un koncentrācijas, suspensijas var būt gan Nūtona, gan Neņūtona šķīdumi. Samazinoties mālu koncentrācijai suspensijā, tās vairāk tiecas uz Nūtona šķīdumiem. Lielākā daļa mālu minerālu (visi 2:1 mālu minerāli) veido pseudoplastiskas suspensijas. Turpretī ļoti koncentrētas kaolinīta - ūdens suspensijas (~ 70 masas procenti) uzrāda dilatanta šķīduma plūsmu [24, 60]. Lielākai daļai mālu minerālu suspensiju piemīt tiksotropija – spēja atjaunot struktūru pēc mehāniskas iedarbības [6, 51]. Neņūtona plūsma mālu suspensijām rodas veidojoties mālu minerālu 3D aglomerātu struktūrai [26].

1.1.4. Mālu un mālu minerālu krāsa

Mālu un mālu minerālu krāsas ir ļoti daudzveidīgas, ko pārsvarā nosaka dzelzs savienojumi (oksīdi, oksihidroksīdi un pirīts) un mazāk organiskie savienojumi. Visizplatītākie mālos sastopamie dzelzs oksīdi un oksihidroksīdi ir hematīts (α - Fe_2O_3), gētīts (α - $\text{FeO}(\text{OH})$), magnetīts (Fe_3O_4) un lepidokrokīts (γ - $\text{FeO}(\text{OH})$) [6, 66, 67]. Gētīts piešķir dzeltenīgu-brūnu krāsu, lepidokrokīts – oranžīgu, magnetīts – no brūnas līdz melnai un hematīts sarkanu [6, 68, 69]. Pelēka un zila krāsa norāda uz Fe (II) savienojumu klātbūtni [10]. Dzelzs pirīts (FeS_2) nelielos daudzumos piešķir māliem pelēcīgu nokrāsu, bet melna un tumši pelēka krāsa norāda uz lielu organiskā oglekļa koncentrāciju (organiskie savienojumi).

Balti māli dabā ir reti sastopami un šāda mālu krāsa norāda uz lielu kaolinīta daudzumu [69], jo tīrs kaolinīts ir baltā krāsā [2]. Augsnes un mālu krāsu noteikšanai izmanto Munsela krāsu skalu [70].

1.2. Mālu un mālu minerālu izmantošana kosmētikā un medicīnā

Jau kopš seniem laikiem māli tiek izmantoti brūču un dažādu kairinājumu dziedināšanai, ādas attīrīšanai un kā pretiekaisuma un antibakteriāls līdzeklis [37, 71]. Mūsdienās mālu minerāli tiek ļoti plaši izmantoti kā aktīvā sastāvdaļa vai piedevas dažādos kosmētiskos un medicīniskos produktos un skaistumkopšanas (SPA) procedūrās [72]. Ir veikti arī pētījumi par to izmantošanu zāļu piegādes sistēmās [73]. Kosmētiskajā rūpniecībā mālus izmanto ķermeņa masku, šampūnu, saules aizsarglīdzekļu, zobu pastu, krēmu, pulveru, losjonu, dezodorantu, lūpu krāsu un acu ēnu ražošanā [24, 25, 74].

Mālu minerālu izmantošana konkrētu funkciju veikšanai ir atkarīga no to struktūras, fizikālajām un ķīmiskajām īpašībām un tīrības (citi minerāli, smagie metāli, radioaktīvie elementi un organiskie savienojumi) [24, 25, 74-77]. Pārsvārā izmanto mālus, kas ir pēc iespējas mazāk apstrādāti nepieciešamās tīrības iegūšanai. Citos gadījumos mālus apstrādā arī ar dažādiem ķīmiskiem savienojumiem, lai uzlabotu vai mainītu to īpašības [24, 74].

Visbiežāk tiek izmantoti smektīti (montmorilonīts), bentonīts, kaolinīts un sintētiski iegūtais hektorīts, bet nedaudz retāk paligorskīts, sepiolīts un illīts [1, 24, 37, 38, 74, 78]. Kaut arī kaolinīta katjonu apmaiņas kapacitāte un sorbcijas īpašības ir līdzīgas illītam, tā plašā izmantošana ir saistīta ar to, ka augstas tīrības kaolinīta iegulas ir vairāk izplatītas un piemaisījumi ir mazāk un vieglāk atdalāmi nekā illīta māliem. Vēl viens svarīgs faktors ir krāsa – kaolinīts ir balts, bet illīts ļoti bieži ir brūns, kas ir atkarīgs pārsvārā no dzelzs savienojumu klātbūtnes [24, 74].

Nemot vērā mālu minerālu daļiņu niecīgos izmērus (skatīt 1.1. tabulu), rodas jautājums par to iekļūšanu un akumulēšanos ādā. Pētījumi liecina, ka daļiņas sākot ar izmēru 40 nm un mazākas difundē ādā un to spēja iekļūt ādā ir atkarīga no daļiņu formas – sfēriskas daļiņas daudz labāk difundē ādā nekā iegarenas, elipsoidālas daļiņas. Sfēriskās daļiņas tika konstatētas dziļi epidermā un dermā, bet elipsoidālas daļiņas tika konstatētas tikai ādas raga slānī (virspējā ādas kārtā - stratum corneum) un epidermas slānī [79]. Tā kā mālu minerālu daļiņu forma ir plāksņveida, to akumulēšanās ādā ir ļoti niecīga.

1.2.1. Aktīvā sastāvdaļa

Mālu minerālu kā aktīvās sastāvdaļas izmantošana kosmētiskos un medicīniskos preparātos balstās pārsvarā uz to sorbcijas īpašībām un lielo īpatnējo virsmu. Šo preparātu galvenā sastāvdaļa ir mālu minerāli un tos var izmantot iekšķīgi vai ārēji.

Iekšķīgi mālu minerālus izmanto pret kuņģa un zarnu trakta slimībām, zarnu gļotādas aizsardzībai, vēdera izejas uzlabošanai un kā uztura bagātinātāju [37, 80]. Tie adsorbē arī dažādus toksīnus, baktērijas un pat vīrusus. Tajā pašā laikā notiek arī enzīmu un citu nepieciešamu barības vielu sorbcija, līdz ar to mālu minerālu preparātus nav ieteicams lietot ilgstoši. Pārsvarā izmanto kaolinītu, paligorskītu un smektītus. Šie preparāti ir tablešu, suspensiju vai pulvera veidā [37, 38]. Viens no šāda veida preparātiem ir „Smecta”, kas satur gandrīz tīrus smektītu grupas mālu minerālus [81].

Ārēji lietojamie preparāti pārsvarā ir ķermeņa un sejas maskas un ziedes. Tās izmanto kā pretiekaisuma līdzekli dažādu ādas slimību, čūlu un augoņu ārstēšanas procesā un ādas attīrīšanā [37, 38, 82]. Mālu minerālus izmanto arī krēmos, pūderos un emulsijās kā pretsviedru līdzekli un lai noņemtu spīdumu uz sejas [38]. Mālus to sorbcijas un siltumietilpības īpašību dēļ ļoti plaši izmanto dažādās SPA procedūrās reimatisma, artrīta un kaulu un muskuļu traumu ārstēšanai [83], kā arī ādas veselības uzlabošanai. Tos sajauc ar ūdeni (geoterapija), nobriedina sālsūdenī vai minerālūdenī (peloterapija) vai sajauc ar parafīnu (paradubļi). Šādiem māliem ir mazākas tīrības prasības, līdz ar to tie var saturēt arī nelielus karbonātu, kvarca un laukšpata daudzumus. SPA procedūrās pārsvarā izmanto smektītus, kaolinītu, illītu un paligorskītu [37].

Mālu terapeitisko iedarbību mēdz iedalīt arī pēc to krāsas, kaut gan zinātniski pētījumi par šādu iedalījumu un attiecīgi iedarbību nav pieejami. Matike *et al.* apgalvo, ka dzeltenos mālus izmanto SPA procedūrās dažādu ādas bakteriālu infekciju ārstēšanai, sarkanos mālus izmanto ādas tīrīšanai, zilos mālus izmanto aknes profilaksei, zaļos mālus izmanto ādas taukainuma mazināšanai, bet melnos mālus – ādas barošanai [84]. Līdzīga informācija, bet daudz plašāk izklāstīta, ir atrodama uz kosmētisko sejas mālu masku iepakojumiem.

Daži pētījumi rāda, ka māliem piemīt antibakteriālas īpašības. Piemēram, ar sudraba un heksadeciltrimetilamonija joniem aizvietotiem smektītiem piemīt antibakteriālas īpašības pret baktēriju *Escherichia coli* [85, 86].

1.2.1.1. Sorbenti sejas maskās

Vairākos literatūras avotos minēts, ka mālu minerāli labi sorbē uz ādas esošos toksīnus un taukus (sebums), tādēļ mālus un mālu minerālus izmanto kā aktīvo sastāvdaļu sejas maskās [24, 37, 38], bet līdz šim tikai Downing *et al.* pētījums liecina, ka bentonīta māli (montmorilonīts) sorbē sebumu no sejas ādas [87]. Sebums ir tauku dziedzeru sekrēts, kas sastāv no vairākiem organiskiem savienojumiem [88-90]. Sebuma sastāvs, kas atrodas uz ādas virsmas, atšķiras no sebuma sastāva, kas tikko izdalīts no tauku dziedzeriem. Sebums, kas izdalās no tauku dziedzeriem, atšķiras ar to, ka tas nesatur taukskābes, taču attiecīgi satur vairāk triglicerīdu. Uz ādas esošās baktērijas hidrolizē šos triglicerīdus, veidojot brīvās taukskābes [91]. 1.3. tabulā redzams uz ādas esošā sebuma ķīmiskais sastāvs.

1.3. tabula

Cilvēka sebuma ķīmiskais sastāvs

Savienojums vai savienojumu grupa	Daudzums, masas%
Skvalēns	10-16
Vaska esteri	20-30
Triglicerīdi	30-50
Taukskābes	15-33
Holesterīns	1,5-3,8
Holesterīna esteri	1,5-6

Tā kā dažādos literatūras avotos sebuma sastāvs nedaudz atšķiras, var secināt, ka šo savienojumu attiecība un daudzums katram cilvēkam ir atšķirīgs. Paaugstināta sebuma izdalīšanās rada taukainu ādu (seboreja), kas tiek uzskatīts par vienu no galvenajiem aknes izraisošajiem faktoriem [90, 92]. Aknes attīstību veicina arī palielināta skvalēna koncentrācija [88]. Akne (latīniski *Acne vulgaris*) ir izplatīta ādas slimība, kura ietekmē aptuveni 70 – 80 % pusaudžu un jauniešu, taču šī ādas slimība skar arī cita vecuma pacientus. Sebuma sekrēcijas faktori vēl joprojām nav pilnībā noskaidroti, kā arī sebuma ietekme aknes attīstībā dažādos vecumos [92]. Ar akni slimojošie cilvēki ir līdz 59 % vairāk sebuma nekā veseliem. Vislielākā atšķirība ir skvalēna saturā – aknes gadījumā sebumā tas ir aptuveni 2,2 reizes palielināts [88]. Vēl viena palielināta sebuma sekrēcijas izraisīta ādas slimība ir seborejiskais dermatīts, ko galvenokārt izraisa palielināta oleīnskābes koncentrācija sebumā. Seborejiskais

dermatīts izpaužas kā ādas lobīšanās ap degunu, starp uzacīm un arī galvas matainajā daļā [93, 94].

Sejas maskas biezas suspensijas vai pastas veidā tiek uzklātas uz sejas ādas, lai to padarītu tīru un sausu ar mērķi uzlabot sejas ādas izskatu. Šiem līdzekļiem jābūt ar vienmērīgu sastāvu un krāsu, uzklātiem uz ādas tiem samērā ātri jānožūst, tiem jāpiemīt labām adhēzijas spējām, taču tiem ir jābūt viegli noņemamiem. Mālu/ūdens maskas uz sejas notur noteiktu laiku (~ 10 - 25 minūtes), ļaujot nožūt lielākajai daļai ūdens [24]. Kosmētiskās mālu maskas galvenokārt sastāv no illīta, montmorilonīta un kaolinīta [1, 24].

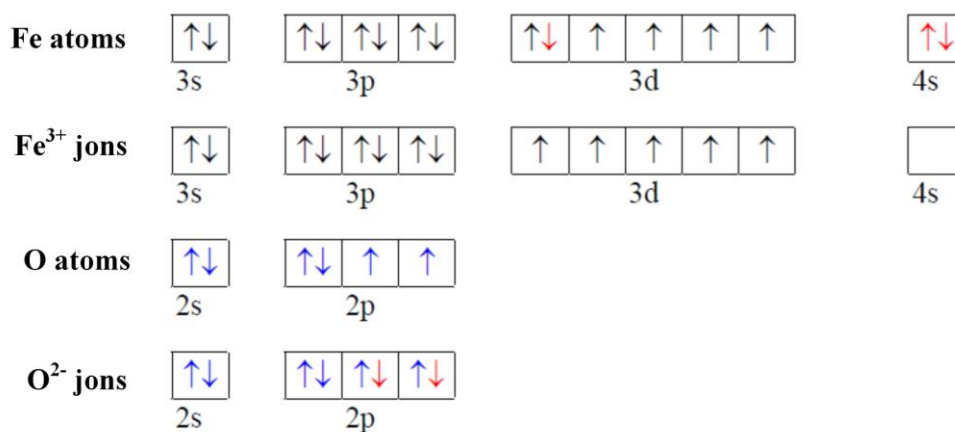
1.2.1.2. UV filtri saules aizsargkrēmos

UV starojuma aizsargkrēmos galvenokārt izmanto sintētiskus organisku un neorganiskus savienojumus. No neorganiskajiem savienojumiem kā UV-filtrus bieži izmanto titāna dioksīdu (TiO_2) un cinka oksīdu (ZnO). Šo savienojumu galvenais trūkums ir spēja izraisīt fotokatalītisko efektu, kas rada ādas bojājumus [95, 96]. TiO_2 absorbē aptuveni 70 % no krītošā UV starojuma [97]. Organiskie savienojumi darbojas kā ķīmiskie filtri un tiek iedalīti UVA (benzofenoni, antranilāti, dibenzoilmetāni, u.c.) un UVB (p-aminobenzoīnskābes atvasinājumi, salicilāti, kanēļskābes un kampara atvasinājumi, u.c.) filtros. Šo savienojumu galvenais trūkums ir fotonestabilitāte UV starojuma ietekmē, kā rezultātā organiskais savienojums sadalās produktos, kas vairs neaiztur UV starojumu un var izraisīt alerģisku reakciju. Šie savienojumi var arī iesūkties ādā, tādējādi izraisot karinājumu un alerģiskas reakcijas. Organiskos UV filtrus gandrīz vienmēr lieto kopā ar neorganiskajiem UV filtriem [98]. Pamatojoties uz iepriekšminētajiem izmantoto savienojumu trūkumiem, tiek pētītas iespējas ķīmiskos un fizikālos UV-filtrus aizvietot ar dabīgas izcelsmes vielām, kuras varētu funkcionēt kā UV-filtri. Viena no šādām iespējām ir izmantot mālus un mālu minerālus, kuri tiek pielietoti arī citos kosmētikas produktos. Mālu minerālus izmanto kā UV filtrus saules aizsargkrēmos [24, 99], piemēram, bentonīta mālus [100] un kaolinītu [101].

Mālu minerālu kā UV filtru izmantošana balstās uz to daļiņu slāņveida struktūru un lielo īpatnējo virsmu, kā rezultātā šīs daļiņas efektīvi noklāj noteiktu ādas zonu [95] un spēj adsorbēt un atstarot UV starojumu [24]. Dažāda tipa mālu minerāliem piemīt dažāda spēja aizturēt UV starojumu. Salīdzinot kaolinīta, montmorilonīta, illīta un jaukta-slāņa mālu minerālus, viszemākā UV aizsardzības spēja ir kaolinītam, taču visaugstākā UV aizsardzības spēja ir mālu minerāliem, kas satur galvenokārt illīta mālu minerālus [95, 97, 102]. Mālu minerālu UV caurlaidības spēju ietekmē mālu minerālu daļiņu parametri. Palielinot krēmam

pievienoto mālu daudzumu, UV caurlaidība samazinās, līdz ar to palielinās aizsardzība pret UV starojumu [95].

Mālu minerālu UV aizsardzības spēju ietekmē arī dzelzs saturs mālu minerālos, galvenokārt ārpus māla struktūras esošā hematīta Fe_2O_3 daudzums, kā arī mālu struktūrā esošais Fe^{3+} daudzums. Salīdzinot neapstrādātus un ar nātrija ditionītu apstrādātus mālu minerālus, neapstrādātos mālu minerālos ir augstāks dzelzs saturs un tie uzrāda zemāku UV caurlaidību. Teorētiski, UV starojuma adsorbcija hematītā, tāpat kā TiO_2 , pamatojas ar to veidojošo jonu elektronu konfigurāciju. Hematīta Fe_2O_3 struktūru veido Fe^{3+} un O^{2-} joni. Fe^{3+} elektronu konfigurācijā ir viena brīva orbitāle, kas teorētiski var absorbēt enerģiju un pāriet uz augstāku enerģijas līmeni (skatīt 1.9. attēlu). Šī absorbcija ir eksperimentāli ir pierādīta. Ir arī pierādīts, ka hematītam piemītniecīgs fotokatalītiskais efekts, salīdzinot ar TiO_2 [95]. Tā kā gētīta struktūru arī veido Fe^{3+} joni, arī gētīta klātbūtne mālos ietekmē UV starojuma caurlaidību.



1.9. att. Hematīta struktūrā esošo jonu elektronu konfigurācija [95]

1.2.2. Piedevas

Pamatojoties uz mālu minerālu reoloģiskām un daļiņu virsmas īpašībām, tos plaši izmanto kā biezinātājus, emulgatorus un stabilizatorus dažādos pusšķidros produktos – krēmos, pastās, losjonos un gēlos [24, 25].

1.2.2.1. Biezinātāji

Tā kā pusšķidrie kosmētiskie produkti ir paredzēti aplikācijai uz ādas, tiem ir jābūt viegli deformējamiem (kā šķidrai vielai) un miera stāvoklī jā saglabā piešķirtā forma (kā cietai vielai). Mālu minerālu pievienošana nodrošina šādas reoloģiskās īpašības [24, 25]. Piemēram,

viens no šādiem produktiem ir Optigel piedeva (satur hektorītu un montmorilonītu), kas uzlabo pusšķidro produktu reoloģiskās īpašības [103]. Mālu minerālus kopā ar organiskajiem savienojumiem izmanto kā biezinātājus lūpu krāsas ražošanā, kur tie palīdz radīt apjomu un padara tās izturīgākas pret temperatūras izmaiņām [104]. Visbiežāk kā biezinātāju izmanto augstas tīrības montmorilonītu. Tas tiek izmantots losjonos, krēmos, šķidrajos sejas tīrītājos, pretblaugznu šampūnos, ķermeņa pūderos, dezodorantos un citos produktos [105].

1.2.2.2. Stabilizatori un emulgatori

Kosmētiskie produkti ir arī suspensiju un emulsiju formā, kas ir termodinamiski nestabilas un attiecīgās fāzes laika gaitā atdalās viena no otras. Suspensiju stabilitātes uzlabošanai izmanto stabilizatorus, kuri aizkavē cieto daļiņu sedimentēšanos vai izraisa to flokulāciju, bet pēc to sedimentācijas ir viegli suspendējamās šķīdumā. Emulsijas stabilizē ar emulgatoriem, kuri aizkavē emulsijas sadalīšanos pa fāzēm un flokulāciju [24].

Kā cieto daļiņu stabilizatorus izmanto kaolinītu, bentonītu un paligorskītu gan tīrā veidā, gan kopā ar organiskiem stabilizatoriem [24]. Mālu minerālus kā emulgatorus labāk ir izmantot eļļa-ūdenī emulsijās, jo tie labāk uzbriest ūdenī, bet ne eļļā [106]. Galvenokārt izmanto bentonītu un paligorskītu [24]. Emulsiju stabilitāti var vairāk uzlabot, ja bez mālu minerāliem emulsijai pievieno arī virsmas aktīvas vielas [107, 106]. Ir veikti pētījumi arī par illīta un smektīta maisījuma ietekmi uz emulsiju olīveļļa-ūdenī, kur, pievienojot 10 masas procentus mālu minerālu, emulsija ir stabila līdz pat 1000 stundām [106].

1.3. Mālu apstrādes un attīrīšanas metodes

Mālu izmantošana ir atkarīga ne tikai no mālu minerālu veida, bet arī no citu minerālu un savienojumu klātbūtnes. Šie savienojumi ietekmē mālu fizikāli ķīmiskās īpašības, tīru mālu minerālu iegūšanas procesu un nosaka mālu krāsu [6, 108, 109]. Mālu apstrādē un attīrīšanā tiek izmantoti dažādi ķīmiski un fizikāli procesi. Attiecīgo metožu izmantošana ir atkarīga no mālu mineraloģiskā sastāva un to tālākas izmantošanas. Karbonātu, dzelzs un organisko savienojumu atdalīšanai pārsvarā tiek izmantotas ķīmiskās metodes. Kvarca un laukšpata daļiņas atdala ar fizikālām metodēm. Lai iegūtu pēc iespējas tīrākus mālu minerālus, attiecīgie piemaisījumi pārsvarā tiek atdalīti šādā secībā:

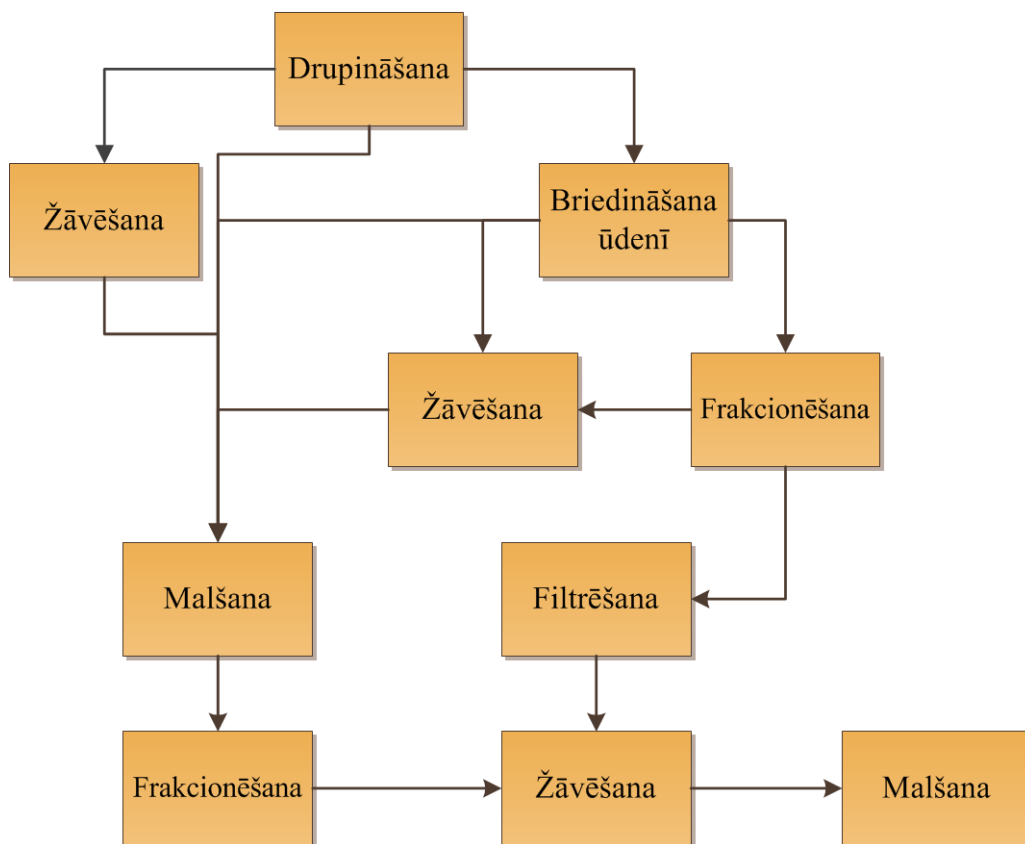
- 1) karbonāti;
- 2) dzelzs savienojumi;
- 3) organiskie savienojumi;
- 4) kvarcs un laukšpats;

5) šķīstošie sāļi [108].

Pilnībā attīrīt mālu minerālus no citiem minerāliem nav praktiski iespējams [108]. Ir gadījumi, ka nepieciešams iegūt noteiktu mālu minerālu un citu mālu minerālu klātbūtne nav vēlama. Piemēram, bentonīts, kas tiek bieži izmantots kosmētikā kā biezinātājs, dabā ir sastopams kopā ar mazāk uzbriestošiem minerāliem, illītu, kaolīnu, no kuriem ir jāatbrīvojas, pirms to var izmantot [74]. Mūsdienās alternatīva metode mālu attīrīšanai ir mālu minerālu sintezēšana, bet tas ir diezgan ekonomiski neizdevīgs process [37, 38, 74]. Kā izņēmums ir sintētiskais hektorīts (nosaukts par Laponite S) [37].

1.3.1. Fizikālas metodes

Rūpniecībā izmantoto mālu apstrāde un attīrīšana pamatā sastāv no drupināšanas, malšanas, frakcionēšanas, filtrēšanas un žāvēšanas (skatīt 1.10. attēlu). Šo procesu secība un atkārtotības reižu skaits ir atkarīgs no mālu veida un paredzētās izmantošanas [110].



1.10. att. Rūpniecībā biežāk izmantoto mālu apstrādes procesu shēma [3, 110]

Pirms drupināšanas, iegūtos mālus uzglabā angāros, lai tie nedaudz izžūtu. Vēlamais mālu mitrums pirms drupināšanas ir atkarīgs no to tālākās izmantošanas un mālos esošajiem mālu minerāliem, bet vidējais mitrums ir 15-20 % [110, 111]. Drupināšanai izmanto dažāda veida drupinātājus – rotora, konusa, žokļu, veltņu (gludie un ar zobiem) tipa un citus. Drupināšanas reizes un izmantotais drupinātāja veids ir atkarīgs no mālu tālākās izmantošanas un mālu veida. Ļoti smalku daļiņu iegūšanai izmanto bumbu un stieņu dzirnavas, kas bieži ir apvienotas ar gaisa separatoriem. Nepieciešamības gadījumā, pirms žāvēšanas mālu suspensijas tiek filtrētas izmantojot filtrspiedi, centrifūgu, cilindrisko vakuumfiltru un čaulīšu filtru. Mālu žāvēšanu veic cilindriskajās, suspendētā slāņa un izsmidzināšanas žāvētavās plašā temperatūru diapzonā (150-650 °C) vai izmantojot liofilizāciju.

Izmantojot frakcionēšanas metodes mālu minerāli tiek attīrīti no tādiem piemaisījumiem kā kvarcs un laukšpats. Iespējams veikt sausu un slapju mālu (suspensiju) frakcionēšanu. Sausās frakcionēšanas procesā izmanto ciklonus un sietus, bet slapjās - hidrociklonus, hidroseparatorus [110] un sedimentēšanu gravitācijas un centrālās spēka ietekmē (centrifugēšana). Gan slapjo, gan sauso frakcionēšanu var veikt izmantojot dažāda izmēra sietus. Sausās frakcionēšanas process ir vienkāršāks, bet iegūtā frakcija ir lielāka par 7 μm. Līdz ar to smalkāku daļiņu iegūšanai izmanto slapjo frakcionēšanu.

Lai sedimentācijas process būtu efektīvs, mālu suspensiju vai dispersiju pH vērtībai ir jābūt 7-8, jo pie zemākām pH vērtībām (~ 6,5) mālu minerāli veido aglomerātus un nogulsnešas. Ja māli satur karbonātus, metālu oksīdus un hidroksīdus, pirms sedimentēšanas procesa veikšanas ir ieteicams mālus attīrīt no šiem savienojumiem, jo tie veicina mālu minerālu aglomerēšanos [112, 113]. Mālu daļiņu stabilitātes uzlabošanai var veikt mālu minerālos apmaināmo katjonu aizvietošanu ar Na^+ un Li^+ joniem. Pārsvārā izmanto Na^+ jonus. Apmaināmo katjonu aizvietošanu ar Na^+ joniem pārsvārā veic ar 1 M NaCl šķīdumu. Māli tiek disperģēti šajā šķīdumā, kratīti vairākas stundas (līdz pat 24 stundām) un pēc tam skaloti [16, 17, 34, 108]. NaCl vietā izmanto arī NaNO_3 [114]. Tā kā kvarca un laukšpata daļiņu izmēri un blīvums ir līdzīgs mālu minerālu daļiņām, iegūtā mālu minerālu frakcija var saturēt abus šos minerālus [108].

Mālu attīrīšanas procesā var tikt izmantota arī magnētiskā separācija [66] un flokulācija [113, 115, 116].

1.3.2. Ķīmiskas metodes

Attīrīšanas procesā ķīmisko reakciju ietekmē mālu minerālu struktūra var tikt bojāta un izmainīta [108]. Mālu ķīmiskā apstrāde maina arī daļiņu izmēru sadalījumu [117], bet oksidēšanas un reducēšanas procesi var mainīt daļiņu virsmas lādiņu [108].

1.3.2.1. Karbonātu šķīdināšana

Viens no iemesliem karbonātu atdalīšanai no māliem ir to ietekme uz mālu minerālu stabilitāti. Ūdens vidē no kalcīta un dolomīta rodas kalcija un magnija joni, kas veicina mālu minerālu daļiņu aglomerāciju [26, 62, 108], līdz ar to tīru mālu minerālu izdalīšana ir apgrūtināta un neefektīva. Otrs iemesls ir karbonātu bāziskā daba. Lielākā daļa kosmētikā un medicīnā izmantojamo mālu ir vāji skābi, neitrāli vai ādas pH robežās (pH 5-5,5). Māli skābā vidē darbojas kā ādas aizsargmehānisms pret baktērijām, veidojot nelabvēlīgu vidi to vairošanās procesiem [84]. Piemēram, pētījumi rāda, ka optimālie apstākļi akni izraisošajām baktērijām *Propionibacterium acnes* (*P. acnes*), ir pH 6-6,5. Pie pH 5,5 šo baktēriju vairošanās daudzkārt samazinās [118].

Augsnē un mālos esošais kalcīts ir sīku kristālu veidā, kas pēc izmēriem var atbilst mālu minerāliem. Līdz ar to attīrīšanu nevar veikt izmantojot tikai fizikālās metodes [48, 119]. Pārsvārā karbonāti tiek šķīdināti ar atšķaidītām skābēm vai buferšķīdumiem pie pH > 4,5, jo stipras skābes var bojāt mālu minerālu struktūru [48, 108]. Visbiežāk izmanto nātrija acetāta buferšķīdumus ar pH 5-5,5 [48, 58, 114, 117, 120]. Var izmantot arī 2-vērtīgo katjonu un etildiamīntetra acetāta (EDTA) kompleksu. Tā kā EDTA adsorbējas uz mālu daļiņu sāniem, negatīvais daļiņu lādiņa blīvums palielinās. Tas ietekmē daļiņu stabilitāti suspensijās un suspensiju reoloģiskās īpašības [108].

1.3.2.2. Dzelzs savienojumu atdalīšana

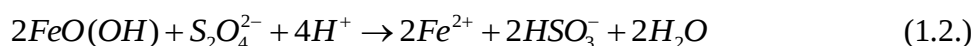
Dzelzs savienojumu daļiņas var būt adsorbējušās uz mālu minerālu daļiņu virsmas (kā pārklājums) vai kā atsevišķa piemaisījumu fāze [18, 66, 67, 121]. Tā kā dzelzi saturošu minerālu daļiņas ir pozitīvi lādētas, tās mijiedarbojas ar negatīvi lādētajām mālu minerālu daļiņām, ietekmējot mālu minerālu daļiņu lādiņu un sorbcijas īpašības [121, 122]. No dzelzs savienojumiem izdalījušies Fe (III) joni kavē mālu minerālu daļiņu disperģēšanu un var izraisīt to koagulāciju, kas attiecīgi mazina tīru mālu minerālu iegūšanas procesa efektivitāti [108]. Pētījumos noteikts, ka pēc dzelzs oksīda uzklāšanas uz illīta daļiņām to zeta potenciāls samazinās (kļūst mazāk negatīvs) un pie lielām dzelzs oksīda koncentrācijām ir pozitīvs, līdz

ar to samazinās daļiņu stabilitāte [122]. Turpretī pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas palielinās mālu minerālu CEC [120, 121].

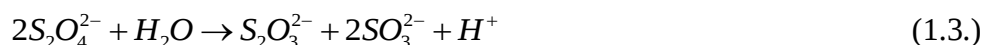
Rūpniecībā dzelzi saturošo minerālu daļiņas var atdalīt izmantojot ķīmiskus, fizikālus un fizikālķīmiskus procesus. Ekonomiski visefektīvāk ir izmantot ķīmiskus procesus, kuros izmanto dažādus neorganiskus savienojumus un organiskās skābes [31, 66, 123]. Augstu efektivitāti uzrāda arī dzelzs savienojumu šķīdināšana ar mikroorganismiem [66, 109, 124]. Pilnīga dzelzs savienojumu atdalīšana izmantojot ķīmiskus procesus var ietekmēt un mainīt mālu minerālu īpašības [66].

Dzelzs savienojumu šķīdināšana ar organiskām skābēm. No vairākām organiskām skābēm (etiķskābe, skudrskābe, askorbīnskābe, dzintarskābe, vīnskābe) [77], visefektīvākā dzelzs minerālu šķīdināšanā ir skābeņskābe [31, 64, 109, 114, 125]. Visefektīvāk šķīšanas process notiek pie pH vērtībām 2-3 [78, 109, 123]. Palielinot skābeņskābes koncentrāciju šķīšanas ātrums arī attiecīgi palielinās [64, 123, 125], bet tajā pašā laikā tiek sekmēta Fe (II) un Fe (III) oksalātu kompleksu veidošanās un izgulsnēšanās [109]. Arī temperatūras palielināšana līdz 80-90 °C uzlabo dzelzs minerālu šķīšanas efektivitāti [123-125]. Oksalāti sorbējas uz mālu daļiņu malām un maina lādiņa blīvumu. Ja mālu minerāli satur kalcija jonus, tad, izmantojot skābeņskābi, šķīdināšanas procesā veidojas kalcija oksalāts, kas darbojas kā kalcija jonu avots, kas var veicināt mālu daļiņu aglomerēšanos [108]. Otra skābe, kas veido stabilus kompleksus ar dzelzi ir citronskābe, bet tai ir zemāka efektivitāte un šķīdināšanas ātrums nekā skābeņskābei [31, 109, 125]. Salīdzinot šķīšanas ātrumu starp dzelzs minerāliem, hematīts šķīst lēnāk nekā gēīts, lepidokrokīts, magnetīts un citi minerāli [78]. Hematīta šķīšana citronskābē visefektīvāk noris pie pH 4-5, bet skābeņskābei zem pH 2 [126].

Dzelzs savienojumu atdalīšana ar reducējošiem savienojumiem. Dzelzs minerālu reducēšanai var izmantot hidrazīnu, ūdeņradi, sērūdeņradi [67], sērskābi, sālsskābi [31, 66, 123] un nātrija ditionītu [31, 58, 67, 108, 120, 121, 127]. Visi minētie savienojumi reducē Fe (III) līdz Fe (II). Dzelzs savienojumu atdalīšanas procesā biežāk izmanto nātrija ditionītu Na₂S₂O₄. Gētīta šķīdināšana un Fe (III) reducēšana ar ditionītu noris pēc 1.2. reakcijas vienādojuma:



Blakus reducēšanās reakcijai ditionīts var arī disproporcionēties par tiosulfātu un sulfītu, ka redzams 1.3. reakcijas vienādojumā:



Tālāk tiosulfāts disproporcionējas pēc 1.4. reakcijas vienādojuma:



Reducēšanas procesā radušais Fe (II) reaģē ar H₂S un veido melnas FeS nogulsnes [67]. Disproporcionēšanās palielinās samazinot pH vērtību un palielinot reakcijas vides temperatūru, kas attiecīgi uzlabo arī reducēšanās procesa efektivitāti [29]. Lai kontrolētu ditionīta disproporcionēšanos un novērstu FeS nogulšņu rašanos, izmanto buferšķīdumus un kompleksveidotājus. Optimālais vides pH ir 7,3. Buferēta sistēma arī nodrošina reducēšanas reakciju pirms disproporcionēšanās. Ir vairākas metodes mālu attīrīšanai no dzelzs minerāliem ar ditionītu, kuras atšķiras ar pielietotajiem buferšķīdumiem, šķīduma pH un kompleksveidotājiem [67, 121, 127]. Visbiežāk izmantotā sistēma ir nātrija ditionīts-citrāts-hidrogēnkarbonāts (DCH), kur citrāti veido stabilus Fe (II) kompleksus [108, 121]. Process tiek veikts 75-80 °C temperatūrā 15-30 minūtes. Par veiksmīgu procesa norisi liecina suspensijas krāsas maiņa no brūnas uz zilu. Ja suspensijas krāsa nemainās, nepieciešams pievienot papildus nātrija ditionītu. Pēc reakcijas beigām suspensijas tiek skalotas ar 1 M NaCl šķīdumu, jo skalojot ar destilētu ūdeni mālu minerāli ļoti labi suspendē, tādējādi apgrūtinot radušos produktu izskalošanu [58, 108]. Tomēr arī ar šo metodi nevar pilnībā izšķīdināt visus dzelzs minerālus. Izmantojot tikai skābeņskābi, dzelzs tiek izskalots labāk. Efektīvāka metode par DCH ir ditionīts-oksalāts-karbonāts sistēma. Pirms šīs metodes izmantošanas ir ieteicams veikt mālu minerālu pārvēršanu K⁺ vai Na⁺ formā, skalojot tos ar piesātinātu KCl un NaCl šķīdumu. Tas ir ieteicams, jo Ca²⁺ un līdzīgu jonu klātbūtne var izraisīt nešķīstošu oksalātu, ditionātu un sulfātu izgulsnēšanos. Suspensijas tiek mazgātas ar 1 M NaCl vai KCl, lai novērstu mālu minerālu disperģēšanos. Ditionīts un oksalāts pilnībā izšķīdina hematītu un gētītu [121].

Dzelzs savienojumu šķīdināšana ar mikroorganismiem. Bioloģiskajai dzelzs savienojumu šķīdināšanai no mālu minerāliem var izmantot sēnīti *Aspergillus niger* un baktērijas *Bacillus* un *Shewanella* [66, 124, 128, 129]. Baktēriju metabolisma rezultātā rodas dažādas organiskās skābes, piemēram, citronskābe, skābeņskābe, glikonskābe un aminoskābes, kas nodrošina dzelzs savienojumu šķīšanu [66, 130-131]. Bioloģisko attīrīšanas metodi iespējams izmantot divos veidos – izmantojot kultivētās un nekultivētās baktērijas. Nekultivēto baktēriju gadījumā baktēriju augšana un dzelzs šķīdināšana notiek vienlaicīgi vienā traukā. Kultivēto baktēriju gadījumā baktērijas tiek iepriekš audzētas barotnē, kas nodrošina optimālos apstākļus baktēriju metabolismam, kas nepieciešams šķīdināšanas procesam [129, 131]. Gan kultivēto, gan nekultivēto baktēriju izmantošana ir pietiekoši efektīva dzelzs savienojumu atdalīšanai no mālu minerāliem [129].

1.3.2.3. Organisko savienojumu oksidēšana

Organisko savienojumu klātbūtne ietekmē mālu minerālu dispersiju stabilitāti (veicina aglomerēšanos), kā arī mehāniskās un reoloģiskās īpašības [108]. Tajā pašā laikā organisko savienojumu klātbūtne augsnē un mālos nodrošina augstu CEC, jo šiem savienojumiem ir 4 līdz 50 reizes lielāks CEC nekā māliem [2, 132], kā arī konkrēti humīnskābes un to sāļu adsorbcija uz mālu minerālu daļiņām palielina kopējo negatīvo lādiņu un suspensiju stabilitāti [133-135].

Organisko savienojumu oksidēšanu var veikt ar ūdeņraža peroksīdu H_2O_2 , nātrija hipohlorītu $NaClO$, bromūdeni un peroksidisulfātu $Na_2S_2O_8$, kur kā bufersistēmas izmanto $NaHCO_3$, nātrija tetraborātu $Na_2B_4O_7$ vai nātrija hidrogēhfosfātu $NaHPO_4$ šķīdumus [108]. Visbiežāk izmanto H_2O_2 [17, 58], bet rezultātā visi savienojumi netiek oksidēti līdz CO_2 un var veidoties savienojumi ar mazu molmasu, piemēram, oksalāti (skābeņskābes sāļi). Tā kā daļa no šiem oksalātiem adsorbējas uz mālu minerālu daļiņām, veidojot kompleksus ar struktūrā esošajiem Al^{3+} joniem, visi oksalāti netiek izskaloti. Par H_2O_2 efektīvāks oksidētājs ir nātrija hipohlorīts, bromūdens un peroksidisulfāts. Oksidējot ar nātrija peroksidisulfātu (apmēram 40 g $Na_2S_2O_8$ uz 1 g parauga) un izmantojot $NaHCO_3$ kā buferi, reakcija tiek veikta 80 °C temperatūrā. Process nerada strukturālus bojājumus mālu minerāliem [108]. Pēc organisko savienojumu oksidēšanas būtiski samazinās mālu minerālu daļiņu izmēri [117].

1.3.2.4. Šķīstošo sāļu atdalīšana

Mālu dispersijas, kas iegūtas izmantojot dažādas ķīmiskās apstrādes metodes, satur lielu daudzumu dažādu sāļu, pārsvarā $NaCl$. Liekais sāls tiek atdalīts skalojot ar lielu ūdens daudzumu. Atkārtota skalošana ar ūdeni veicina mālu daļiņu deaglomerāciju, kas apgrūtina to izdalīšanu no dispersijas vides. Cieto daļiņu atdalīšana, izmantojot filtrēšanu, ir nepraktiska, jo veidojas plāna, bet gandrīz necaurīdīga daļiņu nogulšņu kārtiņa. Izmantojot centrifugēšanas metodi, ir nepieciešams liels apgriezienu skaits un ilgs laiks. Praktiski liekais sāls pārsvarā tiek atdalīts ar dialīzi. Šis process prasa vairākas dienas. Pilnīga Na^+ un Cl^- atdalīšana var izraisīt mālu virsmas koagulāciju [108].

1.4. Latvijas mālu vispārīgs raksturojums un to izmantošana

Latvijā māli ir plaši izplatīts derīgais izrakteņis. To daudzums ir viens no lielākajiem Ziemeļeiropā. Ir apzināti vairāk kā 40 dažādi mālu veidi pēc to mineraloģiskā un ķīmiskā sastāva, fizikālajām un tehnoloģiskajām īpašībām. Pirms apmēram 30 gadiem tika veikti

detalizēti mālu pētījumi, kas galvenokārt bija paredzēti ķieģeļu un keramikas, drenu cauruļu un keramzīta ražošanai [136]. Arī mūsdienās Latvijas māli galvenokārt tiek izmantoti tradicionālo būvmateriālu un keramikas ražošanā [5, 137], bet jau vairākus gadus aktīvi un ar labiem panākumiem tiek veikti pētījumi par mālu saturošu keramikas granulu iegūšanu un izmantošanu dažādās vides tehnoloģijās – ūdens, augsnes un gaisa piesārņojuma attīrīšanai [138], kā sorbents dzīvnieku mītnēs vai augsnes uzlabotājs mitruma vai minerālo piedevu regulēšanai [139], ūdens attīrīšanai no eļļām un smagajiem metāliem [140], kā arī videi draudzīgi un efektīvi mājdzīvnieku pakaiši [141]. 2012. gadā tika veikts tirgus apskats par mālu saturošu produktu klāstu Latvijā. Rezultātā tika konstatēts, ka no 125 izpētītiem produktiem tikai 3 % ir ražoti Latvijā, neskatoties uz to, ka māli Latvijā ir ļoti izplatīti un viegli pieejams derīgais izrakteņš [1].

Visizplatītākie ir kvartāra un devona perioda māli. Latvijas kvartāra māli ir tipiski illītu māli ar augstu kušņu un krāsojošo oksīdu saturu, kā arī ar samērā zemām adsorbcijas spējām. Kopumā kvartāra mālu māla frakcijā dominē illīts (75-80 %), kaolinīts (~ 20 %) un hlorīts (5-10 %) un samērā lielā daudzumā ir arī karbonātu minerāli, bet šīs attiecības ir atkarīgas no iegulas un urbuma dziļuma. Nelielos daudzumos ir sastopami arī vermikulīts un montmorilonīts. Aleirītiskajā frakcijā apmēram puse ir karbonātu (kalcīts un dolomīts), bet otru pusi sastāda kvarcs, laukšpati un vizlas. Samērā daudz ir arī krāsojošie dzelzs (6-7 %) un titāna (0,7 %) oksīdi. Lielākā daļa šo oksīdu ietilpst mālu struktūrā, līdz ar to kvartāra māli ir mazāk košas un pārsvarā pelēcīgi brūnās krāsās. Kvartāra mālu iegulas aizņem vairāk nekā pusi Latvijas teritorijas. Tie ir Lubānas-Nīcgales, Ventas-USmas, Apriķu un citos baseinos. Vistieknākās mālu iegulas ir Ziemeļkurzemē (Ugāles, Priežkalnu un Prometeja atradnes) un Apriķu baseinā (Laža, Adze un Apriķi). Kvartāra māli tiek izmantoti būvkeramikas izstrādājumu un cementa ražošanai. Latvijā māli rūpnieciskos apjomos tiek iegūti 4-5 atradnēs, un tie tiek izmantoti cementa un ķieģeļu ražošanā [5].

Devona perioda māli atrodas tieši zem kvartāra nogulumiem, redzami arī daudzos atsegumos, galvenokārt Latvijas ziemeļu un ziemeļrietumu daļā - Gaujas, Salacas, Svētupes, Vitrupes, Amatas, Abavas, Rojas u.c. upju krastos, Rīgas līča austrumu krastā pie Tūjas un Zilo kalnu kraujās [5, 142]. Māla frakcijas sastāvā dominē illīts (80-85 %), pastāvīgi nelielā daudzumā ir arī kaolinīts (5-15 %) un hlorīts (5-10 %). Aleirītiskā un smilts frakcijas satur kvarcu, laukšpatu, vizlas un karbonātus. Arī šajos mālos ir dzelzs oksīdi, kas atrodas mālu minerālu struktūrā, bet nedaudz mazāk nekā kvartāra mālos [5]. Devona māli tiek izmantoti

augstvērtīgas būvkeramikas ražošanai, piemēram, apdares ķieģeļiem, kanalizācijas caurulēm, grīdas un sienas flīzēm, kā arī būvkeramikas šihtas uzlabošanai [143].

Triasa perioda mālu ir mazāk un nelielā biezumā atsedzas Ventas pieteku Vadakstes, Zaņas, Loša un Skuteles krastos. Galvenie triasa nogulumu izplatības rajoni ir pie Rucavas, uz dienvidiem no Pampāļiem, Zaņas lejtecē, ap Nīgrandi, un Griezi, kā arī Jaunaucēs-Rubas-Vadakstes apkārtnē [5, 142]. Triasa māli ļoti atšķiras no citiem Latvijā sastopamajiem māliem, jo tie galvenokārt sastāv no montomorilonīta (vairāk par 70 %), illīta 10-15 % un dažiem procentiem kaolinīta un hlorīta [5]. Šie māli tiek izmantoti cementa rūpniecībā. Tiem piemīt liela adsorbcijas spēja, tāpēc tos var izmantot rūpniecisko notekūdeņu attīrīšanā, kā arī kā izejvielu sorbentiem augu eļļu dzidrināšanai. Šie māli tiek arī vērtēti kā izejviela ķieģeļu ražošanā [143].

Juras perioda mālu krājumi ir salīdzinoši nelieli un to ieguve ir sarežģīta. Šie māli ir plašāk sastopami Lietuvā, tāpat kā triasa māli [5].

LITERATŪRAS APSKATA KOPSAVILKUMS

Mālus un mālu minerālus plaši izmanto dažādos kosmētiskos produktos, ārstnieciskās un SPA procedūrās. Mālu minerālu izmantošana kosmētikā galvenokārt balstās uz to reoloģiskajām īpašībām un spēju adsorbēt organiskus savienojumus. Šīs īpašības mālu minerāliem nodrošina daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, plāksņveida daļiņu forma un liela īpatnējā virsma. Visbiežāk tiek izmantoti smektīti (montmorilonīts), bentonīts, kaolinīts un sintētiski iegūtais hektorīts, bet nedaudz retāk paligorskīts, sepiolīts un Latvijā izplatītākais mālu minerāls – illīts. Mālus un mālu minerālus izmanto gan kā aktīvo sastāvdaļu – sorbentus un UV filtrus, gan kā piedevas – suspensiju biezīnātājus un suspensiju un emulsiju stabilizatorus.

- *Sorbenti sejas maskās.* Mālu aplikāciju uz sejas izmanto dažādu ādas slimību ārstēšanā un ādas attīrīšanā no toksīniem un liekā sebuma. Sebums ir tauku dziedzeru sekrēts, kas sastāv no vairākiem organiskiem savienojumiem. Pētījumi rāda, ka palielināts oleīnskābes daudzums sebumā izraisa ādas iekaisumu seborejisko dermatītu, bet ar akni slimojošiem cilvēkiem ir palielināts skvalēna daudzums sebumā. Līdz šim literatūrā nav zinātnisku pētījumu par mālu mineraloģiskā sastāva ietekmi uz cilvēka sebumā esošu organisku savienojumu sorbciju. Kosmētiskās mālu maskas galvenokārt sastāv no illīta, montmorilonīta un kaolinīta.
- *UV filtri saules aizsargkrēmos.* Mālu minerālus var izmantot kā alternatīvu sintētiskajiem un organiskajiem UV filtiem, kas var izraisīt fotokatalītisku efektu un radīt ādas bojājumus, kā arī iesūkties ādā un izraisīt alerģisku reakciju. Ir izpētīts, ka Fe (III) savienojumu klātbūtne uzlabo mālu minerālu UV starojuma aizsardzību. Pašlaik komerciālos saules aizsargkrēmos izmanto bentonīta mālus un kaolinītu, bet pētījumi rāda, ka arī illītu saturošiem māliem ir potenciāls tikt izmantotiem kā UV filtri.
- *Biezīnātāji.* Mālu un mālu minerālu pievienošana ūdenim vai citiem polāriem šķīdumiem un suspensijām uzlabo to konsistenci un viskozitāti, kas ir svarīgi dažādu krēmu, pastu, gēlu un masku aplikācijai uz ādas. Pārsvārā izmanto augstas tīrības montmorilonītu, pamatojoties uz tā lielo uzbriešanas spēju. Tā kā Latvijā izplatītākais mālu minerāls ir illīts, ir svarīgi novērtēt to izmantošanas iespējas kosmētikā kā biezīnātāju.

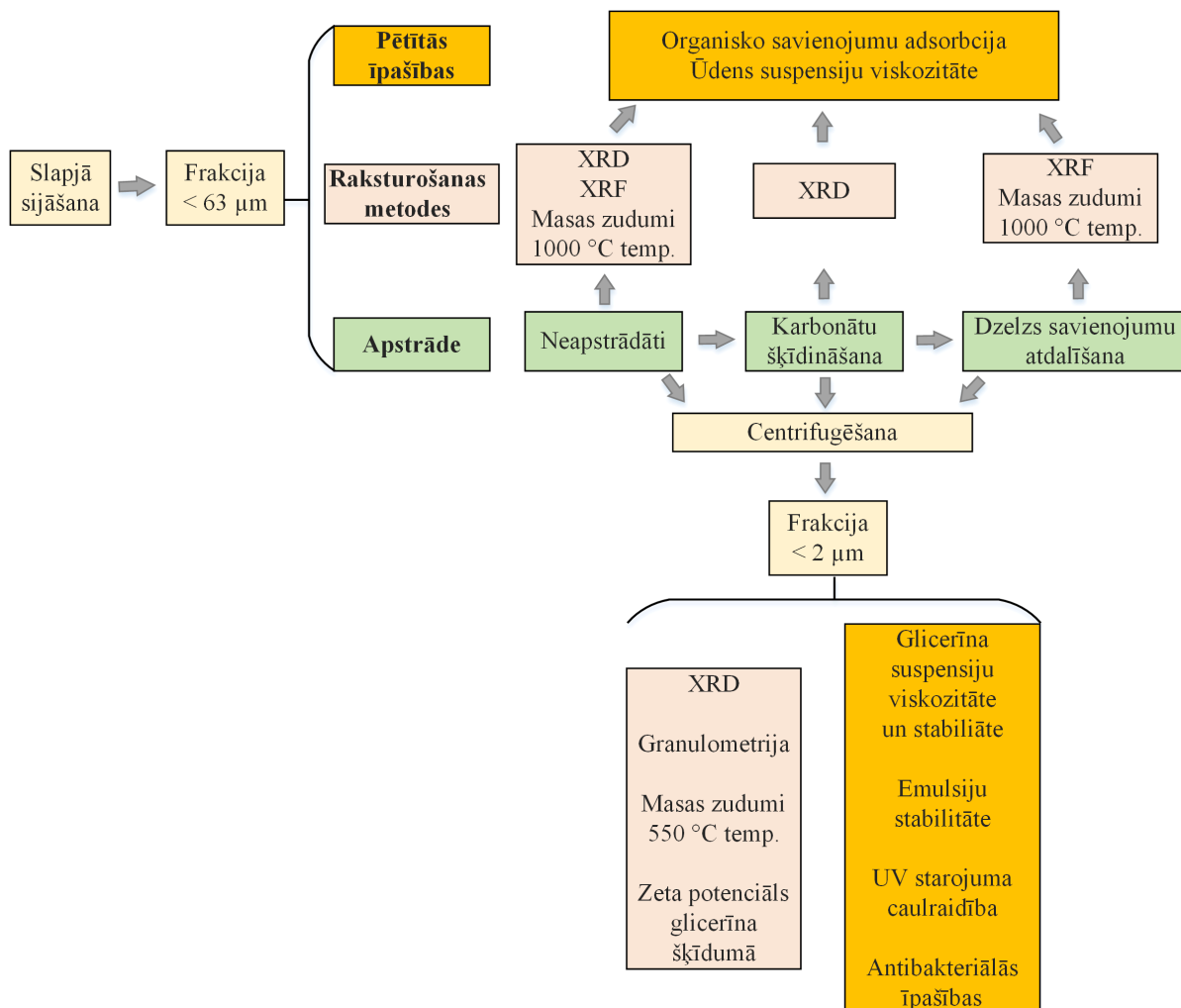
- *Suspensiju un emulsiju stabilizatori.* Mālu minerālu pievienošana suspensijām un emulsijām uzlabo to stabilitāti – suspensijās aizkavē cieto daļiņu sedimentēšanos un atvieglo to atkārtotu suspendēšanu šķīdumā, bet emulsijās aizkavē sadalīšanos pa fāzēm un nodrošina homogenitāti. Mālu minerālus kā emulgatorus efektīvāk ir izmantot eļļa-ūdenī emulsijās. Kā stabilizatorus izmanto kaolinītu, bentonītu un paligorskītu, bet pētījumi liecina, ka arī illītu saturoši mālu minerāli spēj stabilizēt emulsijas eļļa-ūdenī.

Mālu izmantošana kosmētikā noteiktu funkciju veikšanai ir atkarīga ne tikai no mālu minerālu veida, bet arī no citu minerālu un savienojumu klātbūtnes. Bez mālu minerāliem māli visbiežāk satur kvarcu, laukšpatu, karbonātus (kalcītu un dolomītu), dzelzs savienojumus (hematītu, gētītu, magnetīts, u.c.) un organiskos savienojumus – humusvielas. Šo savienojumu klātbūtne ietekmē mālu fizikāli ķīmiskās īpašības. Karbonātu, dzelzs un organisko savienojumu klātbūtne galvenokārt ietekmē mālu minerālu daļiņu stabilitāti – tie var veicināt mālu minerālu daļiņu aglomerēšanos, tādējādi samazinot tīru mālu minerālu iegūšanas efektivitāti. Karbonātu klātbūtne rada arī bāzisku vidi, kas var samazināt mālu un mālu minerālu suspensiju viskozitāti. Literatūrā ir veikti vairāki pētījumi par dzelzs un organisko savienojumu atdalīšanas un pievienošanas ietekmi uz mālu minerālu daļiņu savstarpējo mijiedarbību – stabilitāti un viskozitāti. Balstoties uz pētījumiem var secināt, ka pozitīvi lādēto dzelzs savienojumu daļiņu atdalīšana samazina suspensiju viskozitāti, jo palielinās mālu minerālu daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, tādējādi uzlabojot daļiņu stabilitāti un palielinot sorbcijas spēju. Līdz ar to būtu svarīgi novērtēt dzelzs savienojumu atdalīšanas ietekmi uz mālu izmantošanu kosmētikā noteiktu funkciju veikšanai. Arī organisko savienojumu atdalīšana samazina suspensiju viskozitāti, bet tajā pašā laikā samazinās arī mālu sorbcijas īpašības un kopējais negatīvais lādiņš, līdz ar to nav vēlams veikt organisko savienojumu oksidēšanu. Mālu attīrīšanu no kvarca un laukšpata apvieno ar mālu frakcijas iegūšanu izmantojot centrifugēšanu.

Mālu krājumi Latvijā ir vieni no lielākajiem Ziemeļeiropā un tos galvenokārt izmanto būvmateriālu un keramikas ražošanā. Pēdējos gados veiktie pētījumi par Latvijas mālu izmantošanas iespēju paplašināšanu un inovatīvu produktu izveidi pamatā ir par jaunu un uzlabotu keramisko materiālu izmantošanu vides tehnoloģijās. Līdz ar to disertācijas ietvaros veiktie pētījumi paver iespējas novērtēt Latvijas mālu izmantošanu kosmētiskajos produktos kā sorbentus, biezinātājus, UV starojuma filtrus un emulgatorus.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

Promocijas darbs izstrādāts balstoties uz shēmu, kas parādīta 2.1. attēlā.



2.1. att. Promocijas darba izstrādes shēma

2.1. Izmantotie materiāli un aprīkojums

Darbā izmantoti māli no 4 vietām Latvijā (skatīt 2.2. attēlu). Lažas (1,3-1,6 m) un Prometeja (2,4-2,6 m) māli ir no kvartāra perioda iegulām, Pavāri (1,5-1,8 m) no devona perioda iegulas, bet Iecavas māli ir no dolomīta karjera „DGS” Iecavā, kur māls paliek pāri dolomīta attīrīšanas procesā.



2.2. att. Pētīto mālu atrašanās vietas Latvijā

Mālu paraugu izvēle balstās uz viegli pieejamiem māliem, ar dažādu un Latvijā izplatītu mineraloģisko sastāvu un atšķirīgu krāsu. Kvartāra māla iegulas ir sastopamas praktiski visos rajonos un nelielās segkārtas dēļ ir viegli izmantojamas. Laža atrodas Apriķu baseinā, kur ir kvartāra mālu iegulas. Arī māli no Prometeja iegulas, kas atrodas Dundagas novadā, pieder pie kvartāra mālu atradnēm. Balstoties uz literatūras datiem, Lažas un Prometejs iegulās ir vērtīgi, trekni un mēreni karbonātiski māli. Māli no Iecavas dolomīta atradnēm ir pelēcīgā krāsā (atšķirībā no brūnajiem Lažas un Prometeja māliem) un tie nav speciāli jārok, jo ir kā blakusprodukts dolomīta attīrīšanas procesā. Pavāru māli ir gaiši bēšā krāsā un pēc literatūras datiem nesatur karbonātus [5].

Darba veikšanai izmantotie reaģenti un materiāli:

- sālsskābe (Sigma Aldrich, koncentrācija 35-37%);
- citronskābes monohidrāts (Sigma Aldrich, tīrība 99,7-100%);
- nātrija hlorīds (Sigma Aldrich, analītiski tīrs);
- nātrija ditionīts (Sigma Aldrich, tīrība $\geq 95\%$);
- glicerīns (Latvijas Ķīmija, koncentrācija 96-97%);
- nātrija citrāts (Sigma Aldrich, tīrība 97-98%);
- nātrija hidroģēnkarbonāts (Sigma Aldrich, 98%);
- oleīnskābe (Sigma Aldrich, $\geq 93\%$);
- skvalēns (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$);
- skvalāns (Calendula, $\geq 98\%$);

- saflora eļļa (Calendula, rafinēta);
- kosmētiskie māli (Dr. Kuzņecova un DCN zilie māli);
- UV starojuma aizsargkrēmi (Biosolis Sun milk SPF 15, 30 un 50).

Darba veikšanai izmantotas šādas iekārtas:

- analītiskie svāri Kern 770-14 (Kern&Sohn GmbH) izmantoti paraugu, reaģentu un šķīdumu masas noteikšanai;
- sījāšanas sieti ar acu izmēriem 250 un 63 μm izmantoti mālu paraugu frakcijas ar daļiņu izmēriem $< 63 \mu\text{m}$ iegūšanai;
- pH metrs HANNA HI 8424 izmantots mālu suspensiju pH noteikšanai;
- centrifūga CompactStar CS 4 (VWR) izmantota mālu paraugu daļiņu atdalīšanai no suspensijas vides skalošanas procesā;
- centrifūga LMC-3000 (Biosan) izmantota mālu paraugu daļiņu atdalīšanai no suspensijas vides skalošanas procesā un mālu frakcijas $< 2 \mu\text{m}$ iegūšanai;
- mehāniskais maisītājs (Biosan) izmantots mālu/ūdens suspensiju homogenizēšanai karbonātu un dzelzs savienojumu atdalīšanas procesā;
- orbitālais kratītājs Multi-Shaker PSU 20 (Biosan) izmantots mālu/ūdens suspensiju homogenizēšanai priekš daļiņu sadalījuma noteikšanas un stabilitātes pētījumos sistēmā eļļa-ūdenī;
- lāzerdifrakcijas granulometrs Analysette 22 NanoTec (Fritsch GmbH) izmantots neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu daļiņu izmēru sadalījuma noteikšanai;
- rentgenstaru difraktometrs X'PertPro (Panalytical) izmantots mālu paraugu mineraloģiskā sastāva noteikšanai pirms un pēc apstrādes;
- rentgenfluorescences spektrometrs Pioneer S4 (Bruker) izmantots mālu paraugu ķīmiskā sastāva noteikšanai pirms apstrādes un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas;
- UV-VIS spektrofotometrs Evolution 300 (Thermo scientific) izmantots organisku savienojumu adsorbcijas un UV starojuma caurlaidības noteikšanai mālu suspensijās un pastās;
- reometrs RheolabQC (Anton Paar) izmantots mālu ūdens un glicerīna suspensiju viskozitātes noteikšanai;
- krāsns LHT 08/17 izmantota paraugu karsēšanai;
- žāvējamais skapis MEMMERT izmantots mālu ūdens suspensiju ietvaicēšanai un paraugu žāvēšanai;

- zeta potenciāls noteikts ar iekārtu Zetasizer Nano SZ90 (Malvern);
- konduktometrs HANNA DIST 3 izmantots elektriskās vadītspējas noteikšanai centrifugātos suspensiju skalošanas procesā;
- homogenizators IKA T18 Ultra Turrax izmantots suspensiju homogenizēšanai;
- autoklāvs Tuttnauer ELARA11 paraugu sterilizēšanai pirms antibakteriālo īpašību noteikšanas.

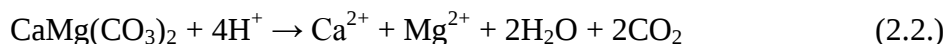
2.2. Mālu apstrādes un attīrīšanas metodes

2.2.1. Slapjā sijāšana

Izmantojot slapjo sijāšanu, visiem mālu paraugiem iegūst frakciju zem 63 μm. Pirms sijāšanas mālus sadrupina, izņem lielas karbonātu konkrēcijas un akmeņus un notur destilētā ūdenī vienu mēnesi. Sijāšanu veic caur 2 sietiem ar acu izmēriem 250 un 63 μm. Pēc fracionēšanas mālus žāvē žāvējamajā skapī 105 °C temperatūrā.

2.2.2. Karbonātu šķīdināšana

Karbonātu šķīdināšanai izmanto 1 M citronskābes un sālsskābes šķīdumus. Pirms šķīdināšanas, aprēķina teorētiski nepieciešamo skābes daudzumu. Aprēķinus veic balstoties uz 2.1. un 2.2. reakcijas vienādojumiem. Citronskābe ir trīsvērtīga skābe un disociācijas pakāpe ir atkarīga no šķīduma pH vērtībām. Citronskābes pKa vērtības 25 °C temperatūrā ir pKa₁ = 3,13; pKa₂ = 4,76 un pKa₃ = 6,4. Tā kā karbonātu šķīdināšanas procesā suspensijas pH vērtību uztur mazāku par 6, pieņem, ka reakcijā piedalās trīs H⁺ joni no vienas molekulas. Nepieciešamība pēc pH mazāka par 6 ir saistīta arī ar izvairīšanos no kalcija citrāta (pārsvarā trikalcija citrāta) izgulsnēšanās [144].



50 g pietā saberztiem māliem pievieno 200 ml destilēta ūdens un homogenizē 1 stundu uz magnētiskā maisītāja. Skābes šķīdumu pievieno pakāpeniski, kontrolējot, lai pH vērtība nebūtu zemāka par 4,5, tādā veidā izvairoties no mālu daļiņu struktūras bojājumiem [108]. Karbonātu šķīdināšanas procesā ar citronskābi mālu suspensijas viskozitāte palielinās, līdz ar to ir nepieciešams mālu suspensiju atšķaidīt ar ūdeni vai palielināt maisīšanas ātrumu. Skābes pievienošanu pārtauc brīdī, kad suspensijas pH vērtība ir apmēram 5 un nemainīga vai

mainās ļoti minimāli aptuveni 24 stundu laikā. Pēc tam mālu suspensiju centrifugē 10 minūtes ar 3000 apgr./min un centrifugātu dekantē. Mālu nogulsnes skalo vairākas reizes ar apmēram 300 ml destilēta ūdens, lai atbrīvotos no liekās skābes, Ca^{2+} , Mg^{2+} un attiecīgās skābes joniem. Jonu klātbūtni centrifugātos nosaka mērot elektrovadītspēju. Skalošanu pārtrauc, kad elektrovadītspēja ir mazāka par 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Skalošanai nepieciešamais laiks ir atkarīgs no mālu parauga un izmantotās skābes. Skalošanas process sastāv no ūdens pievienošanas mālu nogulsnēm, 1 stundas maisīšanas un centrifugēšanas. Pēc pirmās un otrās skalošanas mālu daļiņas no suspensijas atdala centrifugējot 20-40 minūtes ar 3000 apgr./min. Pēc trešās skalošanas suspensiju centrifugē ar ātrumu 6500 apgr./min 30 līdz 45 minūtes. Palielinoties šķīduma pH vērtībai un samazinoties EV, palielinās arī daļiņu stabilitāte, līdz ar to ir nepieciešams ilgāks laiks un lielāks ātrums pilnīgai daļiņu atdalīšanai no šķīduma.

2.2.3. Dzelzs savienojumu atdalīšana

Dzelzi savienojumu atdalīšanu veic Iecavas, Lažas un Promerteja māliem pēc karbonātu šķīdināšanas ar sālsskābi un neapstrādātiem Pavāru māliem. Izmanto literatūrā plaši aprakstītu ditionīta-citrāta metodi [2, 67, 127]. Šī metode balstās uz nešķīstošo Fe (III) savienojumu reducēšanu un stabilu Fe (II) citrāta kompleksu veidošanos. Procesa gaitā notiekošās reakcijas dotas 1.3.2.2. apakšnodaļā. Sausam paraugam (50 g) pievieno 200 mL 3M nātrija citrāta un 25 mL 1 M NaHCO_3 šķīduma un maisījumu uzkarsē līdz 75-80 °C. Pievieno 5 g nātrija ditionīta. Pēc aptuveni 15 minūtēm suspensijas krāsa mainās no brūnas vai pelēkas uz zilganpelēku. Temperatūru 75-80 °C iztur vēl 15 minūtes. Pēc tam veic suspensijas centrifugēšanu un skalo divas reizes ar 100 mL 0,5 M NaCl šķīdumu un ar destilētu ūdeni līdz brīdim, kamēr centrifugāta elektrovadītspēja ir mazāka par 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Skalošana ar NaCl šķīdumu nodrošina mālu daļiņu koagulāciju, kas attiecīgi atvieglo cietās fāzes atdalīšanu no suspensijas. Pēc skalošanas suspensijas žāvē 105 °C temperatūrā.

2.2.4. Sedimentēšana centrālās spēka iedarbībā

Vispārīgi mālu frakciju zem 2 μm (turpmāk tekstā – mālu frakcija) iegūst sedimentēšanas procesā, kas balstās uz Stoksa vienādojumu 2.3., kur pieņem, ka daļiņas ir sfēriskas un to sedimentēšanās ātrums ir nemainīgs.

$$v = \frac{g(\rho - \rho_0)d^2}{18\mu} \quad (2.3.)$$

kur v ir sedimentēšanās ātrums, m/s; ρ un ρ_0 ir attiecīgi daļiņas un vides blīvums (kg/m^3); g ir brīvās krišanas paātrinājums ($9,81 \text{ m/s}^2$); η ir vides viskozitāte ($\text{kg/m}\cdot\text{s}$) un d ir daļiņas diametrs (m). Sedimentēšanu veic cilindriskas formas tvertnēs. Lai varētu noteikt, pēc cik ilga laika daļiņas ar konkrētu izmēru atrodas izvēlētajā attālumā no šķīduma virsmas, izmanto vienādojumu (2.4.):

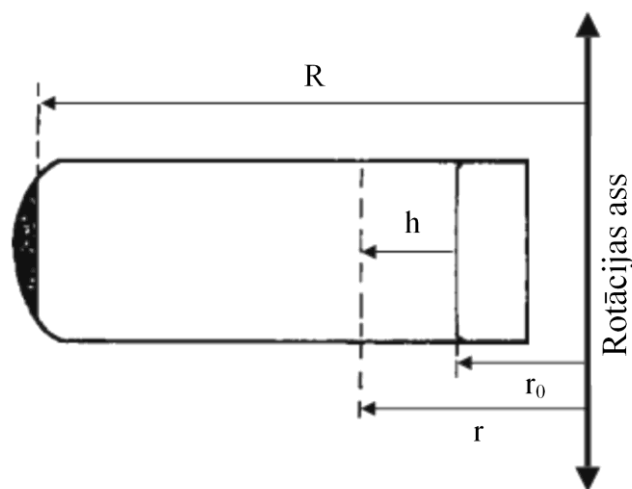
$$t = \frac{18\eta h}{(\rho - \rho_0)gd^2} \quad (2.4.)$$

kur t ir laiks (s), h ir daļiņas attālums no dispersijas virsmas (m) un d ir daļiņas diametrs (m). Tiek pieņemts, ka mālu minerālu daļiņu blīvums ir tāds pats kā kvarca daļiņām - $2,65 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$. Aprēķinos ir jāņem vērā arī vides temperatūra, jo tā ietekmē viskozitāti [108].

Sedimentēšana gravitācijas spēka iedarbībā aizņem daudz laika, līdz ar to ātrāka metode ir sedimentēšana centrālās spēka iedarbībā – centrifugēšana. Laiku, kas nepieciešams mālu frakcijas iegūšanai izmantojot centrifūgu pie noteikta rotācijas ātruma (apgr./min), aprēķina pēc vienādojuma 2.5.

$$t = \frac{18\eta}{(\rho - \rho_0)4\pi^2\omega^2 d^2} \ln \frac{r}{r_0} \quad (2.5.)$$

kur ω ir apgriezienu skaits sekundē, r ir daļiņu attālums no rotācijas ass līdz atdalāmās dispersijas apakšējai daļai (m) un r_0 ir daļiņu attālums no rotācijas ass līdz atdalāmās dispersijas virsmai (m), kā attēlots 2.3. attēlā [26].



2.3. att. Centrifugēšanas aprēķiniem izmantotie stobriņa parametri [26]

Mālu frakciju iegūst no neapstrādātu un attīrītu mālu suspensijām. Literatūrā minēts, ka gravitācijas sedimentēšanā optimālākā mālu koncentrācija ir aptuveni 5 g/L , jo starp daļiņām nav savstarpējās mijiedarbības, kas varētu traucēt mālu frakcijas iegūšanu [26]. No

šādas koncentrācijas mālu frakcijas iegūšana ir laikietilpīgs un darbapjomīgs process, līdz ar to šīs frakcijas iegūšanai ar centrifugēšanas metodi izmanto šādas mālu koncentrācijas – 5, 50 un 100 g/L. Centrifugēšanu veic 50 ml centrifūgas stobriņos 3 minūtes ar ātrumu 1100 apgr./min. Pēc tam ar šļirci savāc 35 ml no stobriņa augšas un žāvē 105 °C temperatūrā.

Lai noteiktu iegūtās mālu frakcijas masas sadalījumu pa frakcionēšanas reizēm, pēc katras centrifugēšanas reizes iegūto suspensiju žāvē atsevišķā traukā ar zināmu svaru.

2.3. Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu raksturošanas metodes

2.3.1. Rentgenstaru pulverdifrakcija

Neapstrādātu un apstrādātu mālu mineraloģisko sastāvu nosaka ar rentgendifrakcijas metodi (XRD), izmantojot Panalytical X'PertPro difraktometru ar Cu K α 1 (~1,5406 Å) starojumu pie 30 kV un 40 mV rotācijas režīmā (soļa garums 2 θ 0,05°, 15 mm apstarotais laukums un slits ar 1° atvērumu). Pirms analīzes, paraugi saberzti pietā. Rentgendifraktogrammu apstrādei un minerālo fāžu identificēšanai izmantotas datorprogrammas „X'Pert Data Viewer” un „X'Pert HighScore”, attiecīgi.

Mālu minerālu identifikāciju veic neapstrādātu mālu frakcijai < 2 μ m. Paraugus sagatavo un apstrādā šādā secībā:

- 1) tekstūrē (sausu mālu frakciju uznes uz stikliņa, pievieno neredz ūdens, samaisa un izžāvē gaisā);
- 2) piesātina ar etilēnglikolu 4 stundas 70 °C temperatūrā;
- 3) karsē 1 stundu 400 °C temperatūrā;
- 4) karsē 1 stundu 550 °C temperatūrā [145].

Kvantitatīvajiem fāžu aprēķiniem izmanto bezmaksas datorprogrammu QUANTO, kas balstās uz rentgenstruktūranalīzē plaši izmanto Rietvelda metodi, ko izmanto kristālītu struktūru noteikšanai polikristāliskās vielās [146]. Aprēķiniem izmanto rentgendifraktogrammas datus diapazonā 2 θ 2,42-70,04° (skatīt 1. pielikumu), kas pārveidoti ASC failu formātā.

2.3.2. Lāzerdifrakcijas granulometrija

Mālu paraugu daļiņu izmēru sadalījuma noteikšanai izmanto lāzerdifrakcijas granulometru Analysette 22. Daļiņu izmēru aprēķināšanai izmanto Mie metodi. Mērījumus veic abām frakcijām (< 2 μ m un < 63 μ m) pirms un pēc mālu apstrādes. Pirms mērījumu

veikšanas mālu paraugu frakcijai $< 63 \mu\text{m}$, pagatavo ūdens suspensiju un homogenizē 30 minūtes. Mālu frakcijai daļiņu izmēru sadalījumu nosaka glicerīna suspensijās. Daļiņu izmēru sadalījumu nosaka arī suspensijām uzreiz pēc mālu frakcijas iegūšanas ar centrifugēšanas metodi. Katram paraugam veic 3 paralēlos mērījumus.

2.3.3. Viļņu dispersīvā rentgenfluorescence

Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu frakcijas $< 63 \mu\text{m}$ ķīmisko sastāvu nosaka ar rentgenfluorescences spektrometru Bruker Poineer S4 (XRF). Jauda: 4 kW, rentgenlampas anoda materiāls – rodijs, detektora gāze: P10 (10 % metāns, 90 % argons), paraugi analizēti vakuumā. Izmantotā maska: 18mm. Izmantotā metode: FastVac. Datu apstrādes programma: Spectra plus, Bruker AXS. Pirms analīzes paraugus saberž ahāta pietā un iepresē iekārtas paraugu turētājā.

2.3.4. Masas zudumi pēc karsēšanas

Pamatojoties uz literatūras datiem [147-150], par organisko savienojumu klātbūtni liecina masas zudumi pēc karsēšanas $500 - 550^\circ\text{C}$ temperatūrā, kas ir visvienkāršākā noteikšanas metode. 0,5 g neapstrādātu un apstrādātu mālu frakciju karsē 4 stundas 550°C temperatūrā. Temperatūras paaugstināšanas ātrums ir $5^\circ/\text{min}$. Pirms karsēšanas paraugi tiek izžāvēti 105°C temperatūrā. Katram paraugam veic 3 paralēlos eksperimentus.

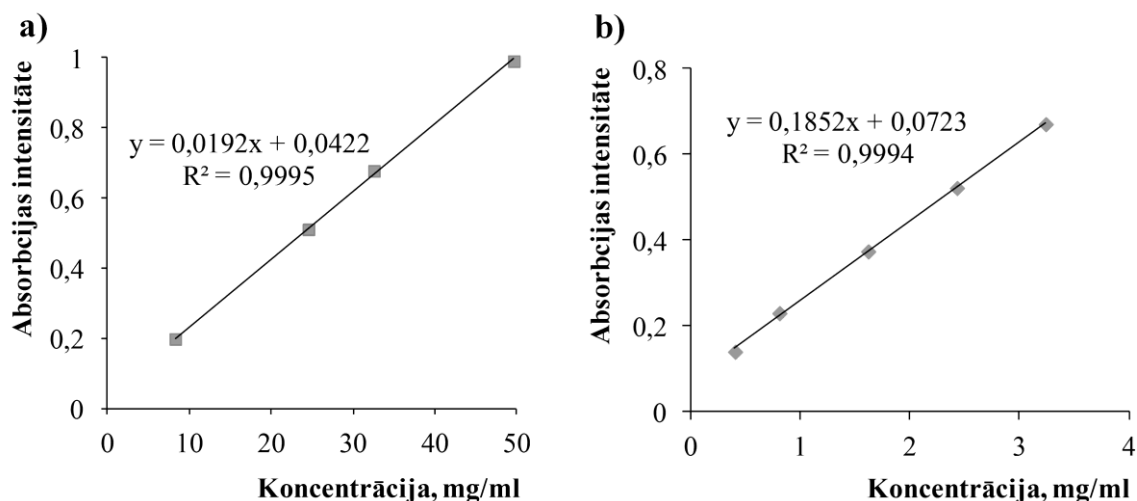
2.4. Oleīnskābes un skvalēna sorbcija

Sorbcijas pētījumus veic uz nepastrādātiem un apstrādātiem mālu paraugiem ar frakciju $< 63 \mu\text{m}$, kā arī uz divām komerciāli pieejamām pulverveida mālu maskām. Slēgtā traukā sajauc 0,2 g sausa parauga ar 1,5 ml oleīnskābes vai skvalēna šķīduma, sakrata un novieto miera stāvoklī uz 20 minūtēm. Pēc tam, lai atdalītu šķīdumu no mālu daļiņām, to centrifugē 3 minūtes ar ātrumu 6000 rpm. Adsorbēto vielas daudzumu (mg uz 1 g mālu) nosaka pēc šķīdumā pāri palikušās oleīnskābes un skvalēna koncentrācijas ar UV-VIS spektrofotometru pie 247 un 288 nm, attiecīgi. Izmanto 1 cm biezu kvarca kivetī. Katram mālu paraugam veic 5 paralēlos adsorbcijas eksperimentus.

Izejas šķīdumu koncentrācija skvalāna vidē oleīnskābei un skvalēnam ir 2,5 un 25 mg/ml un 25 mg/ml, attiecīgi. Šādas koncentrācijas izvēlētas, balstoties uz iegūtajām kalibrēšanas taisnēm (skatīt 2.4. attēlu), lai būtu iespējams noteikt abu savienojumu koncentrācijas skvalānā pēc adsorbcijas. Pēc oleīnskābes adsorbcijas ar izejas koncentrāciju

25 mg/ml šķīdumu atšķaida 8 reizes ar skvalānu, lai varētu detektēt nesorbēto oleīnskābes koncentrāciju.

Skvalāns ir nepolārs savienojums un kā sorbcijas vide izvēlēta pamatojoties uz to, ka labi sajaucas ar oleīnskābi un skvalēnu, kas arī ir nepolāri savienojumi. Skvalāns nelielos daudzumos arī ir sebuma sastāvā un tam ir minimāla UV starojuma absorbcija.



2.4. att. Skvalēna (a) un oleīnskābes (b) kalibrēšanas taisnes pie 288 un 247 nm, attiecīgi

2.5. Mālu suspensiju pagatavošana

Visas suspensijas pagatavo un uzglabā slēgtos traukos. Ūdens suspensiju pagatavošanai izmanto neapstrādātu un apstrādātu Latvijas mālu paraugu frakciju $< 63 \mu\text{m}$ un nesijātus kosmētiskos mālus. Destilētu ūdeni un paraugus sajauc masas attiecībās 50:50, iegūstot 50 m% (masas procenti) mālu/ūdens suspensijas. Glicerīna suspensiju pagatavošanai izmanto neapstrādātu un apstrādātu mālu frakciju. Suspensijas gatavo no 50 un 90 % glicerīna/ūdens šķīdumiem (turpmāk tekstā attiecīgi 50 % un 90 % glicerīns), kur mālu frakcijas koncentrācija ir attiecīgi 20 un 5 m%. No Iecavas un Lažas paraugiem pēc karbonātu nošķīdināšanas ar sālsskābi pagatavo suspensijas 50 % glicerīna šķīdumā ar paraugu koncentrāciju 15 un 10 m%. Visas suspensijas homogenizē līdz viendabīgai masai ar homogenizatoru IKA T18 Ultra Turrax.

2.6. Mālu suspensiju viskozitāte

Gan ūdens, gan glicerīna suspensijām viskozitāti mēra 2 nedēļas pēc to pagatavošanas, izmantojot reometru RheolabQC. Mērījumus veic 3 paralēlajiem paraugiem istabas temperatūrā $20 \pm 1^\circ\text{C}$, palielinot bīdes ātrumu šādā secībā - 1; 2; 3; 4; 5; 8; 10; 20 un 50 apgr./min. Pie katra bīdes ātruma viskozitāti mēra vienu minūti, izņemot trīs minūtes pie

ātruma 1 apgr./min. Pirms katra mērījuma nosaka arī suspensiju pH. Ūdens suspensiju viskozitāti mēra visiem mālu paraugiem, bet glicerīna/ūdens šķīdumos – māliem no Iecavas, Lažas un Pavāriem. Katrai suspensijai veic 3 mērījumus. Dažām glicerīna suspensijām viskozitātes vērtības pie mazākajiem bīdes ātrumiem netiek attēlotas, jo tās atrodas ārpus mērīšanas diapazona apakšējās robežas.

2.7. Mālu daļiņu zeta potenciāls glicerīna vidē

Zeta potenciālu nosaka neapstrādātu un apstrādātu Iecavas, Lažas un Pavāru mālu frakcijai 50 % glicerīnā, izmantojot Zetasizer Nano SZ90 (Malvern). Mērījumu parametri: temperatūra 20 °C, dispersanta (50 % glicerīns) viskozitāte 4,0 Pa·s, refrakcijas indekss 1,398 un dielektriskā konstante 64,0. Katram paraugam veic 3 mērījumus.

2.8. Mālu/glicerīna suspensiju stabilitāte

Suspensiju stabilitāti nosaka vizuāli novērojot un izmērot mālu nogulšņu tilpuma samazināšanos laikā. Šāda metode ir izmantota arī zinātniskā pētījumā par dažādu jonu ietekmi uz kaolinīta un montmorilonīta stabilitāti [32]. Stabilitāti nosaka visām Iecavas, Lažas un Pavāru mālu frakcijas suspensijām 50 un 90 % glicerīnā 3 nedēļu garumā. Ar katru suspensiju veic 3 paralēlos eksperimentus.

2.9. Mālu frakcijas ietekme uz emulsijas eļļa-ūdenī stabilitāti

Pagatavo 5 un 10 m% ūdens suspensijas no neapstrādātu un apstrādātu paraugu mālu frakcijām un homogenizē 24 stundas. 20 g suspensijas pievieno 10 g safloras eļļu (viskozitāte 57 mPa·s un blīvums 0,9 g/ml 20 °C temperatūrā) un homogenizē 24 stundas. Stabilitāti nosaka vizuāli novērtējot emulsijas homogenitāti miera stāvoklī – pēc cik ilga laika eļļas un ūdens fāzes sāk atdalīties. Ar katru paraugu veic 3 paralēlos eksperimentus.

2.10. UV starojuma caurlaidības mērījumi

Suspensiju UV starojuma caurlaidību nosaka ar UV-VIS spektrofotometru no 290 – 400 nm. UV caurlaidību mēra visām 50 % glicerīna suspensijām ar paraugu koncentrāciju 20 m% un neapstrādātiem māliem papildus ar koncentrāciju 30 m%.

Lai varētu novērtēt un salīdzināt mālu suspensiju UV starojuma caurlaidību ar komerciāliem saules aizsargkrēmiem, izmanto trīs aizsargkrēmus ar atšķirīgiem saules aizsardzības faktoriem SPF (*sun protection factor*) – 15, 30 un 50. SPF ir starptautiski pieņemta vērtība, kas raksturo krēma spēju aizsargāt ādu no UV starojuma ietekmes. Jo

lielāka ir SPF vērtība, jo efektīvāks ir krēms un tā aizsardzības spēja ir augstāka [108, 151]. Taču SPF vērtību ļoti ietekmē uzklātais parauga daudzums [152], kas nav starptautiski noteikts, veicot krēma SPF vērtības noteikšanu. Pasaulē izmanto dažādus standartus ar atšķirīgu uzklātā parauga masu noteiktā laukumā. Arī literatūrā tiek minēti atšķirīgi uzklātā parauga daudzumi [91, 151, 153, 152]. Līdz ar to sākumā piemeklē slāņa biezumu (masa uz 2 mm bieza kvarca stikliņa ar virsmas laukumu $3,14 \text{ cm}^2$) komerciālajiem saules aizsargkrēmiem, lai aprēķinātā SPF vērtība atbilstu norādītajai. Optimālā masa tika noteikta 0,45 mg uz $3,14 \text{ cm}^2$ (stikliņa virsma). Nelielu suspensijas pilienu uzklāj uz stikliņa un ar rādītājpirkstu vienmērīgi izspaida pa visu virsmu, kamēr masa paliek 0,45 mg. Pēc 20 minūtēm paraugiem mēra UV caurlaidību 5 dažādās vietās. Katram paraugam veic 3 paralēlos mērījumus un izmanto vidējās vērtības. Pēc katra parauga uzklāšanas nomazgā rokas. Šādu parauga uzklāšanas metodi izmanto arī citos zinātniskos pētījumos [154, 155]. Mērījumiem izmanto suspensijas 50 % glicerīnā ar paraugu koncentrāciju 20 un 30 m%.

2.11. Saules aizsardzības faktora aprēķināšana

SPF var noteikt gan *in vivo*, gan *in vitro* pētījumos. Oficiālā un starptautiskā SPF noteikšana ir *in vivo* metode, kura ir balstīta uz COLIPA (*The European Cosmetic Toiletry and Perfumery Association*) standartu. *In vivo* metode ir dārga un laikietilpīga, līdz ar to tā nav piemērota ikdienas izmantošanai. Turklāt, *in vivo* testi UV-A starojuma aizsardzības novērtēšanai rezultāti bieži nav atkārtojami un pat nepārliciecināmi. *In vitro* testi ir vienkāršāki un balstīti uz parauga UV gaismas absorbciju vai caurlaidību. *In vitro* testos iegūtās SPF vērtības korelē ar *in vivo* testos iegūtajiem rezultātiem [156].

Saules aizsardzības faktoru definē kā attiecību starp minimālo eritēmas (ādas apsārtums) devu ar uzklātu paraugu pret minimālo eritēmas devu bez uzklāta parauga [157, 151, 153]. To aprēķina pēc 2.6. formulas [157, 154].

$$SPF_{in vitro} = \frac{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot d_{\lambda}}{\sum_{290}^{400} E_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot T_{\lambda} \cdot d_{\lambda}} \quad (2.6.)$$

E_{λ} - eritēmas faktors [158]

S_{λ} - UV starojuma avota spektra starojums [158]

T_{λ} - UV starojuma caurlaidība masas daļās

2.12. Antibakteriālo īpašību noteikšana

Darbā izmanto trīs baktēriju tīrkultūras: gram negatīvās *Ps.aeruginosa* un *C.alibacans* un gram pozitīvās *S.aureus* ar koncentrāciju $0,5 \cdot 10^8$ KVV/mL. Pagatavo 6 mālu pastas ar

atšķirīgiem sastāviem (skatīt 2.1. tabulu). Izmanto neapstrādātu Iecavas un Lažas mālu frakcijas. Sudrabu saturošu hidroksilapatītu (HAp/Ag), kam piemīt antibakteriālas īpašības, pievieno mālu pastām, lai varētu salīdzināt mālu antibakteriālo iedarbību. Pastas satur nemainīgu mālu un glicerīna koncentrāciju (30 un 10 m%, attiecīgi) un mainīgu HAp/Ag koncentrāciju. Pirms eksperimentiem paraugus sterilizē autoklāvā 121 °C temperatūrā pie spiediena 1,5 atm 15-20 minūtes. $0,50 \pm 0,05$ g mālu pastas sajauc ar 1 ml baktēriju kultūras un inkubē 37 °C temperatūrā 30 minūtes, 1, 2, un 24 stundas.

2.1. tabula

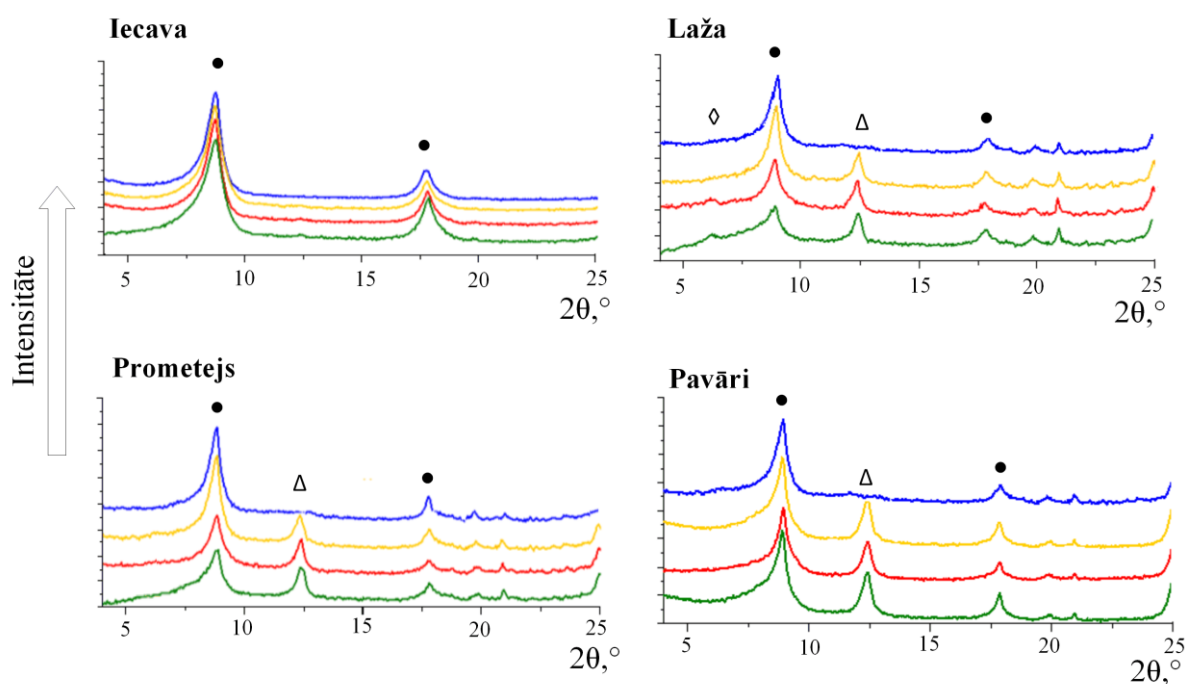
Pagatavoto pastu sastāvs

Māli	Parauga nr.	Mālu konc., m%	HAp/Ag konc., m%	Tīra glicerīna konc., m%	Ūdens konc., m%
Iecava	1.	30	0	10	60
	2.	30	5	10	55
	3.	30	15	10	45
Laža	4.	30	0	10	60
	5.	30	5	10	55
	6.	30	15	10	45

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

3.1. Neapstrādātu un apstrādātu mālu paraugu frakcijas zem 63 μm analīze

Mālu mineraloģiskā sastāva noteikšanai sākotnēji veikta mālu sastāvā esošo mālu minerālu identifikācija, kas redzama 3.1. attēlā. Rezultāti uzrāda, ka visi paraugi satur illītu. Reflekss izzušana pie 2θ 12,3° pēc paraugu karsēšanas 550 °C temperatūrā norāda uz kaolinīta klātbūtni, kas redzams māliem no Lažas, Prometeja un Pavāru iegulām. Lažas mālu rentgendifraktogrammās novērojams arī hlorīta maksimums pie 2θ 6,30°.



3.1. att. Mālu minerālu identifikācijas rentgendifraktogrammas

— teksturēti; — piesātināti ar etilēnglikolu; — karsēti 400 °C; — karsēti 550 °C

● – illīts; Δ – kaolinīts; ◇ - hlorīts

3.1. tabulā redzams, ka kopumā mālu minerālu īpatsvars paraugos ir 50-60 % un vislielākais daudzums ir Prometeja mālos. Visi māli, izņemot Pavāra mālus, satur arī karbonātus - Prometejs un Laža 15-16 %, bet Iecava tikai 4 %. Kvarca daudzums visos paraugos ir līdzīgs, bet laukšpats variē un vislielākais daudzums ir māliem no Iecavas.

3.1. tabula

Neapstrādātu mālu mineraloģiskais sastāvs frakcijai zem 63 μm , m%

Paraugs	Illīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Laukšpats	Dolomīts	Kalcīts	Muskovīts
Iecava	51 $\pm$ 3	-	-	11 $\pm$ 1	26 $\pm$ 2	4 $\pm$ 1	-	8 $\pm$ 2
Prometejs	51 $\pm$ 2	9 $\pm$ 1	-	14 $\pm$ 1	10 $\pm$ 1	9 $\pm$ 1	7 $\pm$ 1	-
Laža	34 $\pm$ 2	11 $\pm$ 1	8 $\pm$ 2	13 $\pm$ 1	16 $\pm$ 1	5 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1	5 $\pm$ 2
Pavāri	35 $\pm$ 3	4 $\pm$ 2	-	54 $\pm$ 2	7 $\pm$ 2	-	-	-

Kā jau minēts 1.3.2.1. apakšnodaļā, karbonātu klātbūtne mālu suspensijās veicina mālu minerālu aglomerēšanos un rada bāzisku vidi. 3.2. tabulā redzams karbonātu šķīdināšanai praktiski izmantotais un teorētiski aprēķinātais skābes daudzums pēc 2.1. un 2.2. vienādojumiem. Abi šie lielumi minimāli atšķiras, kas liecina par pilnīgu karbonātu izšķīdināšanas iespējamību. Karbonātu izšķīdināšanai nepieciešamais citronskābes tilpums ir aptuveni 3 reizes mazāks nekā sālsskābei. Par pilnīgu karbonātu izšķīdināšanu liecina 3.2. attēlā redzamās rentgendifraktogrammas, kurās kalcīta un dolomīta intensīvākās smailes attiecīgi pie 20 29,55° un 31,05° nav redzamas.

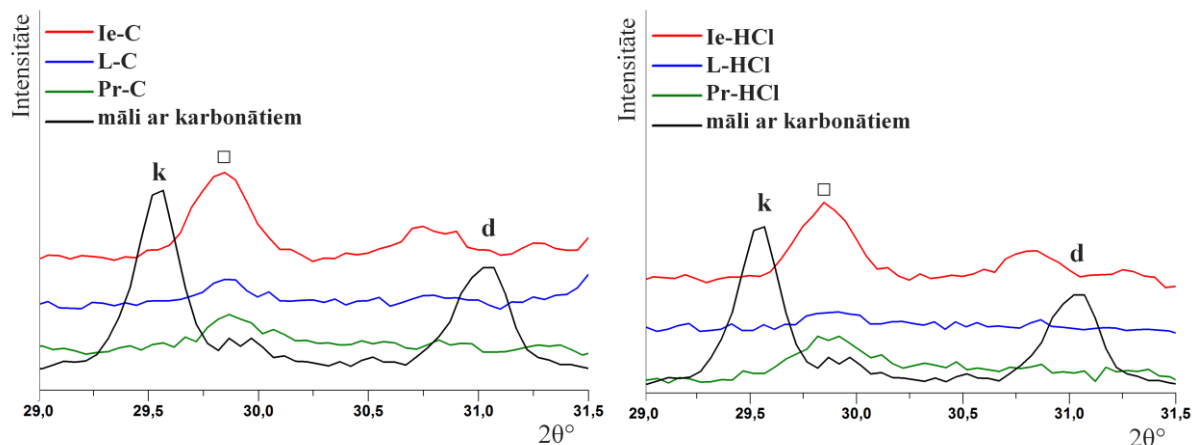
3.2. tabula

Teorētiski un praktiski nepieciešamais skābes tilpums karbonātu izšķīdināšanai 50 g mālu

Mālu paraugi	1M sālsskābes šķīdums, ml		1M citronskābes šķīdums, ml	
	Teorētiski	Praktiski	Teorētiski	Praktiski
Iecava	43 $\pm$ 1	40 $\pm$ 2	15 $\pm$ 1	11 $\pm$ 2
Laža	134 $\pm$ 3	131 $\pm$ 1	45 $\pm$ 1	44 $\pm$ 1
Prometejs	168 $\pm$ 3	165 $\pm$ 2	55 $\pm$ 1	53 $\pm$ 2

Turpmāk rezultātos mālu paraugi pēc karbonātu šķīdināšanas ir apzīmēti šādi:

- Iecavas māli pēc apstrādes ar sālsskābi - Ie-HCl;
- Iecavas māli pēc apstrādes ar citronskābi - Ie-C;
- Lažas māli pēc apstrādes ar sālsskābi - L-HCl;
- Lažas māli pēc apstrādes ar citronskābi - L-C;
- Prometeja māli pēc apstrādes ar sālsskābi - Pr-HCl;
- Prometeja māli pēc apstrādes ar citronskābi - Pr-C.



3.2. att. Mālu paraugu rentgendifraktogrammas pirms un pēc karbonātu izšķīdināšanas
k – kalcīts; d – dolomīts; □ – laukšpats

Pēc karbonātu izšķīdināšanas kalcija un magnija jonus atdala no suspensijas vides skalojot ar destilētu ūdeni, lai novērstu mālu minerālu aglomerēšanos. Skalošanai nepieciešamo laiku nosaka sākotnējais karbonātu daudzums un pieliktās skābes veids. Ie-C un Ie-HCl skalo 3-4 reizes, L-HCl un Pr-HCl 5-6 reizes, bet L-C un Pr-C visilgāk – 8-9 reizes. No rezultātiem var secināt, ka karbonātu izšķīdināšanai izdevīgāk ir izmantot sālsskābi, jo nepieciešams mazāks skalošanas reižu skaits.

Kā jau minēts 1.1.8. apakšnodaļā, mālu krāsu pārsvarā nosaka dzelzs un organisko savienojumu klātbūtne. 3.3. tabulā apkopotas mālu paraugu krāsas un to kodi pēc Munsela krāsu skalas. Turpmāk tekstā mālu paraugi pēc apstrādes ar nātrija ditionītu ir apzīmēti kā norādīts 3.3. tabulā.

3.3. tabula

Krāsa pēc Munsela skalas paraugiem pirms un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

Paraugs	Krāsa	Krāsas kods
Pavāri	Sārti balta	7,5YR 8/2
Pa-D ¹	Balta	7,5YR 8/1
Iecava	Gaiši pelēka	5Y 7/1
Ie-D ¹	Gaiši zaļganpelēka	10BG 7/1
Laža	Gaiši brūna	7,5YR 6/4
L-D ¹	Gaiši pelēka	2,5Y 7/1
Prometejs	Gaiši sarkanbrūna	5YR 6/4
Pr-D ¹	Gaiši pelēka	2,5Y 7/1

¹Mālu paraugi pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas



3.3. att. Māli pirms un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

Māli no Lažas un Prometeja iegulām ir gaiši brūnā krāsa (skatīt 3.3. attēlu) liecina par gētīta vai hematīta klātbūtni [6], bet Iecavas mālu gaiši pelēkā - par nelielu daudzumu pirīta [69]. Pavāru māli ir gaiši bēšā krāsā (sārti balti pēc Munsela krāsu skalas), kas varētu būt saistīts ar zemu dzelzs un organisko savienojumu saturu [10]. Pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas mālu paraugu krāsa izmainās. Iecavas māli kļūst zaļganpelēki, Pavāru – pelēkbalti (balti pēc Munsela krāsu skalas), bet Lažas un Prometeja – gaiši pelēki. Krāsas maiņa no brūnas uz pelēku norāda uz veiksmīgu dzelzs savienojumu atdalīšanu, jo illīts ir pelēcīgi baltā līdz pelēcīgi zaļā krāsā [159]. Pēc karbonātu šķīdināšanas krāsu izmaiņas paraugiem nav novērojamas.

Tā kā Iecavas un Pavāru māli nav brūni, par dzelzs savienojumu atdalīšanu var spriest tikai pēc ķīmiskā sastāva, kas redzams 3.4. tabulā. Iecavas māliem dzelzs daudzums ir samazinājies par 20 %, Lažas māliem par 27 %, Prometeja māliem par 25 % un Pavāru māliem par 13 %. Tā kā Fe (II) un Fe (III) joni var atrasties arī mālu minerālu oktaedra slānī [9], pārējais dzelzs varētu ietilpt mālu minerālu struktūrā. Dzelzs savienojumu atdalīšanu veic pēc karbonātu izšķīdināšanas, līdz ar to ievērojami ir samazinājies arī kalcija jonu daudzums. Arī magnija daudzums ir samazinājies, bet mazāk nekā kalcija. Tas ir izskaidrojams ar to, ka magnija joni atrodas mālu minerālu struktūrā oktaedrālajā slānī izomorfās Al^{3+} aizvietošanas rezultātā [9].

Masas zudumi pēc karsēšanas 1000 °C temperatūrā liecina galvenokārt par ķīmiski saistītā ūdens, neorganiskā un organiskā oglekļa klātbūtni no karbonātiem un organiskajiem savienojumiem, attiecīgi [147].

3.4. tabula

Ķīmiskais sastāvs neapstrādātiem māliem un pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas, m%

Oksīds ± nenoteiktība	Iecava	Ie-D	Laža	L-D	Prometejs	Pr-D	Pavāri	Pa-D
SiO₂ ± 0,6	50,2	54,2	43,8	51,9	38,8	46,9	64,6	66,4
Al₂O₃ ± 0,7	19,9	21,2	16,8	18,8	14,7	19,1	13,2	13,6
Fe₂O₃ ± 0,2	7,2	5,8	8,6	6,3	8,2	6,1	7,6	7,4
CaO ± 0,2	1,4	0,5	7,3	1,1	8,3	0,9	0,7	0,4
MgO ± 0,2	3,5	2,4	3,2	2,8	6,2	3,9	1,5	1,3
K₂O ± 0,2	8,7	9,7	4,7	5,3	7,2	8,1	5,6	5,5
TiO₂ ± 0,1	1,0	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,2	1,4
Na₂O ± 0,1	0,5	0,5	0,7	0,6	0,3	0,3	0,3	0,2
P₂O₅ ± 0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,2	0
LOI¹ ± 0,1	7,0	4,0	13,8	11,6	15,1	13,4	3,1	2,8

¹Masas zudumi pēc karsēšanas 1000 °C temperatūrā

3.2. Mālu frakcionēšana

No 50 g nesijātu Lažas un Prometeja mālu iegūst aptuveni 35-40 g frakciju zem 63 μm, no Iecavas māliem – 25-30 g, bet no Pavāru māliem – 29-34 g. Lai varētu iegūt pēc iespējas lielāku mālu frakcijas masu frakcionējot ar centrifūgu, procesu veic vairākas reizes, kamēr frakcionējamā suspensija ir viegli duļķaina. 3.5. tabulā redzams, ka ar katru frakcionēšanas reizi samazinās iegūtās frakcijas masa, kas attiecīgi ļauj novērtēt frakcionēšanas atkārtotības reizu skaitu, cik reizes pēc kārtas frakcionēt ir ekonomiski izdevīgi. No 50 g Lažas un Prometeja mālu ar frakciju zem 63 μm iegūst aptuveni 26-32 g mālu frakcijas, no Iecavas māliem iegūst 25-28 g, bet no Pavāru māliem – 16-20 g.

Mālu frakcijas masas sadalījums pa frakcionēšanas reizēm no 50 g neapstrādātu un apstrādātu mālu

Frakcionēšana pēc kārtas	Procentuālais sadalījums no kopējās iegūtās mālu frakcijas masas, %
1.	45 - 70
2.	15 - 26
3.	7 - 13
4.	3 - 8
5.	2 - 4
6.	1 – 3,5
7.	0,5 - 2

Nemot vērā iegūtos rezultātus un veicot aprēķinus, lai iegūtu 100 g mālu frakcijas, ir nepieciešami aptuveni 200-300 g Lažas un Prometeja māli, 300-400 g Iecavas mālu un 400-500 g Pavāru mālu.

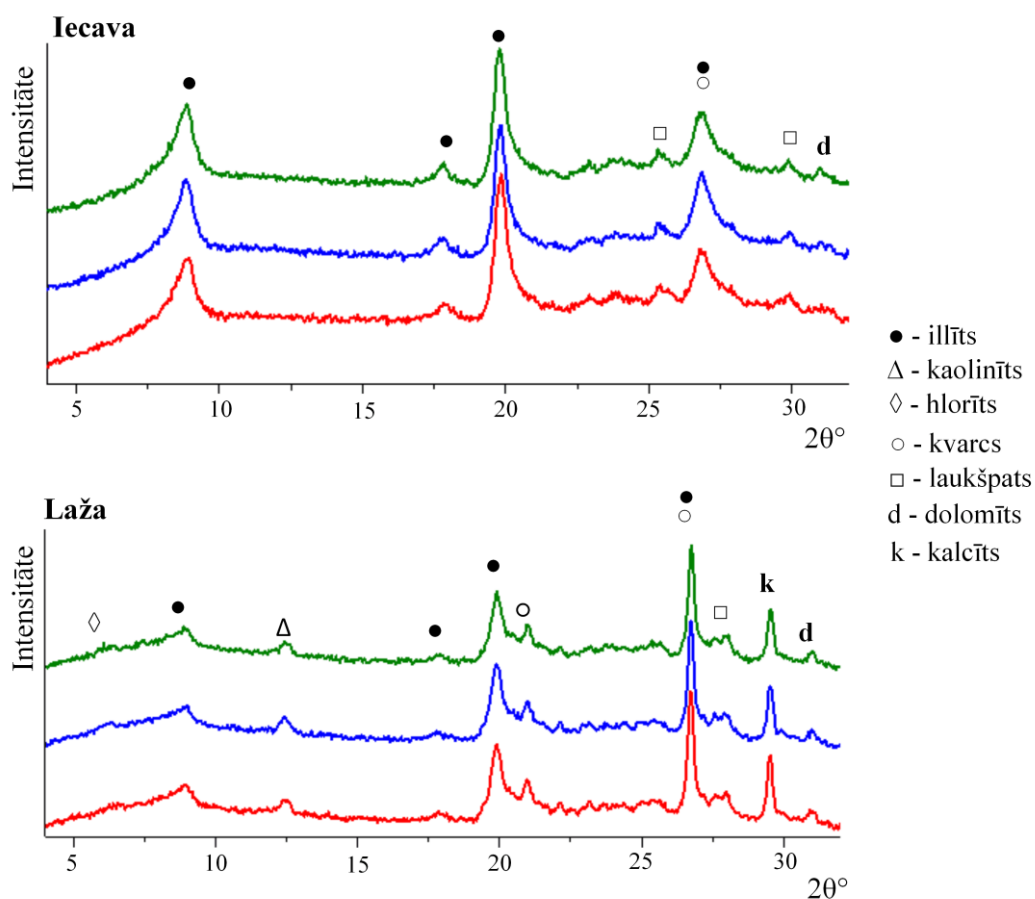
3.4. Neapstrādātu un apstrādātu mālu frakciju zem 2 μ m analīze

3.4.1. Minerālo fāžu sastāvs

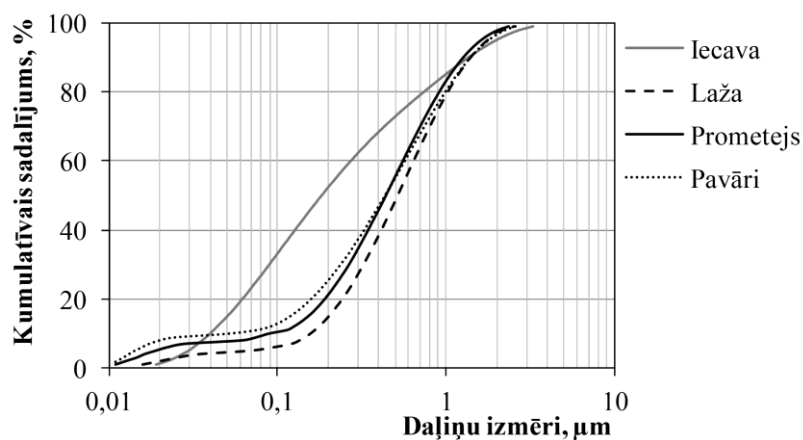
Kā jau minēts 1.1.2.3. apakšnodaļā, daļiņas var sedimentēties brīvi un strukturāli un to ietekmē daļiņu koncentrācija un dispersijas vides pH. Ja ir pārāk liela daļiņu koncentrācija, tās sedimentējas strukturāli, tādējādi traucējot atdalīt daļiņas ar konkrētu izmēru un atdalīt mālu minerālus no citiem minerāliem. Balstoties uz literatūras datiem, optimālā mālu koncentrācija ir aptuveni 5 g/L [26]. Tā kā ne tikai mālu minerāliem daļiņu (aglomerātu) izmēri ir mazāki par 2 μ m, iegūtā mālu frakcija var saturēt arī citus minerālus.

3.4. attēlā redzamas neapstrādātu Iecavas un Lažas mālu frakcijas rentgendifraktogrammas, kas iegūtas centrifugējot suspensijas ar trīs atšķirīgām mālu frakcijas koncentrācijām - 5, 50 un 100 g/L. Starp iegūtajām difraktogrammām nav novērojamas ievērojamas atšķirības minerālo fāžu sastāvā un smaīļu intensitātēs. Tas liecina, ka 20 reižu lielāka mālu koncentrācija nekā literatūrā minētā (5 g/L) neietekmē iegūtās mālu frakcijas mineraloģisko sastāvu. Granulometriskais sastāvs Lažas un Prometeja mālu frakcijai, kas iegūta no suspensijas 100 g/L, uzrāda, ka vidēji 97-98 % daļiņas ir mazākas par 2 μ m

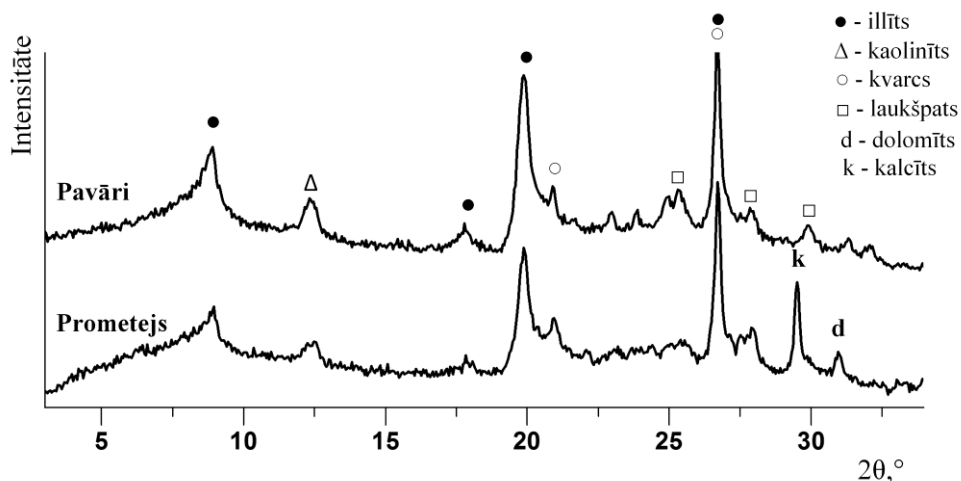
(skatīt 3.5. attēlu). Iecavas mālu frakcijai, kas iegūta no suspensijas ar mālu koncentrāciju 100 g/L, tikai vidēji 95-96 % daļiņas ir mazākas par 2 μm . Pamatojoties uz iegūtajiem rezultātiem, no pārējiem paraugiem mālu frakciju iegūst no suspensijām ar mālu koncentrāciju 100 g/L.



3.4. att. Rentgendifraktogrammas neapstrādātiem māliem, kas iegūtas no atšķirīgām suspensiju koncentrācijām: — 5 g/L; — 50 g/L; — 100 g/L



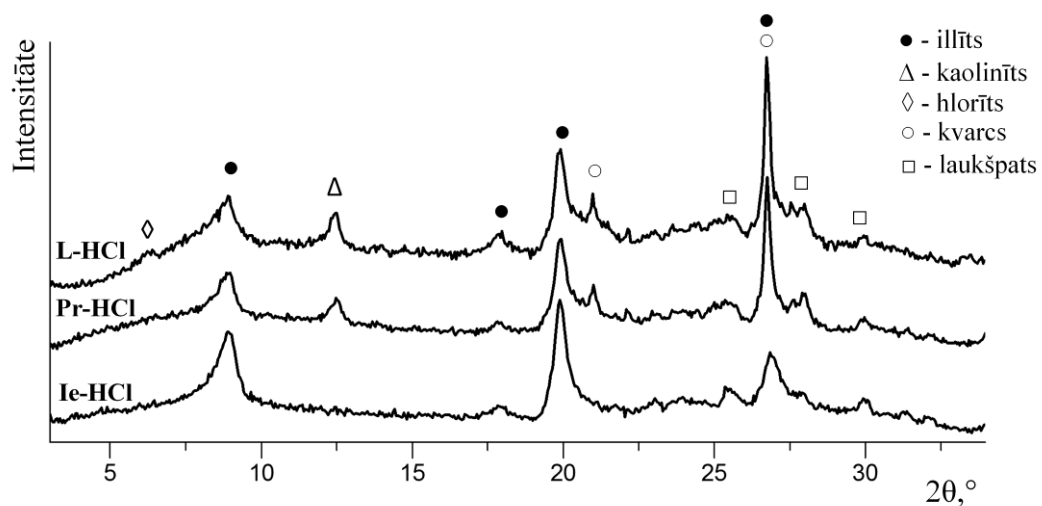
3.5. att. Kumulatīvais daļiņu sadalījums mālu frakcijai, kas iegūta no suspensijām ar mālu koncentrāciju 100 g/L



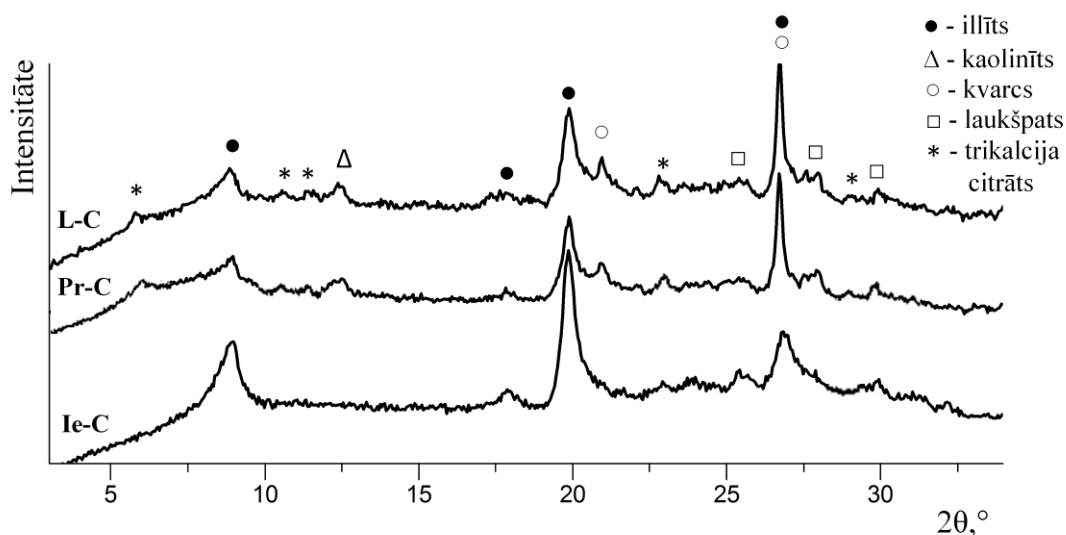
3.6. att. Neapstrādātu Pavāru un Prometeja mālu frakcijas rentgendifraktogrammas

Iecavas mālu frakcijā pārsvarā ir tikai illīts un nelieli dolomīta un laukšpata piemaisījumi. Kvarca klātbūtni ir grūti novērtēt, jo illīta smaile pie 2θ $26,67^\circ$ pārklājas ar kvarca lielāko smaili pie 2θ $26,65^\circ$. Bez illīta un kaolinīta, Lažas mālu frakcijas sastāvā ir arī nelieli kvarca, laukšpata un dolomīta piemaisījumi. Kalcīts ir salīdzinoši vairāk, jo mālos tas ir sīku kristālu veidā, kas pēc izmēriem var atbilst mālu minerālu daļiņām [48, 119]. 3.6. attēlā redzams, ka Prometeja mālu minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā Lažas māliem, bet Pavāru mālu vienīgā atšķirība ir tā, ka nav kalcīta un dolomīta.

Paraugiem Ie-HCl, L-HCl un P-HCl minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā neapstrādātu mālu frakcijām no (skatīt 3.7. attēlu), izņemot nav kalcīta un dolomīta raksturīgās smailes pie 2θ $29,55^\circ$ un $31,05^\circ$ attiecīgi. L-C un P-C paraugiem ir novērojams neliels trikalcija citrāta daudzums, kas radies karbonātu šķīdināšanas procesā (skatīt 3.8. attēlu), bet Ie-C paraugam nav, jo karbonātu izšķīdināšanai bija nepieciešams 4-5 reizes mazāks citronskābes daudzums. Lai novērstu kalcija citrāta izgulsnēšanos, karbonātu šķīdināšanas procesā suspensijas vides pH uztur zemāku par 6, bet skalošanas procesā pH palielinās līdz 7, kā rezultātā notiek šī savienojuma izgulsnēšanās. Tā kā kalcija citrātu izmanto arī kā pārtikas piedevu [160], tā klātbūtne kosmētiskajos produktos nav kaitīga.

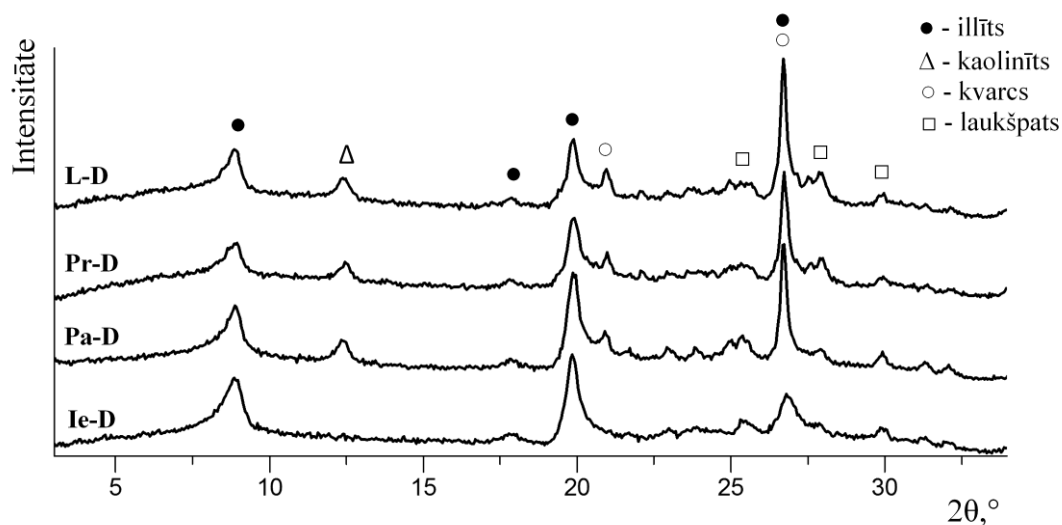


3.7. att. Rentgendifraktogrammas māliem pēc karbonātu nošķīdināšanas ar sālsskābi



3.8. att. Rentgendifraktogrammas māliem pēc karbonātu nošķīdināšanas ar citronskābi

3.9. attēlā redzams, ka pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas papildus fāzes nav izveidojušās. Ie-D, L-D un Pr-D paraugu minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā pēc karbonātu izšķīdināšanas ar sālsskābi, izņemot L-D paraugā vairs nav novērojama hlorītam raksturīgā smaile pie 2θ 6,30°. Pa-D parauga minerālo fāžu sastāvs ir tāds pats kā neapstrādātiem Pavāru māliem.



3.9. att. Rentgendifraktogrammas mālu frakcijai pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas

3.4.2. Masas zudumi pēc karsēšanas

3.6. tabulā redzami paraugu masas zudumi pēc apdedzināšanas 550 °C temperatūrā, kas liecina par organisko savienojumu klātbūtni. Vislielākie masas zudumi ir neapstrādātiem māliem no Prometeja un Lažas iegulām, bet māliem no Pavāriem masa ir samazinājusies vismazāk. Arī pēc karbonātu šķīdināšanas masas zudumi samazinās. Paraugiem L-C un Pr-C

3.6. tabula

Mālu frakcijas masas zudumi, m%

Iegula	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	ar sālsskābi (-HCl)	ar citronskābi (-C)	ar ditionītu (-D)
Iecava (Ie)	4,5 ± 0,2	3,5 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,3 ± 0,1
Laža (L)	6,5 ± 0,2	4,8 ± 0,1	6,1 ± 0,2	4,6 ± 0,2
Prometejs (Pr)	6,8 ± 0,1	4,9 ± 0,2	6,1 ± 0,2	4,3 ± 0,1
Pavāri (Pa)	0,5 ± 0,1	-	-	0,4 ± 0,1

organisko savienojumu daudzums ir par aptuveni 1,2 m% lielāks nekā paraugiem L-HCl un Pr-HCl. Kā viens no iemesliem varētu būt organisko savienojumu daļēja sadalīšanās sālsskābes klātbūtnē [161], kā arī to izskalošana pēc karbonātu šķīdināšanas. Otrs iemesls varētu būt saistīts ar citrātjonu adsorbciju, jo, pamatojoties uz literatūras datiem, citrātjoni vāji adsorbējas uz illīta un kaolīnīta, bet daudz izteiktāka ir adsorbcija uz gētiņa [162]. Kā jau

minēts 3.5. apakšnodaļā, ņemot vērā Lažas un Prometeja mālu paraugu krāsu, šie paraugi varētu saturēt gēlītu, uz kura varētu būt notikusi citrātjonu adsorbcija.

3.5. Skvalēna un oleīnskābes adsorbcija

Kā jau minēts 1.2.1.1. apakšnodaļā, mālus kosmētikā izmanto kā sejas maskas pamatojoties uz to spēju adsorbēt toksīnus un lieko sebumu [24, 37, 38]. Skvalēns un oleīnskābe ir vieni no sebumā esošajiem organiskajiem savienojumiem, kuru palielināta koncentrācija var izraisīt ādas slimības [88, 92].

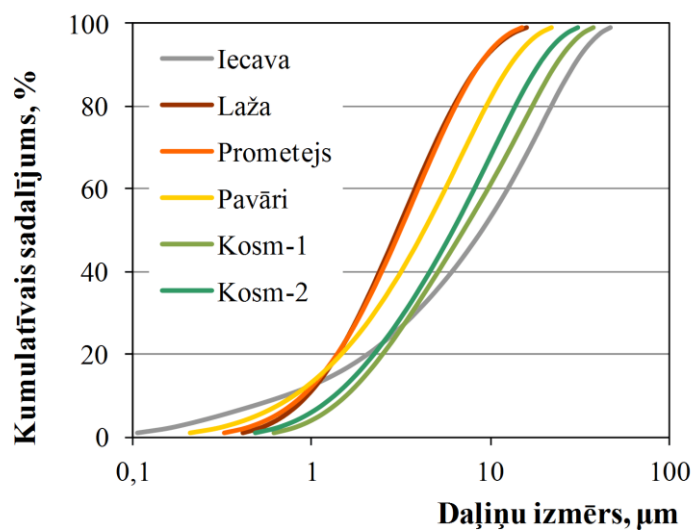
Lai novērtētu skvalēna un oleīnskābes adsorbcijas spēju uz mālu paraugiem, salīdzināšanai izmanto 2 komerciāli pieejamus pulverveida mālus Kosm-1 un Kosm-2, kas paredzēti kā sejas maskas. To mineralogiskais sastāvs (skatīt 3.7. tabulu) atšķiras ar dominējošā mālu minerāla veidu – Kosm-1 satur pārsvarā hlorītu, bet Kosm-2 satur illītu. Abu mālu paraugu sastāvā nav konstatēti karbonāti.

3.7. tabula

Komerčiālo mālu mineralogiskais sastāvs, m%

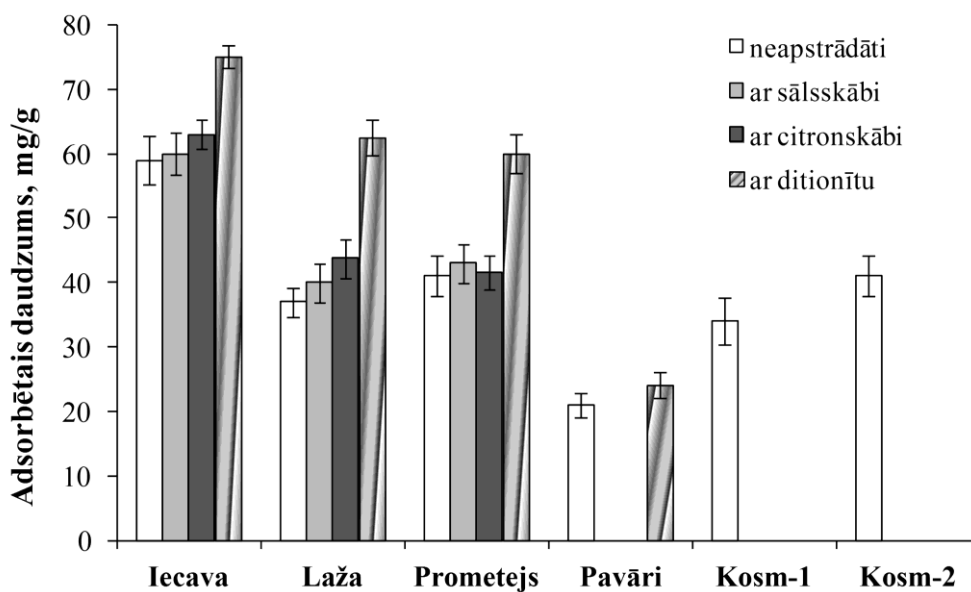
Paraugs	Illīts	Kaolinīts	Hlorīts	Kvarcs	Laukšpats	Muskovīts
Kosm-1	13 ± 2	-	48 ± 3	21 ± 1	9 ± 1	9 ± 2
Kosm-2	63 ± 3	3 ± 1	-	18 ± 1	10 ± 2	6 ± 2

Svarīgs lielums adsorbcijā ir parauga daļiņu izmēru sadalījums, kas nosaka adsorbējamās vielas un parauga saskarsmes virsmu. 3.10. attēlā redzams kumulatīvais daļiņu (aglomerātu) izmēru sadalījums neapstrādātiem un kosmētiskajiem māliem. Prometeja un Lažas mālu daļiņu izmēri ir vienādi un kopumā tās ir smalkākas nekā pārējiem paraugiem - apmēram 94 % daļiņu ir mazākas par 10 μm. Pavāru mālu daļiņas ir nedaudz lielākas – apmēram 82 % daļiņu ir mazākas par 10 μm. Kosmētiskajiem māliem daļiņu sadalījums ir ļoti līdzīgs – aptuveni 62-68 % daļiņas ir mazākas par 10 μm, bet Iecavas māliem tikai 53 %. Tajā pašā laikā Iecavas māliem ir daudz smalkākas daļiņas, kas ir mazākas par 1 μm, nekā pārējiem mālu paraugiem.



3.10. att. Kumulatīvais daļiņu izmēru sadalījums neapstrādātiem un kosmētiskajiem māliem

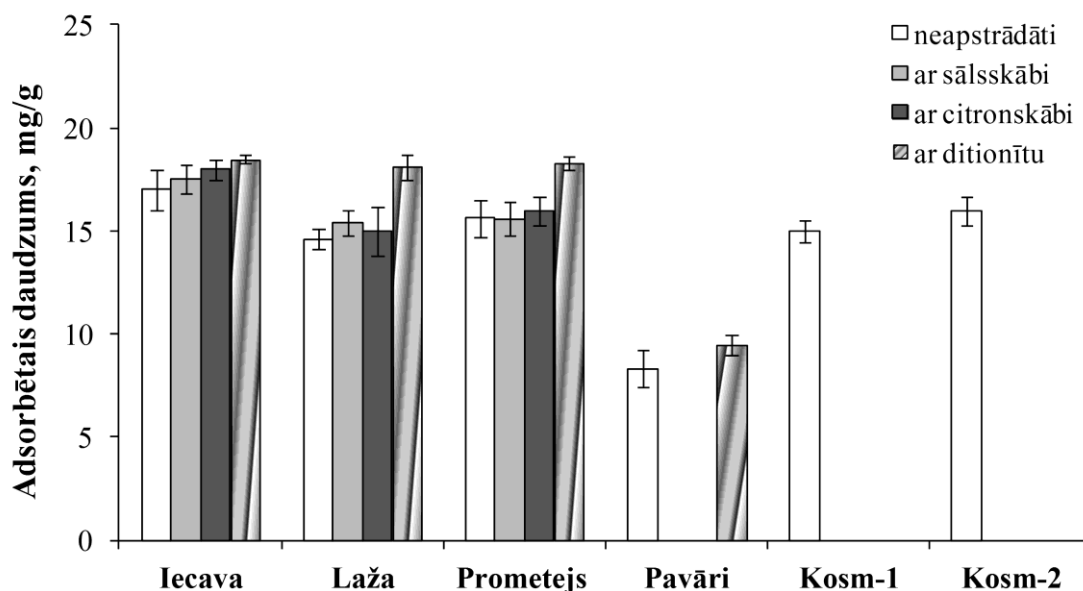
3.11. attēlā redzams, ka pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas adsorbētais skvalēna daudzums ievērojami palielinās. Tas izskaidrojams ar kopējā negatīvā lādiņa palielināšanos uz mālu minerālu virsmas dzelzs savienojumu atdalīšanas rezultātā, jo organisko savienojumu sorbcija balstās uz mālu minerālu negatīvo lādiņu. Skvalēna adsorbcija uz Ie-D paraugiem palielinās par aptuveni 27 %, uz L-D palielinās par 69 % un uz Pr-D palielinās par 46 %. Tā kā Pavāru māliem dzelzs oksīda daudzums pēc apstrādes ar ditionītu ir samazinājies tikai par 0,3 m% (skatīti 3.3. tabulu), skvalēna adsorbcija palielinās mazāk nekā pārējiem māliem – tikai par 14 %.



3.11. att. Adsorbētais skvalēna daudzums (mg/g)

Karbonātu izšķīdināšana ļoti minimāli palielina adsorbēto skvalēna daudzumu, kas ietilpst kļūdu robežās. Neapstrādāti Lažas un Prometeja māli adsorbē skvalēnu tikpat labi kā abi kosmētiskie māli. Pavāru māliem adsorbcijas spēja ir zemāka nekā pārējiem paraugiem, kas izskaidrojams ar to mineralogisko sastāvu – satur vismazāk mālu minerālus. Kaut arī Prometeja māli satur vairāk mālu minerālus, Iecavas māli uzrāda vislielākās adsorbcijas spējas – aptuveni 32-40 % no sākotnēji pievienotā skvalēna daudzuma (37,5 mg). Tas varētu būt izskaidrojams ar to, ka Iecavas māli sastāv no daudz smalkākām (mazākas par 1 μm) daļiņām nekā pārējie mālu paraugi. Kopumā tiek adsorbēti aptuveni 20-40 % no sākotnēji pievienotā skvalēna daudzuma.

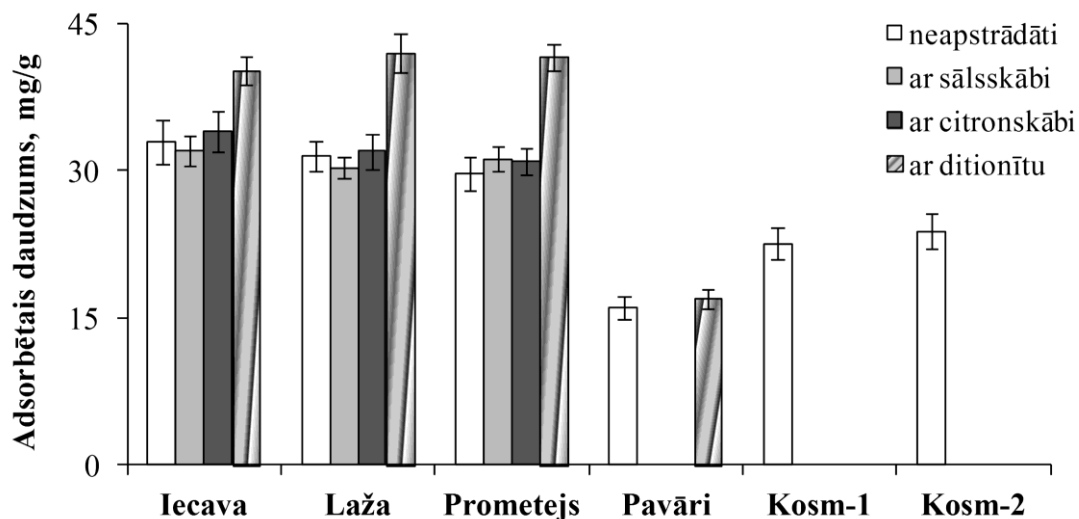
3.12. attēlā redzams adsorbētais oleīnskābes daudzums uz 1 g mālu parauga ar oleīnskābes izejas koncentrāciju 2,5 mg/ml. Salīdzinot ar neapstrādātiem paraugiem, arī šajā gadījumā vislielākā adsorbcija novērojama paraugiem pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas – paraugi Ie-D, L-D un Pr-D adsorbē 96-98 % no sākotnēji pievienotā oleīnskābes daudzuma (3,75 mg). Pavāru māli adsorbē vismazāk oleīnskābi – aptuveni 8-10 mg/g, bet Iecavas māli visvairāk – 17-18 mg/g. Oleīnskābes adsorbcija uz Lažas un Prometeja iegulu māliem pirms un pēc karbonātu izšķīdināšanas ļoti minimāli atšķiras savstarpēji un ar kosmētiskajiem māliem – aptuveni 80-85 % no sākotnēji pievienotās oleīnskābes.



3.12. att. Adsorbētais oleīnskābes daudzums (izejas koncentrācija 2,5 mg/ml)

Kā redzams 3.13. attēlā, palielinot oleīnskābes izejas koncentrāciju 10 reizes, adsorbētais daudzums uz visiem paraugiem palielinās aptuveni 2 reizes. Arī šajā grafikā novērojama tāda pati adsorbcijas tendence starp neapstrādātiem un apstrādātiem Latvijas māliem kā iepriekšējos grafikos. Pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas adsorbētais oleīnskābes

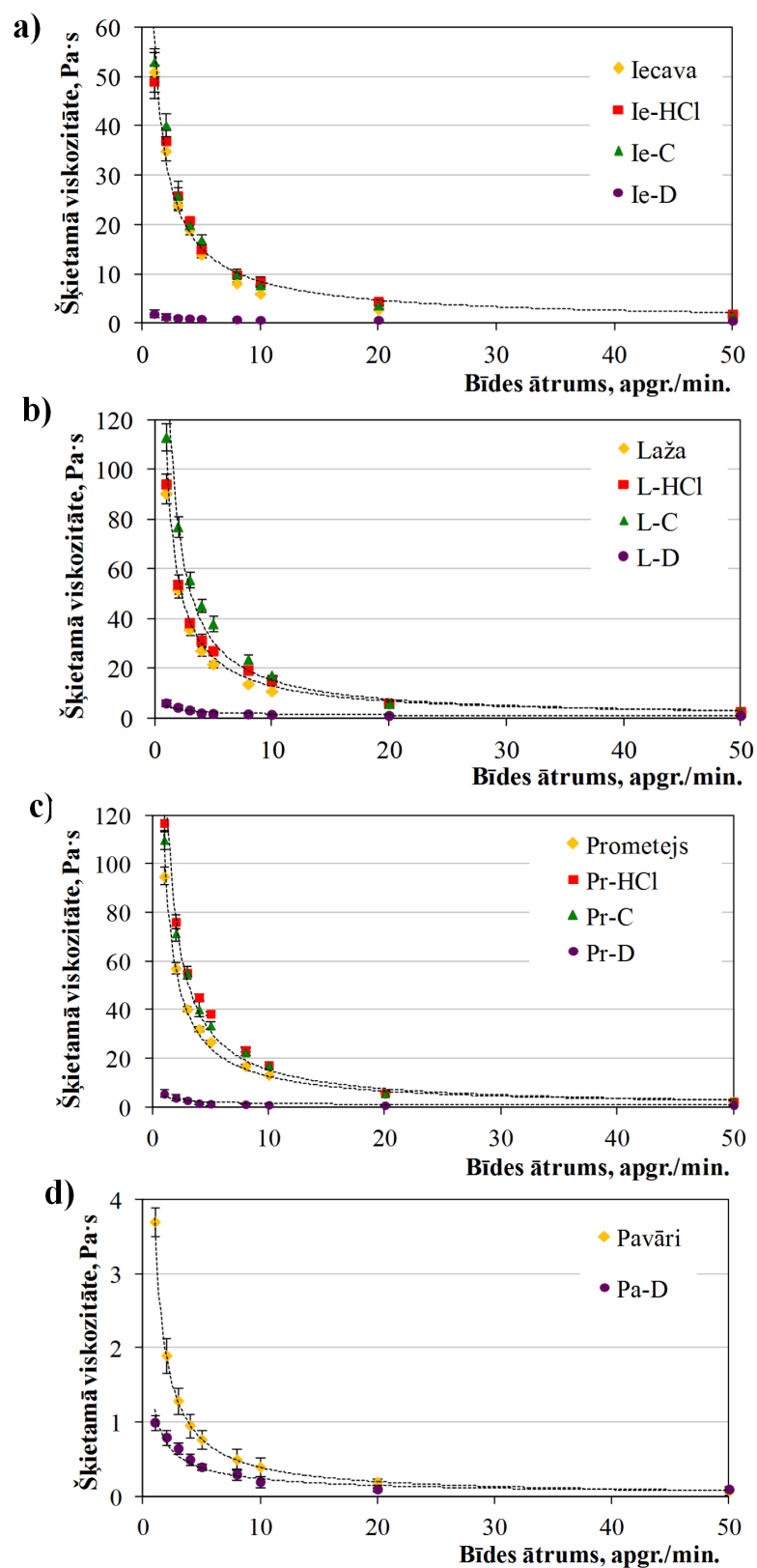
daudzums palielinās par aptuveni 6 % Pavāru māliem, bet pārējiem māliem par 22-27 %. Kosmētiskie māli adsorbē 13-14 %, Pavāru māli – 8-9 %, bet pārējie mālu paraugi – 16-22 % no sākotnēji pieliktā daudzuma (37,5 g). Kosmētisko mālu salīdzinoši zemā adsorbcija varētu būt saistīta ar daļiņu izmēriem, kuras kopumā ir lielākas nekā pārējiem paraugiem, bet Pavāru mālu – ar to mineraloģisko sastāvu.



3.13. att. Adsorbētais oleīnskābes daudzums (izejas koncentrācija 25 mg/ml)

3.6. Mālu/ūdens suspensiju viskozitāte

Visu mālu/ūdens suspensiju viskozitātes ir atšķirīgas (skatīt 3.14. attēlu). Starp neapstrādātiem mālu paraugiem vislielākā viskozitāte ir māliem no Prometeja un Lažas iegulām. Neapstrādātu Iecavas mālu viskozitāte ir aptuveni par 30-40 % mazāka nekā Lažas māliem un par 40-50 % mazāka nekā Prometeja māliem. Kaut arī Iecavas mālos mālu minerālu daudzums ir aptuveni tāds pats kā Lažas mālos, viskozitāti ietekmējošais faktors varētu būt lielāki daļiņu (aglomerātu) izmēri (skatīt 3.10. attēlu) un lielāks laukšpata daudzums. Neskatoties uz to, ka neapstrādātu Pavāru mālu/ūdens suspensiju pH vērtība ir zemāka nekā pārējo mālu suspensijām, to viskozitāte ir daudzkārt zemāka, kam par iemeslu varētu būt viszemākais mālu minerālu un vislielākais kvarca saturs.



3.14. att. Šķietamā viskozitāte 50 m% mālu/ūdens suspensijām a) Iecavas, b) Lažas, c) Prometeja un d) Pavāru māliem atkarībā no apstrādes veida

Pēc karbonātu izšķīdināšanas izmaiņas mālu paraugu viskozitātē ir minimālas. Māliem no Lažas un Prometeja iegulām viskozitāte nedaudz palielinās (izteiktākās izmaiņas ir pie bīdes ātrumiem 1-8 apgr./min), bet Iecavas māliem principā nemainās. Tas izskaidrojams gan ar suspensiju pH samazināšanos (skatīt 3.8. tabulu), jo karbonātu šķīdināšana samazina suspensiju pH un attiecīgi palielina to viskozitāti, gan mālu minerālu daudzuma palielināšanos paraugos pēc karbonātu šķīdināšanas. Iecavas māliem šis pH samazinājums ir salīdzinoši vismazākais, līdz ar to arī izmaiņas viskozitātē ir niecīgas. Turpretī Lažas un Prometeja māliem pH samazinās par ~1,3 vienībām.

Pēc dzelzs savienojumu reducēšanas viskozitāte strauji samazinās. Dzelzs saturošu minerālu atdalīšana no mālu minerālu virsmas palielina daļiņu kopējo negatīvo lādiņu, kas izjauc „kāršu namiņa” trīsdimensionālo struktūru. Tas notiek, jo samazinās pozitīvo lādiņu daudzums uz mālu minerālu daļiņu sāniem un samazinās VS (virsmas pret sāniem) mijiedarbība, kas ir „kāršu namiņa” struktūras pamatā [26]. Šāda viskozitātes samazināšanās pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas ir novērota arī kaolinīta suspensijām [58].

Tā kā Lažas un Prometeja mālu ūdens suspensiju viskozitātes minimāli atšķiras, tālākos pētījumos ar glicerīna suspensijām Prometeja mālus neizmanto.

3.8. tabula

Neapstrādātu un apstrādātu mālu/ūdens suspensiju pH vērtības, stdev $\pm 0,1$

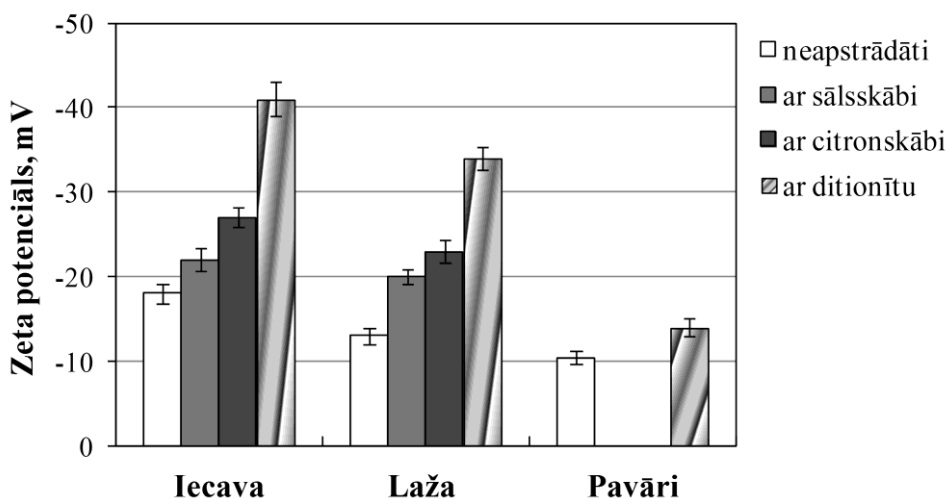
Iegula	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	ar sāļsskābi (-HCl)	ar citronskābi (-C)	ar ditionītu (-D)
Iecava (Ie)	7,3	6,8	6,7	6,8
Laža (L)	7,7	6,4	6,4	7,1
Prometejs (Pr)	7,8	6,5	6,6	7,0
Pavāri (Pa)	6,7	-	-	6,9

3.7. Mālu frakcijas/glicerīna šķīdumu suspensiju analīze un īpašības

Lielākā daļa mālu minerālu viskozitātes pētījumi ir veikti ūdens vidē, bet kosmētisko produktu izveidē pārsvarā izmanto savienojumus ar lielāku viskozitāti. Līdz ar to ir svarīgi noskaidrot, kā mālu minerālu pievienošana izmaina par ūdeni viskozāku šķīdumu viskozitāti un cik koloidāli stabilas ir iegūtās suspensijas. Viens no šādiem savienojumiem ir glicerīns, kas tiek plaši izmantots kosmētiskajos produktos kā mitrinoša komponente [91]. Viskozitātes pētījumi veikti 50 un 90 % glicerīna/ūdens šķīdumos.

3.7.1. Daļiņu zeta potenciāls 50 % glicerīnā

Zeta potenciāls raksturo daļiņu stabilitāti polāros šķīdumos – palielinoties tā vērtībai (tālāk no nulles), palielinās arī daļiņas stabilitāte (skatīt 1.1.2.2. apakšnodaļu). Mālu daļiņu zeta potenciāls, kas redzams 3.15. attēlā, palielinās pēc visiem apstrādes veidiem. Pēc karbonātu izšķīdināšanas un skalošanas tiek atdalīti Ca^{2+} un Mg^{2+} joni un citi šķīstošie savienojumi, kas varētu būt neapstrādātajos mālos, līdz ar to palielinās daļiņu kopējais lādiņš. Pēc karbonātu izšķīdināšanas ar citronskābi, mālu frakcijas zeta potenciāls palielinās vairāk nekā izmantojot sālsskābi. Tas varētu būt saistīts ar organisko savienojumu daļēju sadalīšanos sālsskābes klātbūtnē [161], jo, piemēram, humīnskābes un to sāļu pievienošana palielina mālu minerālu daļiņu kopējo negatīvo lādiņu [62, 133-135], no kā var secināt, ka to atdalīšana samazinātu šo lādiņu.



3.15. att. Mālu frakcijas daļiņu zeta potenciāls 50 % glicerīnā

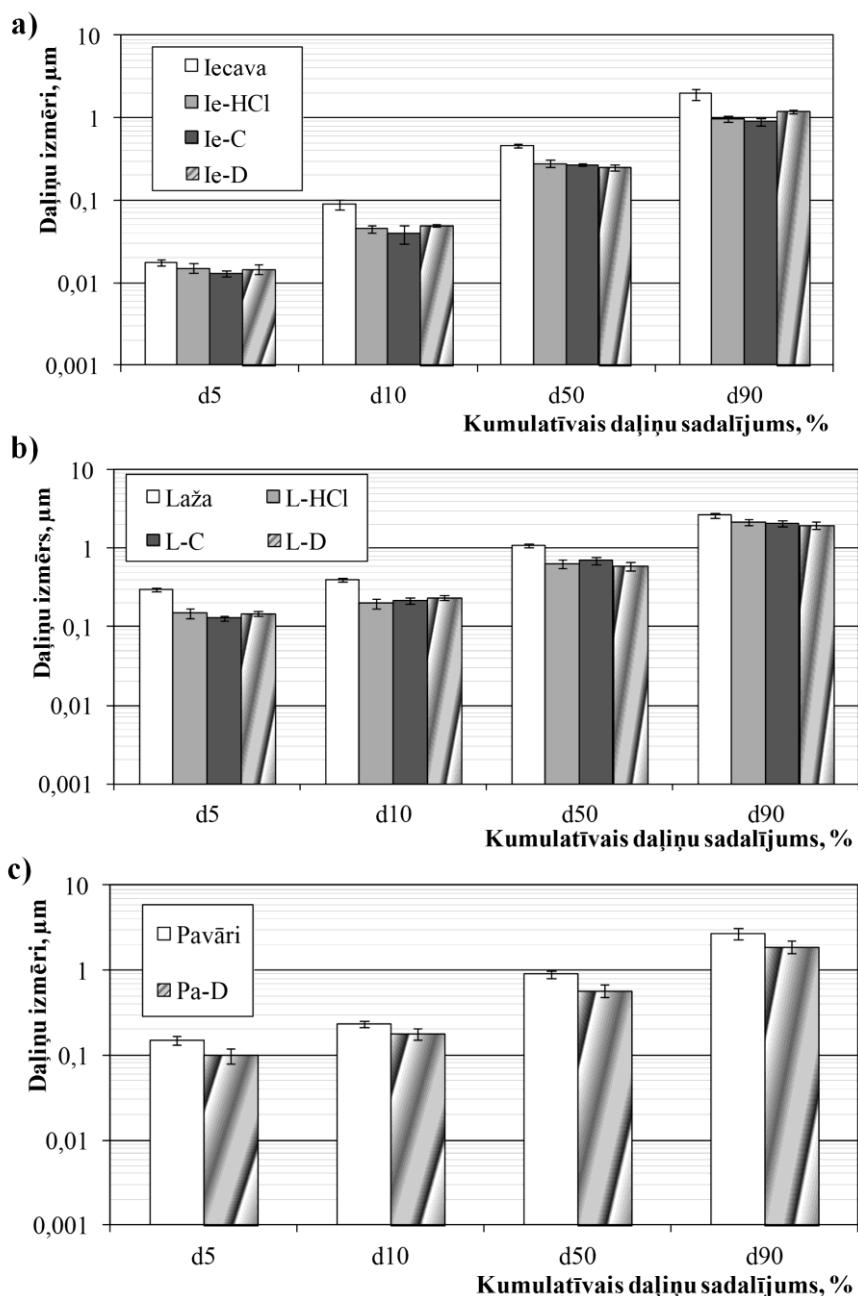
Dzelzi saturošo minerālu daļiņas pārsvarā atrodas uz mālu minerālu daļiņu virsmas, tādējādi samazinot daļiņu kopējo negatīvo lādiņu [10]. Kā jau iepriekš minēts, dzelzs savienojumu atdalīšana no mālu minerālu virsmas palielina daļiņu kopējo negatīvo lādiņu, kas attiecīgi palielina arī zeta potenciālu.

3.7.2. Daļiņu izmēru sadalījums glicerīna suspensijās

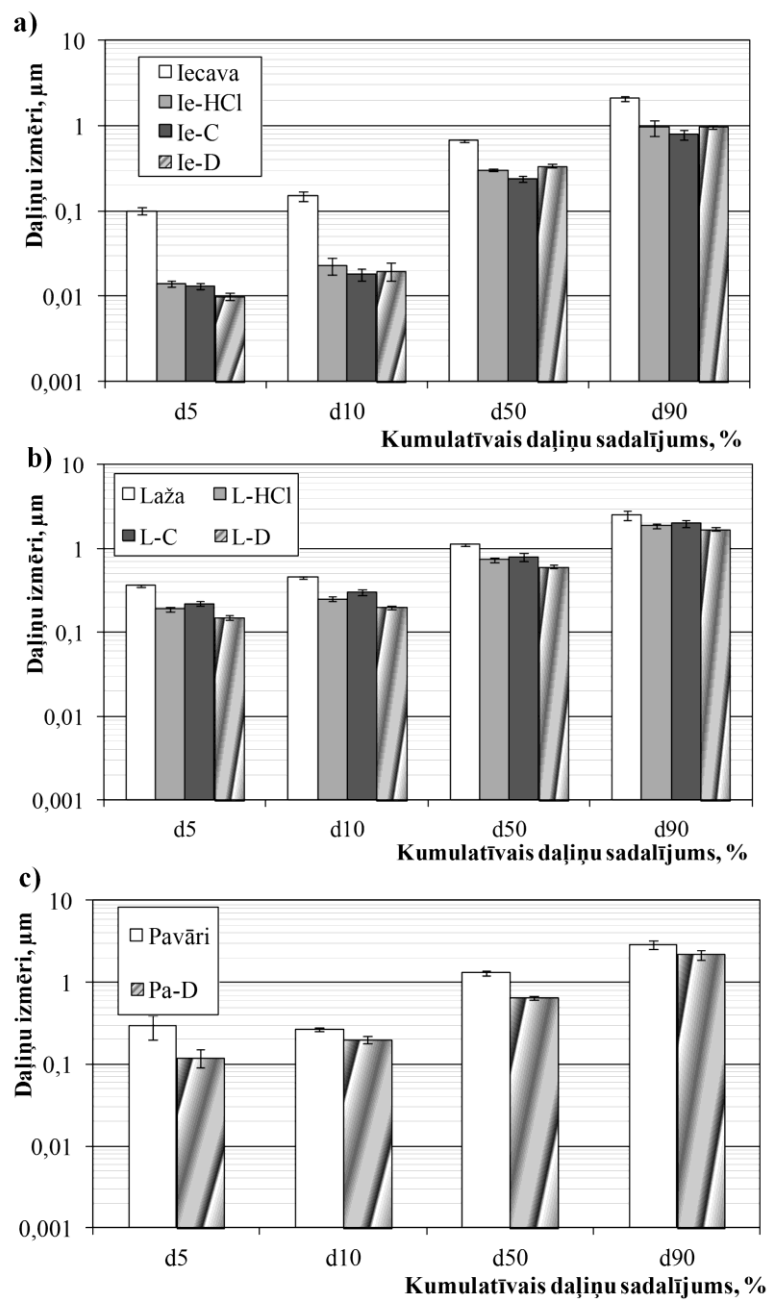
3.16. un 3.17. attēlos redzamas izmaiņas mālu frakcijas daļiņu izmēru sadalījumā glicerīna suspensijās pēc apstrādes. Gan 50 %, gan 90 % glicerīna suspensijās visiem paraugiem pēc apstrādes daļiņu (aglomerātu) izmēri ir mazāki nekā neapstrādātiem

paraugiem. Tas izskaidrojams ar daļiņu aglomerēšanās procesu veicinošo kalcija, magnija un dzelzs jonu atdalīšanu [108].

Kopumā Iecavas mālu paraugu daļiņas ir smalkākas nekā Lažas paraugiem gan 50 %, gan 90 % glicerīna suspensijās. Neliela daļa Iecavas mālu daļiņu ir mazākas par 40 nm, līdz ar to ir iespējama to iekļūšana ādā. Bet kā jau minēts 1.2. apakšnodaļā, mālu minerālu daļiņu forma traucē to akumulēšanos ādas dziļākajos slāņos.



3.16. att. Daļiņu izmēru sadalījums 50 % glicerīna suspensijās a) Iecavas, b) Lažas un c) Pavāru māliem



3.17. att. Daļiņu izmēru sadalījums 90 % glicerīna suspensijās a) Iecavas, b) Lažas un c) Pavāru māliem

3.7.3. Suspensiju viskozitāte 50 % glicerīnā

50 % glicerīns ir Ņūtona šķīdums un tā viskozitāte ir 0,006 Pa·s 20°C temperatūrā.

3.18. attēlā redzams, ka mālu frakcijas pievienošana palielina glicerīna/ūdens šķīduma viskozitāti vairākas reizes. Iegūtās suspensijas ir Neņūtona šķīdumi, konkrēti, pseidoplastiski – palielinot bīdes ātrumu viskozitāte samazinās.

Sakarība starp neapstrādātiem un apstrādātiem māliem ir līdzīga kā ūdens suspensijās – viskozitāte strauji samazinās pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas. Izskaidrojums ir tāds pats kā ūdens suspensiju gadījumā – dzelzs savienojumu atdalīšana palielina kopīgo negatīvo lādiņu uz daļiņas virsmas, kas izjauc „kāršu namiņa” trīsdimensionālo struktūru. Šī teorija literatūrā ir aprakstīta tikai ūdens suspensijām, bet, tā kā glicerīns arī ir polārs šķīdinātājs, tiek pieņemts, ka šī teorija darbojas arī glicerīna suspensijās.

Atkarībā no bīdes ātruma, neapstrādātiem Iecavas māliem ir aptuveni 2 reizes lielāka viskozitāte nekā neapstrādātiem Lažas māliem un aptuveni 4 reizes lielāka nekā Pavāru māliem. Tā pamatā ir atšķirības mineralogiskajā sastāvā un daļiņu izmēru sadalījumā, jo Iecavas mālu frakcija sastāv no lielāka daudzuma illīta un vairāk daļiņām zem 0,1 μm. Pavāru mālu salīdzinoši zemo viskozitāti varētu izskaidrot ar niecīgu organisko savienojumu daudzumu salīdzinot ar Lažas un Iecavas mālu frakcijām (skatīt 3.6. tabulu). Šis pieņēmums balstās uz Langston *et al.* pētījumu par kaolinītu viskozitātes izmaiņām pēc to attīrīšanas, kur viskozitāte samazinājās pēc organisko savienojumu sadalīšanas ar H₂O₂ [58].

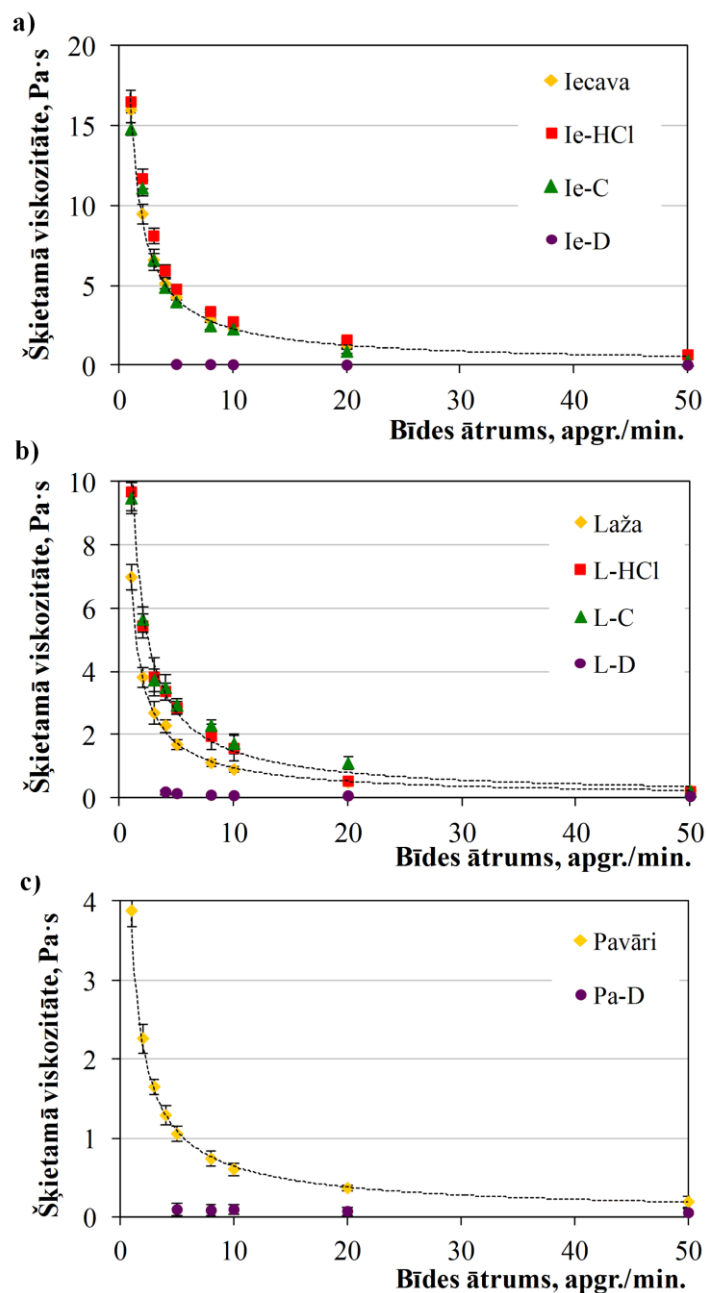
Pēc karbonātu izšķīdināšanas Iecavas māliem viskozitāte nedaudz palielinās tikai paraugam Ie-C, bet Lažas māliem palielinās abiem paraugiem aptuveni 1,4-1,7 reizes, atkarībā no bīdes ātruma. Viskozitātes palielināšanās, tāpat kā ūdens suspensiju gadījumā, ir saistīta ar suspensiju pH vērtību samazināšanos, kas redzamas 3.9. tabulā. Iecavas, Ie-HCl un Ie-C mālu paraugu pievienošana 50 % glicerīna/ūdens šķīdumam palielina to viskozitāti 700-2700 reizes bīdes ātruma robežās 1-5 apgr./min, L-HCl un L-C paraugu pievienošana – aptuveni 500-1600 reizes, bet neapstrādātu Pavāru mālu – tikai 200-650 reizes.

Balstoties uz iegūtajiem rezultātiem var secināt, ka glicerīnu saturošu puscieto produktu viskozitātes palielināšanai var izmantot mālu frakciju, kas iegūta no māliem pēc karbonātu izšķīdināšanas un no neapstrādātiem Iecavas māliem, kas satur nedaudz dolomīta.

3.9. tabula

pH vērtības mālu frakcijas suspensijām 50 % glicerīnā, stdev ± 0,1

Iegula	Apstrādes veids			
	neapstrādāti	ar sālsskābi (-HCl)	ar citronskābi (-C)	ar ditionītu (-D)
Iecava (Ie)	7,4	6,9	6,7	7,1
Laža (L)	7,8	6,9	7,1	7,2
Pavāri (Pa)	6,9	-	-	7,0

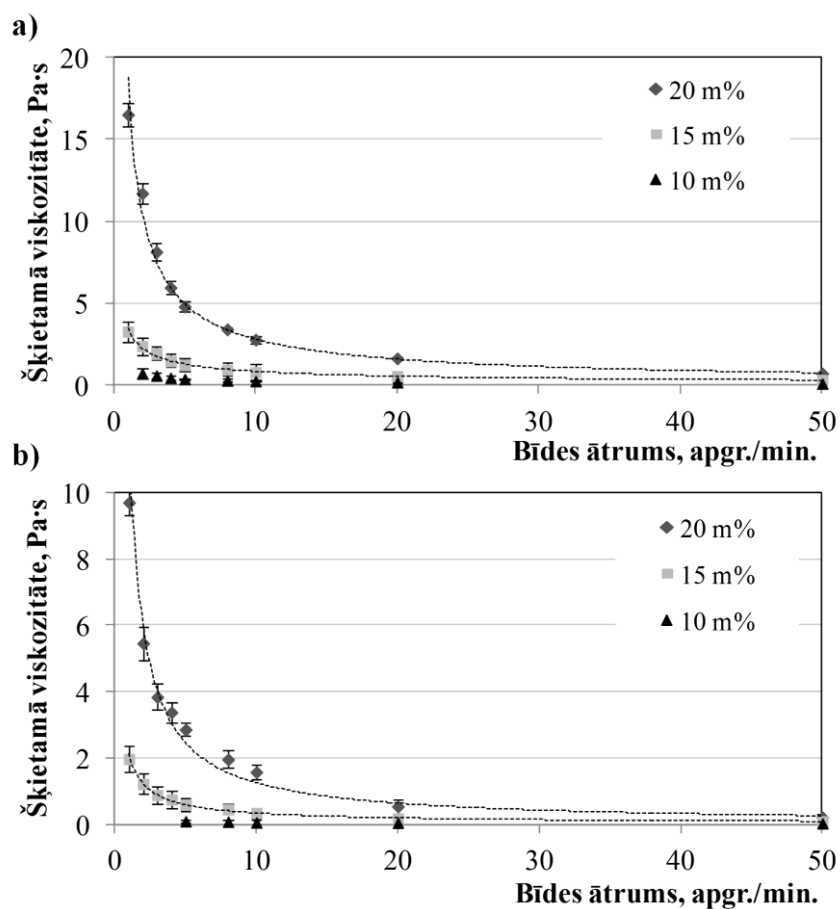


3.18. att. Šķietamā viskozitāte 50 % glicerīna/mālu frakciju suspensijām ar 20 m% a) Iecavas, b) Lažas un c) Pavāru mālu paraugiem atkarībā no apstrādes veida

3.7.4. Suspensiju viskozitāte 50 % glicerīnā atkarībā no mālu koncentrācijas

3.19. attēlā redzama Ie-HCl un L-HCl paraugu koncentrācijas ietekme uz suspensiju viskozitāti 50 % glicerīnā. Atšķaidot mālu koncentrāciju suspensijā no 20 m% uz 15 m%, viskozitāte strauji samazinās aptuveni 3-5 reizes atkarībā no bīdes ātruma. Salīdzinot suspensijas ar koncentrācijām 15 m% un 10 m%, Ie-HCl paraugiem viskozitāte samazinās 3-4 reizes, bet L-HCl paraugiem ~ 3-5 reizes. Iegūtie rezultāti sniedz ieskatu par to, kā mainītos

glicerīna un citu polāru savienojumu saturošu produktu viskozitāte atkarībā no pieliktās mālu frakcijas koncentrācijas.

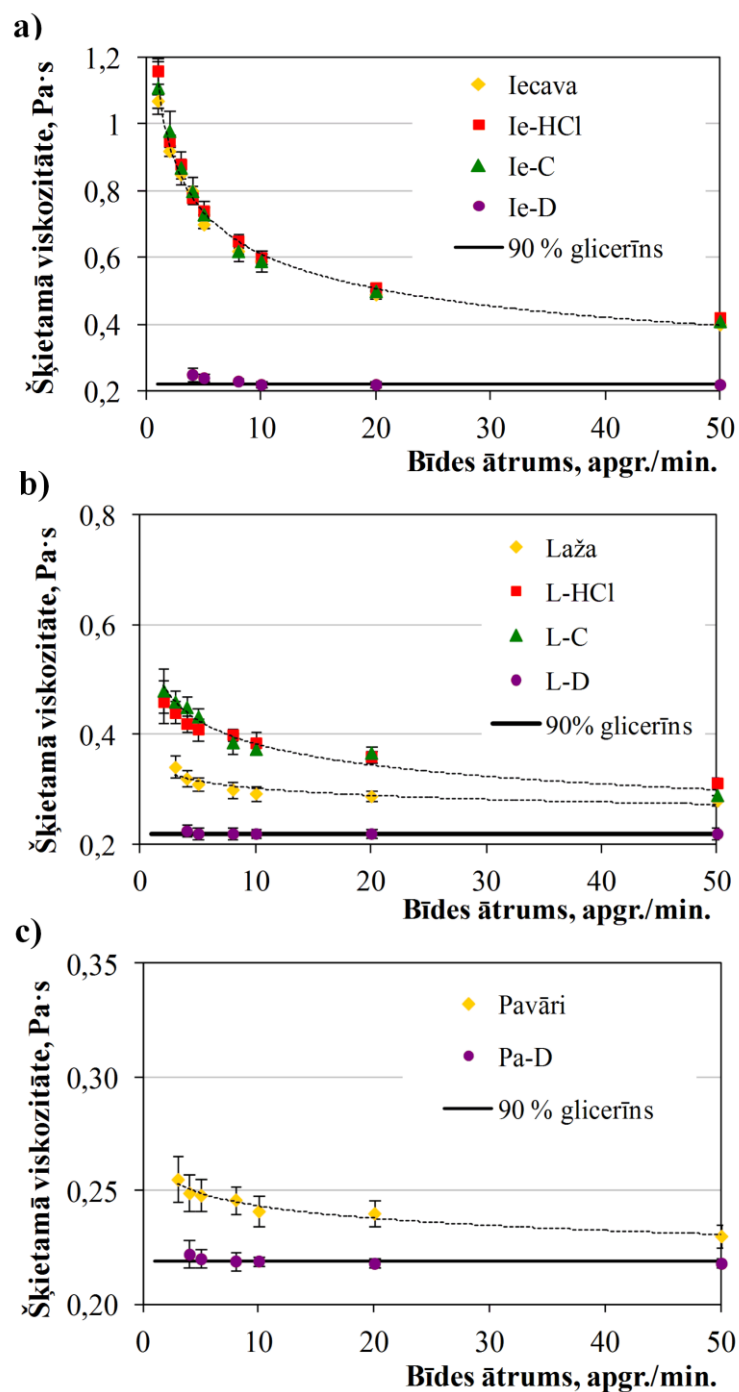


3.19. att. Šķietamā viskozitāte 50 % glicerīna/mālu frakciju suspensijām a) Ie-HCl un b) L-HCl paraugiem atkarībā no mālu koncentrācijas

3.7.5. Suspensiju viskozitāte 90 % glicerīnā

90 % glicerīns ir Ņūtona šķīdums un tā viskozitāte ir 0,219 Pa·s 20 °C temperatūrā. 3.20. attēlā redzams, ka mālu frakcijas pievienošana šim glicerīna šķīdumam palielina viskozitāti vairākas reizes. Tāpat kā 50 % glicerīna/mālu frakcijas suspensijas, arī 90 % glicerīna/mālu frakcijas suspensijas ir pseidoplastiski Ņeņūtona šķīdumi un tām piemīt līdzīgas sakarības viskozitātē atkarībā no mālu apstrādes veida.

Salīdzinot ar 90 % glicerīnu, Iecavas, Ie-HCl un Ie-C paraugu pievienošana palielina viskozitāti aptuveni 3-5 reizes bīdes ātruma robežās 1-5 apgr./min (skatīt 3.20.a attēlu), L-HCl un L-C paraugu pievienošana palielina 2 reizes (skatīt 3.20.b attēlu), bet Pavāru mālu pievienošana – tikai 1,2 reizes bīdes ātruma robežās 2-5 apgr./min (skatīt 3.20.c attēlu). Ie-D, L-D un Pa-D paraugu suspensiju viskozitātes ļoti minimāli atšķiras un sākot ar bīdes ātrumu 3-4 apgr./min. vairs neatšķiras no 90 % glicerīna viskozitātes.



3.20. att. Šķietamā viskozitāte 90 % glicerīna/mālu frakciju suspensijām ar 5 m% a) Iecavas, b) Lažas un c) Pavāru mālu paraugiem atkarībā no apstrādes veida

3.7.6. Suspensiju stabilitāte

Iecavas mālu suspensijas ir daudz stabilākas nekā Lažas mālu (skatīt 3.21. attēlu) un Pavāru mālu (skatīt 3.22. attēlu). Pēc 3 nedēļām visas Iecavas mālu suspensijas 50 % glicerīnā principā nav atslāņojušās, izņemot paraugu Ie-D, kur redzamas smagāko daļiņu nogulsnes. Neapstrādātu Iecavas mālu suspensija 90 % glicerīnā ir nedaudz aglomerējusies un

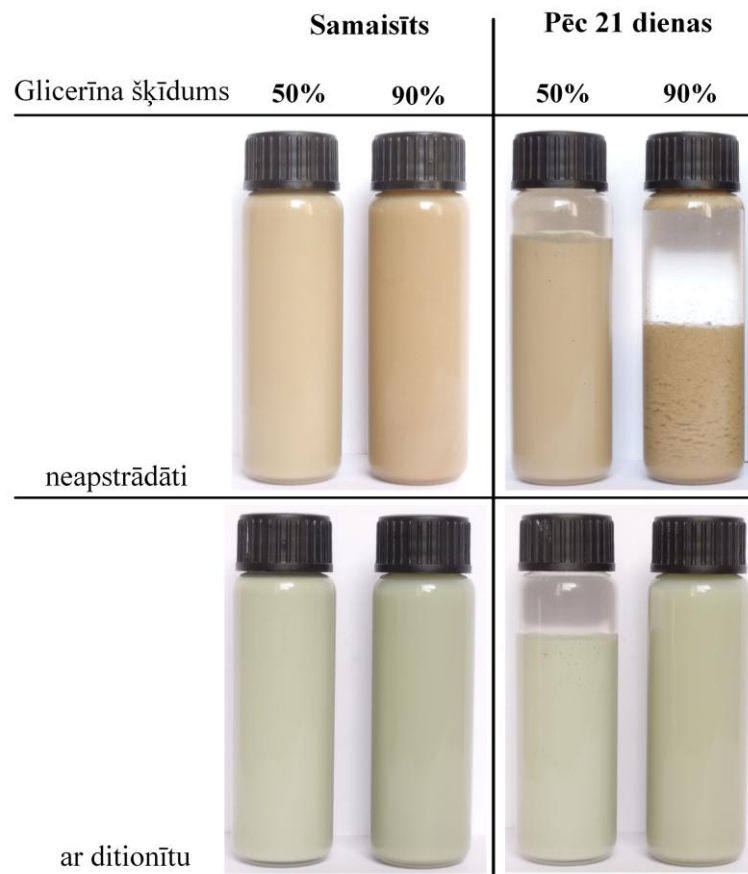
neviendabīgi atslāņojusies, bet pēc apstrādes pārējās suspensijas 90 % glicerīnā nav vizuāli mainījušās. Kā galvenais iemesls varētu būt Iecavas mālu paraugu fāzu sastāvs, kur pārsvarā ir tikai illīts. Šo rezultātus var sasaistīt arī ar zeta potenciāla vērtībām, kur neapstrādātiem Iecavas māliem ir mazāka vērtība nekā māliem pēc apstrādes. Kaut arī zeta potenciāls noteikts 50 % glicerīna vidē, tiek pieņemts, ka arī 90 % glicerīna vidē daļiņu kopējā negatīvā lādiņa attiecība starp paraugiem saglabājas.

Lažas mālu suspensiju stabilitāte diezgan atšķiras no Iecavas mālu stabilitātes. Visas 50 % suspensijas ir strukturāli sedimentējušās. L-D parauga suspensija 50 % glicerīnā ir visvairāk strukturāli sedimentējusies, kaut gan, ņemot vērā zeta potenciāla vērtības, tai ir jābūt visstabilākai. Tas varētu būt saistīts ar lielo paraugu koncentrāciju suspensijās, jo pie lielām cietu daļiņu koncentrācijām daļiņu atgrūšanas spēki izraisa daļiņu novietošanos noteiktā kārtībā (strukturēšanos), kas izraisa strukturālu sedimentēšanos [26]. 50 % glicerīna šķīdumu suspensiju stabilitāte ir saistīta ar to viskozitāti – stabilitāte palielinās palielinoties viskozitātei. 90 % glicerīna suspensiju stabilitāte sakrīt ar mālu daļiņu zeta potenciāla rezultātiem, kur stabilitāte pieaug šādā secībā: Laža < L-HCl < L-C < L-D. L-C paraugiem gan 50 %, gan 90 % glicerīna suspensijā glicerīna šķīduma slānis virs nogulsnešiem ir dzeltenā krāsā. Šāda krāsa liecina par Fe (III) citrāta kompleksu. Šis komplekss var rasties, citronskābei izšķīdinot dzelzs savienojumus nelielos daudzumos, piemēram, gētiņu [162].

Pavāru mālu suspensiju stabilitāte ir ļoti līdzīga Lažas un L-D paraugiem gan 50 %, gan 90 % glicerīna suspensijās.

Glicerīna šķīdums	Samaisīts				Pēc 21 dienas			
	Laža		Iecava		Laža		Iecava	
	50%	90%	50%	90%	50%	90%	50%	90%
neapstrādāti								
ar sāļsskābi								
ar citronskābi								
ar ditionītu								

3.21. att. Iecavas un Lažas mālu/glicerīna suspensijas pēc 21 dienas

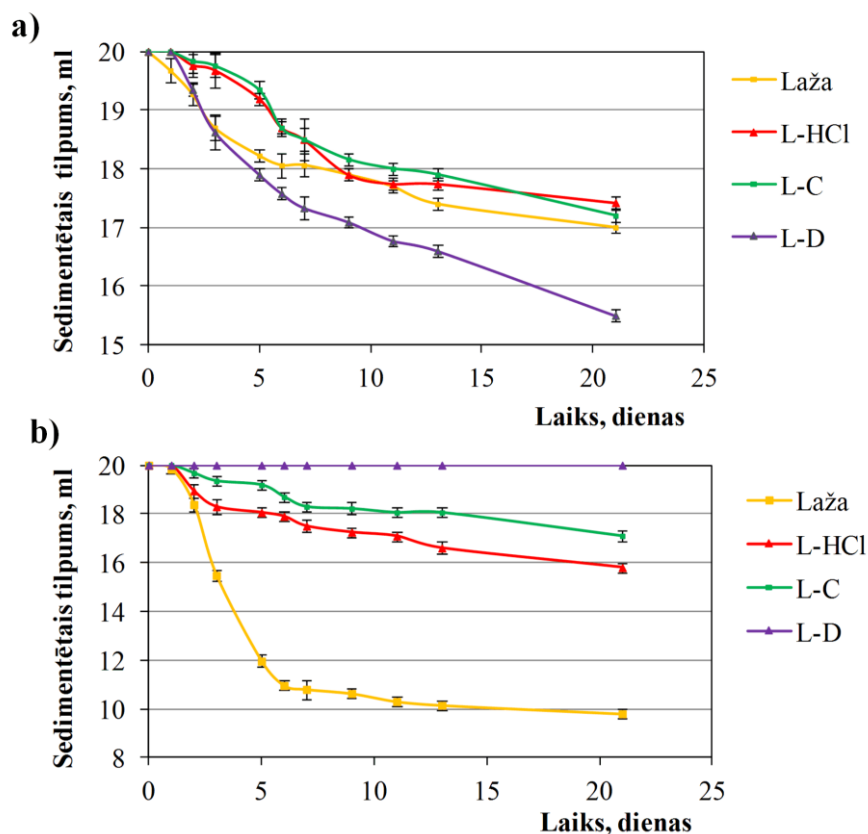


3.22. att. Pavāru mālu/glicerīna suspensijas pēc 21 dienas

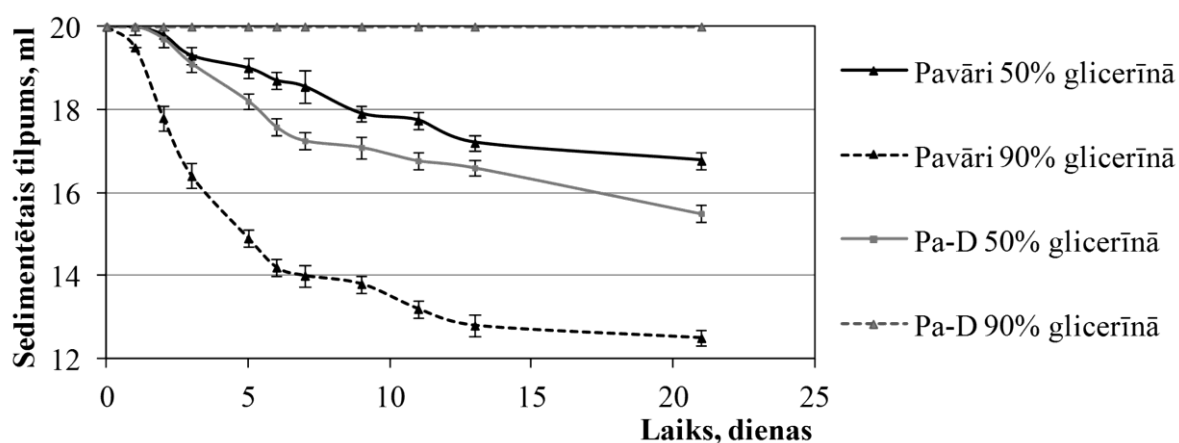
3.23. attēlā redzama visu Lažas mālu paraugu suspensiju sedimentēšanās kinētika 21 dienas garumā. Suspensijas 50 % glicerīnā sedimentējas principā vienmērīgi, izņemot paraugus Laža un L-D. Paraugam Laža sedimentēšanās process visstraujāk notiek pirmajās 5 dienās, bet L-D sedimentējas visātrāk arī pēc 3 nedēļām. Starp 90 % glicerīna suspensijām visstraujāk sedimentējas neapstrādātu Lažas mālu suspensija – 6 dienu laikā 50 % no kopējā tilpuma (20 ml), bet pēc tam šis process notiek lēnām un pakāpeniski. L-HCl un L-C sedimentējas vienmērīgi.

Kā jau iepriekš minēts, Pavāru mālu suspensijām iegūti līdzīgi rezultāti kā Lažas mālu suspensijām, kas redzams 2.24. attēlā. Abas suspensijas 50 % glicerīnā sedimentējas vienmērīgi. Sakarība starp paraugiem Pavāri un Pa-D 50 % glicerīnā ir tāda pati kā starp Laža un L-D, kur Pa-D sedimentējas ātrāk. Sedimentēšanās raksturs 90 % glicerīnā paraugam Pavāri ar paraugu Laža ir līdzīgs, bet sedimentētais tilpums ir mazāks, kas varētu būt saistīts ar atšķirībām minerālo fāžu sastāvā.

Iegūtie rezultāti liecina, ka suspensiju stabilitāti ietekmē ne tikai daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, bet arī suspensiju viskozitāte.



3.23. att. Sedimentēšanās kinētika Lažas mālu paraugiem a) 50 % un b) 90 % glicerīnā suspensijās

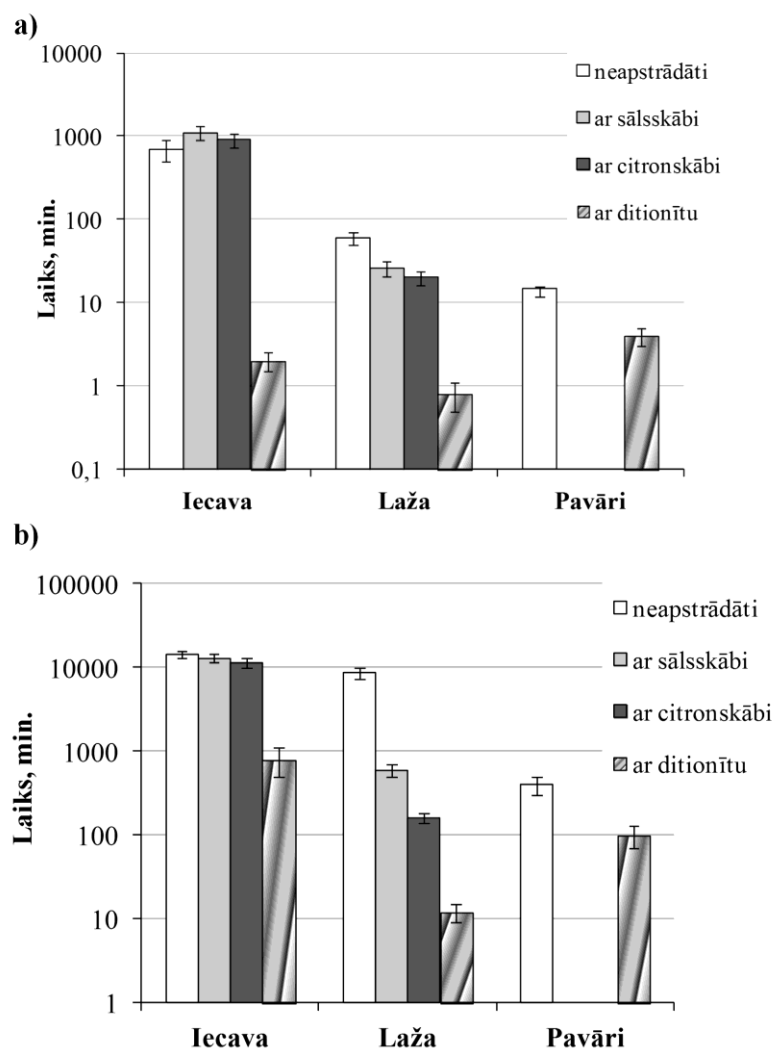


3.24. att. Sedimentēšanās kinētika Pavāru mālu paraugiem

3.8. Emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšana

Kosmētiskie produkti ir arī emulsiju formā, kas ir termodinamiski nestabilas un attiecīgās fāzes laika gaitā atdalās viena no otras. Mālu minerālu pievienošana spēj uzlabot to stabilitāti [24]. Darbā emulsijas pagatavošanā lieto safloras eļļu, kuru izmanto kosmētiskajos

produktos kā neitrālu bāzes eļļu. 3.25. attēlā redzams, ka mālu frakcijas stabilizējošais efekts emulsijām ir atkarīgs no mālu iegulas, apstrādes veida un pievienotās mālu frakcijas koncentrācijas. Visstabilākās ir emulsijas ar pievienotiem neapstrādātiem Iecavas, Ie-HCl, Ie-C un paraugiem – 8-11 dienas pēc 10 m% suspensijas pievienošanas, bet neapstrādātiem Lažas māliem – aptuveni 6 dienas pēc 10 m% suspensijas pievienošanas (skatīt 3.25.b attēlu). Tas ir izskaidrojams ar šo mālu frakciju salīdzinoši lielo viskozitāti (skatīt 3.7.3. apakšnodaļu), jo svarīgs faktors eļļas pilienu stabilizēšanā ir mālu minerālu daļiņu 3D struktūras veidošanās, kur eļļas pilieni tiek „iesprostoti” šajā struktūrā, nespēj pārvietoties un saplūst kopā. Ar to ir izskaidrojama zemā emulsijas stabilitāte ar Pavāru mālu frakciju. Traucējošais faktors emulsiju stabilitātes nodrošināšanai ir liels daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, kā rezultātā daļiņas atgrūžas viena no otras un nespēj veidot blīvu slāni ap eļļas pilienu, tādējādi novēršot to saplūšanu [107].



3.25. att. Emulsijas stabilitāte atkarībā no pievienoto mālu apstrādes veida un koncentrācijas
a) 5 m% un b) 10 m%

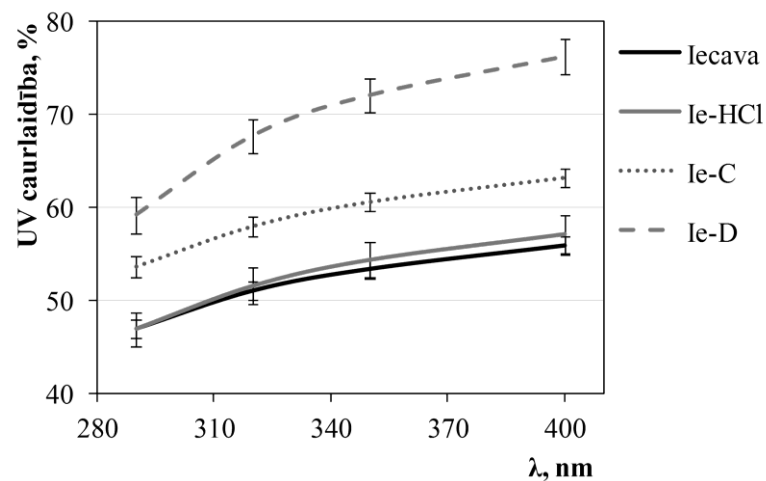
Gan zemā viskozitāte (skatīt 3.7.3. apakšnodaļu), gan lielais negatīvais lādiņš (3.7.1. apakšnodaļu) izskaidro to, ka viszemākā stabilitāte ir emulsijām, kas satur mālu frakciju pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas.

Kaut arī pēc karbonātu izšķīdināšanas gan Iecavas, gan Lažas paraugiem daļiņu kopējais negatīvais lādiņš, kas izteikts kā zeta potenciāls, palielinās, emulsiju stabilitāte attiecībā pret neapstrādātu mālu frakciju samazinās tikai Lažas paraugiem - L-HCl un L-C mālu frakcijām. Tajā pašā laikā L-HCl un L-C mālu frakcijām viskozitāte ir lielāka nekā neapstrādātai Lažas mālu frakcijai, bet aptuveni par 1,5 reizēm mazāka nekā Iecavas, Ie-HCl un Ie-C mālu frakcijām, kas ir saistīts ar lielāku kvarca daudzumu Lažas paraugu mālu frakcijās. No tā var secināt, ka L-HCl un L-C mālu frakcijas viskozitāte ir pārāk maza, lai kompensētu kopējā negatīvā lādiņa ietekmi uz emulsiju stabilitātes samazināšanos.

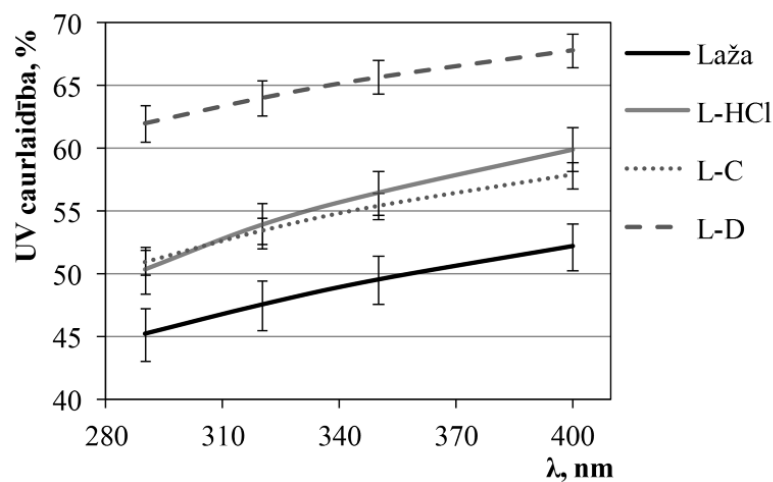
No iegūtajiem rezultātiem ar secināt, ka emulsiju stabilizēšanā jāizmanto mālu frakcija ar augstu viskozitāti polāros šķīdumos. Tikai illītu saturošu mālu minerālu izmantošana nav pietiekoši efektīva un papildus būtu jāizmanto virsmaktīvas vielas, kuru klātbūtne uzlabo emulsiju stabilitāti [107].

3.9. UV starojuma caurlaidība un SPF vērtības

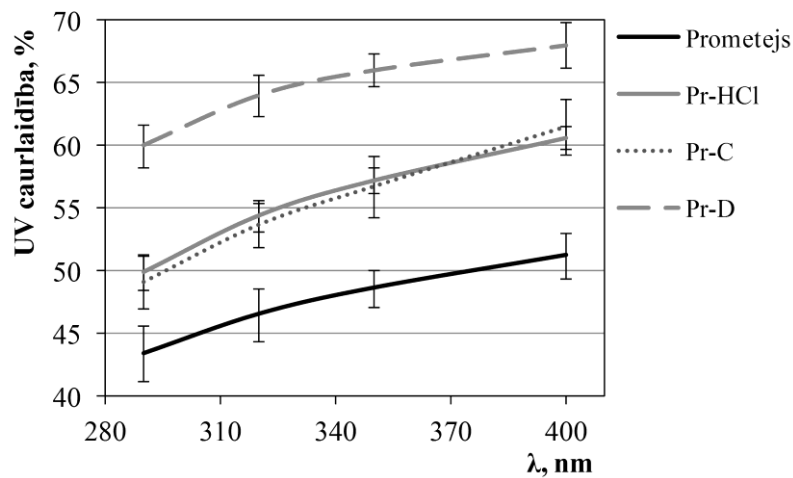
UV starojuma caurlaidību mēra 290-400 nm diapazonā, kas izvēlēts balstoties uz UV starojuma iedalījumu. To iedala trīs reģionos: UV-C (200 – 280 nm), UV-B (280 – 320 nm) un UV-A (320 – 400 nm) [151, 157, 153]. UV-A izraisa ādas apdegumu, UV-B var veicināt ādas vēzi, UV-C ir viskaitīgākais, bet to pārsvarā aiztur ozona slānis [95]. 3.26., 3.27. un 3.28. attēlos redzama mālu suspensiju 50 % glicerīnā UV starojuma caurlaidība pirms un pēc mālu apstrādes. Grafikā attēloti mālu UV caurlaidības rezultāti pie 290 nm (UV-B rajona sākums), 320 nm (UV-B rajona beigās, UV-A rajona sākums), 350 nm (UV-A rajons) un 400 nm (UV-A rajona beigu vērtība). Pēc karbonātu šķīdināšanas caurlaidība palielinās par 5-10 %, bet pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas caurlaidība palielinās visvairāk - aptuveni par 15-20 % atkarībā no viļņu garuma. Tas nozīmē, ka samazinās UV starojuma aizsardzības spēja un attiecīgi arī SPF vērtības, kas redzamas 3.29. attēlā. Hoang-Minh et al. pētījumos [95] arī ir iegūti šādi rezultāti, respektīvi, pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas, izmantojot DCH sistēmu (ar nātrija ditionītu), UV starojuma caurlaidība samazinās. Kā jau minēts 1.2.1.2. apakšnodaļā, palielinoties hematīta koncentrācijai mālos, attiecīgi samazinās UV caurlaidība. Līdz ar to UV starojuma aizsargkrēmos ir lietderīgi izmantot dzelzs savienojumus saturošus mālu minerālus.



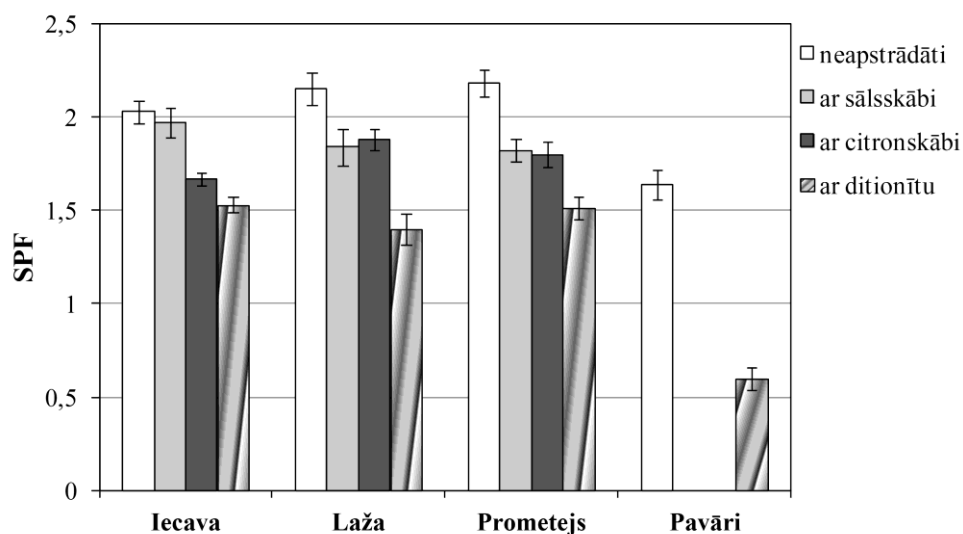
3.26. att. Apstrādes ietekme uz UV caurlaidību Iecavas māliem (konc. 20 m%) 50 % glicerīnā



3.27. att. Apstrādes ietekme uz UV caurlaidību Lažas māliem (konc. 20 m%) 50 % glicerīnā

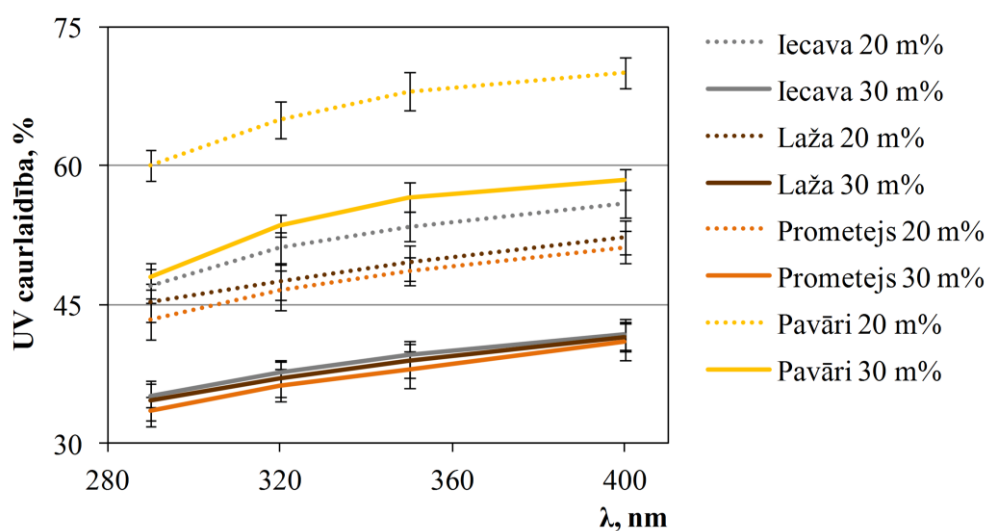


3.28. att. Apstrādes ietekme uz UV caurlaidību Prometeja māliem (konc. 20 m%) 50 % glicerīnā

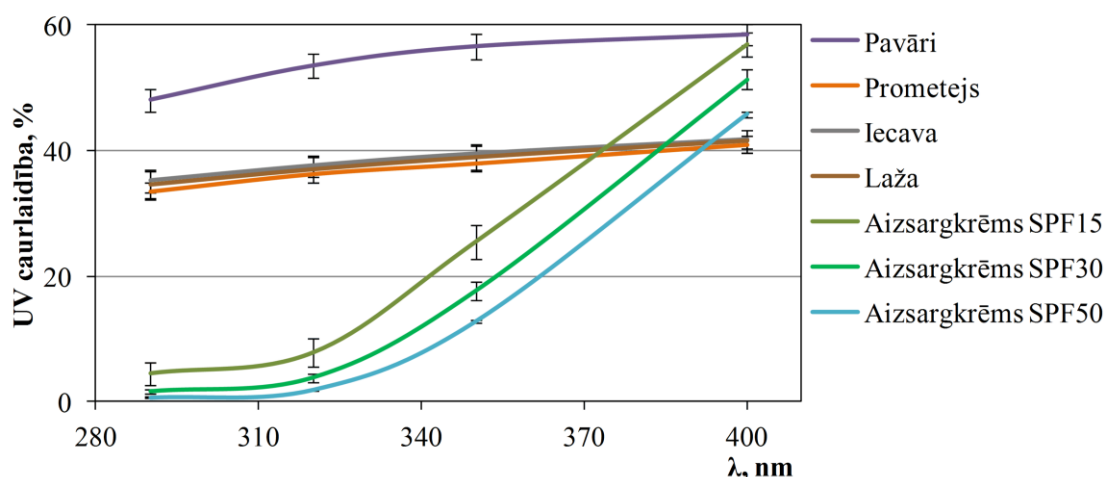


3.29. att. Neapstrādātu un apstrādātu mālu SPF vērtības (mālu koncentrācija suspensijā 20 m%)

3.30. attēlā redzams, ka, palielinot mālu koncentrāciju par 10 m% (no 20 uz 30 m%), UV caurlaidība samazinās – Iecavas māliem par 26-27 %, Lažas māliem par 21-23 %, Prometeja māliem par 24-26 % un Pavāru māliem par 18-21 %. Līdz ar to attiecīgi arī palielinās SPF vērtības: Iecavas māliem - $2,6 \pm 0,1$, Lažas māliem - $2,7 \pm 0,1$, Prometeja māliem - $2,8 \pm 0,1$, bet Pavāru māliem - $1,9 \pm 0,1$. Pavāru māli uzrāda vislielāko UV caurlaidību, jo satur vismazāk dzelzs savienojumu.



3.30. att. UV starojuma caurlaidība neapstrādātiem māliem atkarībā no mālu koncentrācijas



3.31. att. UV caurlaidība neapstrādātiem māliem ar koncentrāciju 30 m% un komerciāliem saules aizsargkrēmiem

Komerčiālie saules aizsargkrēmi daudz intensīvāk aiztur UV starojumu visā UV-B un UV-A sākuma diapazonā (skatīt 3.31. attēlu), līdz ar to tiem ir attiecīgi lielākas SPF vērtības. Neskatoties uz salīdzinoši zemajām mālu SPF vērtībām, mālu minerālus var izmantot UV aizsargkrēmos. Lielai daļai TiO_2 saturošajiem krēmiem speciāli pievieno dzelzs oksīdu pigmentu, lai produkts iegūtu gaiši brūnu nokrāsu, jo tīrs TiO_2 ir balts [98]. Tā kā lielākā daļa Latvijā esošo mālu ir dabīgi brūni, tos varētu izmantot kā pigmentu, piemēram, tonālajos krēmos. Tajā pašā laikā mālu pievienošana arī palielinātu produkta SPF vērtību, kas attiecīgi samazinātu sintētisko UV filtru nepieciešamo daudzumu noteiktas SPF vērtības nodrošināšanai. tonālajos krēmos, vienlaicīgi nodrošinot arī nelielu aizsardzību pret UV starojumu.

3.10. Antibakteriālās īpašības

Antibakteriālās īpašības nosaka pastām, kas satur Iecavas un Lažas mālus bez un ar HAp/Ag (skatīt 3.10. tabulu). Rezultāti rāda, ka pēc 30 minūtēm, 1 un 2 stundām *Ps. aeruginosa* un *C. albicans* atšķirības augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un visiem 6 paraugiem praktiski nav novērojamas. Ar *S. aureus* baktērijām ir tieši tāpat, izņemot 3. paraugu, kur baktēriju skaits ir aptuveni par 33 % mazāks nekā kontroles platē.

3.10. tabula

HAp/Ag koncentrācija mālu pastās, m%

Māli	Iecava			Laža		
Parauga nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.
HAp/Ag konc., m%	0	5	15	0	5	15

Pēc 24 stundām atšķirības *Ps. aeruginosa* augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati nav novērojamas 1., 2. un 4. paraugam. Dažas kolonijas novērojamas 3. paraugam, bet 5. un 6. paraugam baktēriju augšana nav novērojama. *C. albicans* augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati nav 1. un 2. paraugam, bet reta kolonija augšana tiek novērota uz 3., 4., 5. un 6. paraugu platēm. *S. aureus* atšķirības augšanas raksturā un intensitātē starp kontroles plati un paraugu plati nav novērojamas 1., 4., un 5. paraugam. Retu augšanu novēro uz 2. un 3. parauga, bet uz 6. parauga plates augšana ir nomākta aptuveni par 50 %.

Iegūtie rezultāti liecina, ka Lažas un Iecavas māliem nepiemīt antibakteriālas īpašības, bet, pievienojot sudrabu saturošu hidroksilapatītu, ir iespējams uzlabot mālu saturošu produktu antibakteriālās īpašības.

3.11. Tehnoloģiskās shēmas mālu apstrādei to izmantošanai kosmētiskajos produktos

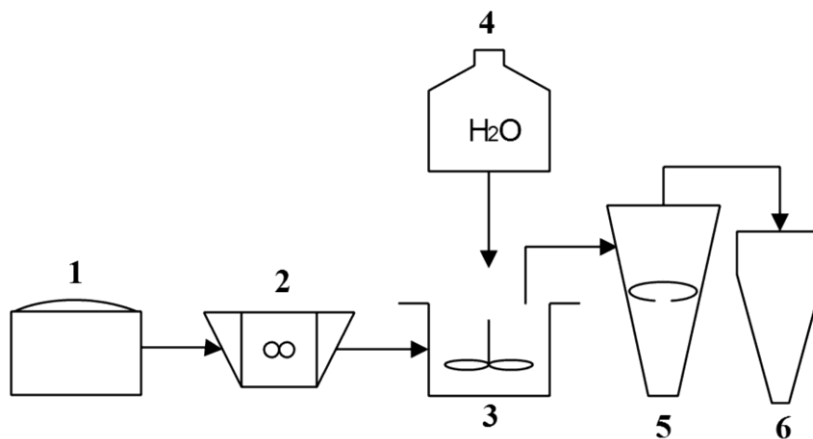
Ņemot vērā iegūtos rezultātus, ir izstrādātas iespējamās mālu sagatavošanas tehnoloģijas atkarībā no to pielietojuma mērķa kosmētiskajos produktos. Tā kā mālu īpašības ir atkarīgas no to mineraloģiskā sastāva, izstrādātās shēmas ir attiecināmas tikai uz māliem ar līdzīgu mineraloģisko sastāvu kā darbā pētītajiem māliem.

3.11.1. UV starojuma filtri

Vismazāko UV caurlaidību uzrāda neapstrādāti Iecavas, Lažas un Prometeja māli. Tā kā aizsardzību pret UV stariem uzlabo dzelzs savienojumu klātbūtne, izmantot var arī mālus ar lielāku dzelzs savienojumu saturu nekā Iecavas, Lažas un Prometeja māliem.

3.32. attēlā redzama tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei ar mērķi tos tālāk izmantot kā UV filtrus dažādos kosmētiskajos produktos ar mazām SPF vērtībām. Pēc mālu iegūšanas tos uzglabā angārā (1) un ļauj nedaudz izzūt. Tas ir vajadzīgs, lai būtu vieglāk veikt to drupināšanu (2). Mālu žūšanas ilgums ir atkarīgs no to sākotnējā mitruma. Pamatojoties uz literatūras datiem, vēlmais vidējais mitruma daudzums ir 15-20 % [110, 111]. Pēc drupināšanas tos pārvieto tilpnē (3), pievieno ūdeni (4) un maisa ar mehānisko maisītāju, lai mālu minerālu daļiņas ātrāk disperģētos ūdenī. Maisīšanai nepieciešamais laiks ir atkarīgs no mālainās frakcijas daudzuma – jo tā ir lielāka, jo ilgāks laiks vajadzīgs. Pēc tam smagākajām daļiņām ļauj sedimentēties, kur sedimentēšanās laiku aprēķina pēc Stoksa vienādojuma atkarībā no vēlāmā daļiņu izmēra suspensijā. Tālāk suspensiju aizvada uz centrifūgu vai hidrociklonu (6), kur iegūst mālu frakciju zem 2 μm. Centrifugēšanas laiks ir atkarīgs no centrifūgas parametriem un izvēlētajiem apgr./min. un to aprēķina izmantojot 2.5. formulu

(skatīt 2.2.4. apakšnodaļu). Frakcionēšanu veic līdz suspensija kļūst viegli caurspīdīga. Izmantojot hidrociklonu, ražīguma un iegūtās frakcijas tīrības uzlabošanai hidrociklonus var saslēgt virknē. Iegūto mālu frakciju tālāk pārvieto uz izsmidzināšanas vai suspendētā slāņa žāvētavu (7).



1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tilpne, 4 - destilēts ūdens, 5 – hidrociklons vai centrifūga, 6 – izsmidzināšanas vai suspendētā slāņa žāvētava

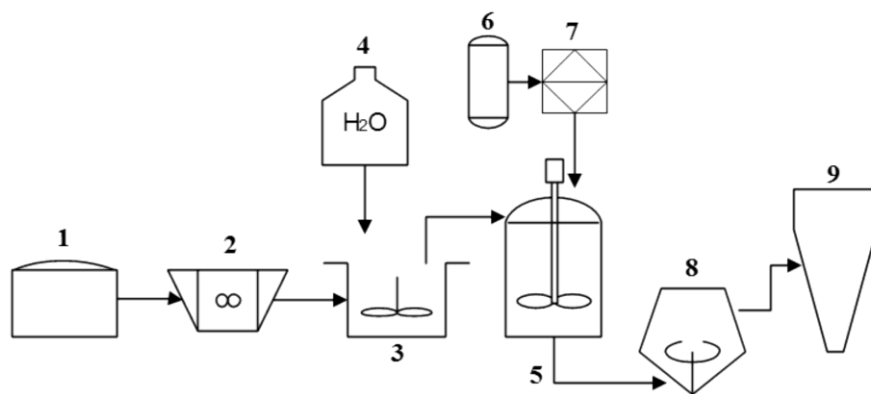
3.32. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai kā UV filtri

3.11.2. Sorbenti sejas un ķermeņa maskās

Salīdzinot ar neapstrādātiem māliem, vislabākos adsorbcijas rezultātus uzrāda paraugi pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas. Tajā pašā laikā organisko savienojumu adsorbcija uz neapstrādātiem māliem un pēc karbonātu izšķīdināšanas ir pielīdzināma komerciālajiem kosmētiskajiem māliem (izņemot Pavāru mālus). Līdz ar to paaugstinātas sebuma adsorbcijas vajadzībām var izmantot no dzelzs savienojumiem attīrītus mālus, bet profilakses nolūkos - neapstrādātus vai pēc karbonātu izšķīdināšanas, ja mālu pH ir bāzisks.

3.33. attēlā redzama tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to tālākai pielietošanai kā attīrošas sejas un ķermeņa maskas ar vidēju adsorbcijas spēju. Tehnoloģiskās shēmas sākuma posms un tā apraksts no mālu iegūšanas līdz mālu maisīšanai (ieskaitot) ir tāds pats kā mālu apstrādei to tālākai izmantošanai kā UV starojuma filtri (skatīt 3.11.1. apakšnodaļu). Pēc tam suspensiju nostādina, lai noteiktā suspensijas slānī būtu daļiņas ar izmēru zem 63 μm . Nepieciešamo sedimentēšanās laiku var aprēķināt pēc Stoksa vienādojuma. Pēc noteikto suspensijas slāni pārvieto uz trauku ar maisītāju un gāzu novadcauruli (5) karbonātu izšķīdināšanai. 1 M sālskābi (6) pievieno ar dozatoru (7) kontrolējot, lai pH nebūtu zemāks par 4,5. Tā kā paraugi pēc apstrādes ar abām skābēm uzrādīja ļoti līdzīgas adsorbcijas īpašības, skābes izvēle ir balstīta uz izmaksām, šķīdināšanai nepieciešamo laiku un skalošanas

reižu skaitu. Neskatoties uz to, ka noteikta karbonātu daudzuma izšķīdināšanai nepieciešamais 1M citronskābes tilpums ir aptuveni 3 reizes mazāks nekā 1 M sālskābes, sālskābes izmantošana tomēr ir lētāka. Papildu sālskābes izmantošanas priekšrocības ir tās, ka izšķīdināšanai nepieciešamais laiks ir apmēram 2 reizes mazāks, kā arī ir mazāks skalošanas reižu skaits. Kad suspensijas pH ir aptuveni 5 un nemainās vairākas stundas, to pārvieto uz čaulīšu filtru vai rotācijas vakuumfiltru (8), kur vairākas reizes tiek veikta mālu filtrēšana un skalošana, kamēr filtrāta elektrovadītspēja ir mazāka par 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pēc tam mālu nogulsnes žāvē suspendētā slāņa žāvētavā (9).

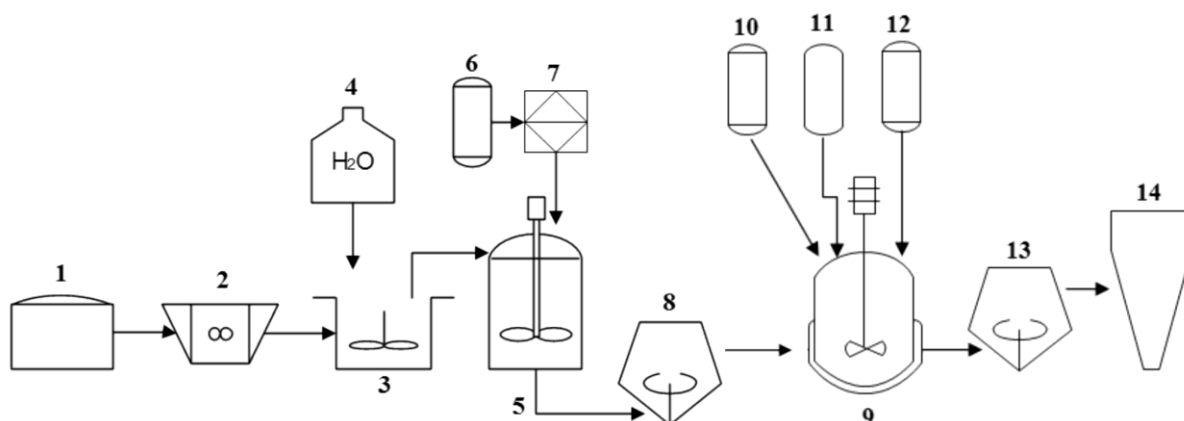


1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tilpne, 4 - destilēts ūdens, 5 – trauks ar mehānisko maisītāju, gāzu novadcauruli un pH sensoru, 6 - 1 M sālskābe, 7 – dozators, 8 - čaulīšu filtrs vai cilindriskais vakuumfiltrs, 9 - suspendētā slāņa žāvētava

3.33. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai kā attīrošas maskas ar vidēju adsorbciju

Mālu adsorbcijas īpašību uzlabošanu var veikt izmantojot 3.34. attēlā redzamo tehnoloģisko shēmu. Apraksts no mālu iegūšanas līdz filtrēšanai un skalošanai (ieskaitot) ir tāds pats kā 3.33. attēlam. Skalošanu veic līdz filtrāta vides pH ir aptuveni 7. Pēc tam mālu nogulsnes pārvieto uz termostatējamo reaktoru ar mehānisko maisītāju (9). Pirms dzelzs savienojumu atdalīšanas, noskaidro, kāda ir mālu masa reaktorā, lai var aprēķināt nepieciešamo 3 M nātrija citrāta (10) un 1 M nātrija hidrogēnkarbonāta (11) šķīduma un sausa nātrija ditionīta (12) daudzumu (skatīt 2.2.3. apakšnodaļu). Sākumā pievieno nātrija citrātu un nātrija hidrogēnkarbonātu, suspensiju uzsilda līdz 75-80 °C temperatūrai un pēc tam pievieno nātrija ditionītu. Pēc aptuveni 15 minūtēm suspensijas krāsai jāmainās uz zilganpelēku. Ja tā nenotiek, pievieno vēl nedaudz ditionīta. Pēc krāsas maiņas suspensiju karsē tajā pašā temperatūrā vēl 15 minūtes. Tad suspensiju filtrē ar čaulīšu filtru vai rotācijas vakuumfiltru (13) un sākumā skalo dažas reizes ar NaCl šķīdumu un pēc tam vairākas reizes ar ūdeni,

kamēr filtrāta elektrovadītspēja ir mazāka par $100 \mu\text{S}/\text{cm}$. Pēc tam mālu nogulsnes žāvē suspendētā slāņa žāvētavā (14).



1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tilpne, 4 - destilēts ūdens, 5 – trauks ar mehānisko maisītāju, gāzu novadcauruli un pH sensoru, 6 – 1 M sāļsskābe, 7 – dozators, 8, 13 - čaulīšu filtrs vai cilindriskais vakuumfiltrs, 9 – termostatējams reaktors ar mehānisko maisītāju, 10 – 3 M nātrija citrāts, 11 – 1 M NaHCO_3 , 12 - nātrija ditionīts, 14 - suspendētā slāņa žāvētava

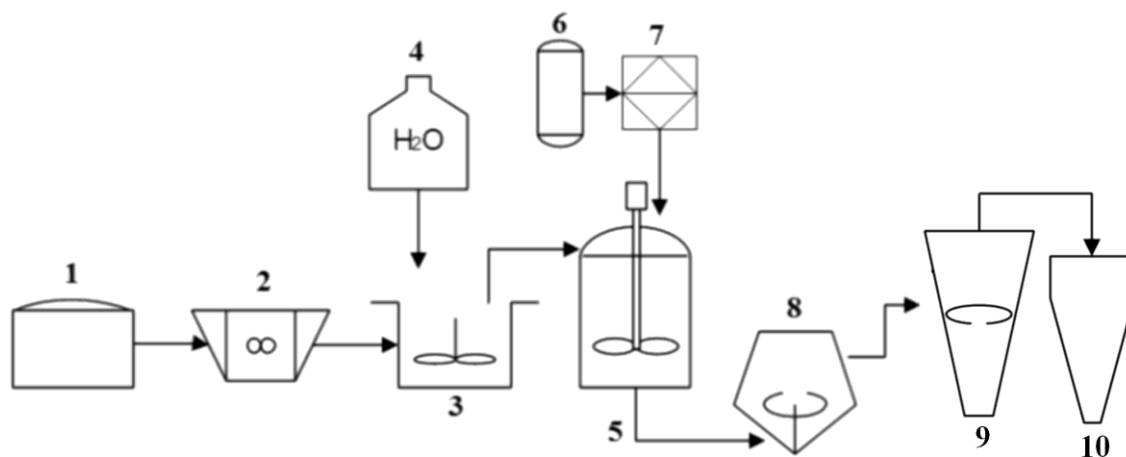
3.34. att. Tehnoloģiskā shēma mālu apstrādei to izmantošanai kā attīrošas maskas ar paaugstinātu adsorbcijas spēju

3.11.3. Biezinātāji un emulgatori

No pētītajiem māliem, glicerīna šķīdumu viskozitāti visvairāk palielina neapstrādātu Iecavas, Ie-HCl un Ie-C mālu paraugu pievienošana, bet, pievienojot Lažas mālus pēc karbonātu izšķīdināšanas un neapstrādātus Pavāru mālus, viskozitāte palielinās aptuveni 1,5-2 un 3-4 reizes mazāk, attiecīgi. No šī viedokļa skatoties, visizdevīgāk ir izmantot Iecavas mālus, bet tajā pašā laikā kosmētiskie produkti ir ar dažādām viskozitātēm (biezāki un šķidrāki) un svarīgs faktors arī ir mālu krāsa. Baltos Pavāru mālus varētu izmantot zemas viskozitātes produktos kā vienu no biezinātājiem, piemēram, šampūnos. Brūnie Lažas un Prometeja māli būtu piemēroti izmantošanai dekoratīvajā kosmētikā (krēmveida acu ēnas, tonālie krēmi), kā arī saules aizsargkrēmos, vienlaicīgi pildot arī UV starojuma aizsardzības funkciju. Pelēkos Iecavas mālus varētu izmantot krēmveida acu ēnās, šampūnos un ziepēs. Tā kā, atšķirībā no Iecavas māliem, Lažas un Pavāru māli neveido tik stabilas suspensijas, nepieciešamības gadījumā papildus jāpievieno daļiņu stabilizējošas vielas.

Iespējamā Pavāru mālu (nekarbonātisko) apstrādes tehnoloģiskā shēma to tālākai izmantošanai kā biezinātāji ir tāda pati kā 3.32. attēlā redzamā. Karbonātus saturošo Iecavas un Lažas mālu apstrādes shēma redzama 3.35. attēlā. Apraksts no mālu iegūšanas līdz filtrēšanai un skalošanai (ieskaitot) ir tāds pats kā 3.33. attēlam. Tālāk, izmantojot

hidrociklonu vai centrifūgu (9), iegūst mālu frakciju zem $2\ \mu\text{m}$ un žāvē to suspendētā slāņa žāvētavā (10).



1 - neapstrādāti māli, 2 - drupināšana, 3 - maisīšanas un nostādināšanas tilpne,
4 - destilēts ūdens, 5 – trauks ar mehānisko maisītāju, gāzu novadcauruli un pH
sensoru, 6 - 1 M sālsskābe, 7 – dozators, 8 - čaulīšu filtrs vai cilindriskais
vakuumfiltrs, 9 - centrifūga vai hidrociklons, 10 - suspendētā slāņa žāvētava

3.35. att. Tehnoloģiskā shēma karbonātus saturošu mālu apstrādei to izmantošanai kā biezinātāji

Ņemot vērā emulsiju eļļa-ūdenī stabilizēšanas rezultātus, kā emulgatorus var izmantot mālu frakcijas, kuri veido viskozas suspensijas. Palielinoties suspensiju viskozitātei, palielinās arī emulsiju stabilizējošais efekts. No pētītajiem māliem kā emulgatorus visefektīvāk var izmantot neapstrādātu Iecavas mālu frakciju, kuru iegūst pēc 3.32. attēlā redzamās shēmas un apraksta 3.11.1. apakšnodaļā.

SECINĀJUMI

1. Latvijas illītu mālu īpašības to izmantošanai kosmētikā ir atkarīgas no mālu minerālu daudzuma, citu minerālu klātbūtnes un daļiņu izmēru sadalījuma.
2. Illītu saturošu mālu frakcijas, kas iegūtas no neapstrādātiem māliem un pēc karbonātu izšķīdināšanas, var izmantot kā biezinātājus glicerīnu saturošos produktos, jo to pievienošana uzlabo glicerīna/ūdens šķīdumu reoloģiskās īpašības – vairākas reizes palielina viskozitāti un nodrošina pseidoplastisku šķīduma plūsmu.
3. Neapstrādātus un apstrādātus Latvijas illītu mālus ar frakciju zem 63 μm var izmantot kā attīrošas sejas maskas, jo to oleīnskābes un skvalēna adsorbcija ir pielīdzināma komerciālajām illītu un hlorītu saturošām sejas maskām. Mālu adsorbcijas spējas nosaka mālu minerālu daudzums un granulometriskais sastāvs. Adsorbcija visvairāk palielinās pēc dzelzs savienojumu atdalīšanas.
4. Illītu saturošu mālu frakciju, kas iegūta no neapstrādātiem māliem, var izmantot kā vienu no UV filtriem saules aizsargkrēmos un citos produktos ar mazām SPF vērtībām, vienlaicīgi arī piešķirot gaiši brūnu krāsu. Dzelzs savienojumu klātbūtne uzlabo aizsardzību pret UV starojumu.
5. Illītu saturošu mālu frakciju pievienošanas ietekme uz emulsiju eļļa-ūdenī stabilitāti ir atkarīga no mālu minerālu daļiņu kopējā negatīvā lādiņa un mālu frakcijas suspensiju viskozitātes. Palielinoties kopējam negatīvajam lādiņam uz mālu minerālu daļiņu virsmas, emulsiju stabilitāte samazinās, bet palielinoties mālu frakcijas veidojošo suspensiju viskozitātei, palielinās arī emulsiju stabilitāte.
6. Darbā pētītajiem māliem nepiemīt antibakteriālas īpašības, bet, pievienojot sudrabu saturošu hidroksilapatītu, ir iespējams uzlabot mālus saturošu produktu antibakteriālās īpašības.

CONCLUSIONS

1. Properties of Latvian illite clays for application in cosmetics depend on the amount of clay minerals, the presence of other non-clay minerals and particle size distribution.
2. Illite containing clay fractions, obtained from untreated clays and after dissolution of carbonates, can be used as thickeners in glycerol containing products, because their addition improves rheological properties of glycerol/water solution – the viscosity increases several times and the flow becomes pseudoplastic.
3. Illite containing Latvian clays with fraction under 63 μm before and after the treatment can be used as sorbents in purifying facial masks, because their adsorption of oleic acid and squalene is comparable with commercial illite and chlorite containing facial masks. Adsorption properties of clays depend on the amount of clay minerals and particle size composition. The highest increase in adsorption is after removal of iron compounds.
4. Illite containing clay fractions, obtained from untreated clays, can be used as UV filters in sunscreens and other cosmetic products with low SPF factors, at the same time giving a light brown colour. The presence of iron compounds improves UV protection ability of clays.
5. The influence of illite containing clay fraction addition on the stability of oil-in-water emulsions depend on the net negative charge on clay mineral particles and clay fraction suspension viscosity. The stability decreases when the net negative charge on clay mineral particles increases, but the stability increases when viscosity of clay fraction suspension increases.
6. The investigated clays do not possess antibacterial properties, but it is possible to improve the antibacterial properties of clay containing products by addition of silver doped hydroxylapatite.

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

1. Vecstaudža J., Stunda-Zujeva A., Irbe Z., u.c. Komerčiālo kosmētisko mālu sastāvs un Latvijas mālu piemērotība lietojumam kosmētikā// RTU zinātniskie raksti: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2012. – Nr.26. – 42.-49. lpp.
2. Thair A., Olli S. Clay and clay mineralogy. – Espoo: Geological Survey of Finland, 2008. – 95. p.
3. Barton C.D., Karathanasis A.D. Clay minerals// Encyclopedia of Soil Science - CRC Press, 2002. - 276.-280. p.
4. Bergaya F., Lagaly G. Clays, clay minerals and clay science// Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 1.-18. p.
5. Segliņš V., Stinkule A., Stinkulis Ģ. Derīgie izrakteņi Latvijā. – Rīga: LU Akadēmiskais apgāds, 2013. – 53.-86. lpp.
6. Reeves G.M., Sims I., Cripps J.C. Clay Materials Used in Construction. – London: The Geological Society, 2006. – 580. p.
7. Lopez-Galindo A., Viseras C. Pharmaceutical and cosmetic applications of clays//Clay surfaces: fundamentals and applications. – London: Elsevier Ltd., 2004. – 267.-290. p.
8. McLaren R.G., Cameron K.C. (2000). Inorganic soil colloids// Soil Science: Sustainable Production and Environmental Protection, Second Edition. - New Zealand: Oxford University Press, 2000. – 159.-167. p.
9. Brigatti M.F., Galan E., Theng B.K.G. Structures and mineralogy of clay minerals// Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 19.-86. p.
10. The Cooperative Soil Survey: Soils Tutorial/ Internets. - <http://soils.missouri.edu/tutorial/#>
11. Meuner A. Clays. – Berlin: Springer, 2005. – 476. p.
12. Kuršs V., Stinkule A. Māli Latvijas zemes dzīlēs un rūpniecībā. - Rīga: Liesma, 1972. – 84.lpp.
13. Derski W., Izbicki R., Kisiel I., et al. Rock and soil mechanics. – Poland: Elsevier, 1989. – 639.-641. p.
14. Soil colloids and the surface chemistry of soils/ Internets. - http://faculty.yc.edu/ycfaculty/ags105/week08/soil_colloids/soil_colloids_print.html

15. Clay mineralogy and soil structure, chapter 3/ Internets. - http://aftabur.weebly.com/uploads/1/0/6/0/10606953/ch3_clay_mineralogy__soil_structu re.pdf
16. Aochi Y.O., Farmer W.I. Effects of surface charge and particle morphology on the sorption/desorption behavior of water on clay minerals// Colloid Surface A. - 2011. – Vol.374. – 22.-32. p.
17. Zhuang J., Yu G.R. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals// Chemosphere. – 2002. – Vol.49. – 619.-628. p.
18. Gridi-Bennadji F., Lecomte-Nana G.L., Bonnet J.P., et al. 2012. Rheological properties of montmorillonitic clay suspensions: Effect of firing and interlayer cations// J. Eur. Ceram. Soc. – 2012. – Vol.32. – 2809.-2817. p.
19. Ndlovu B., Becker M., Forbes E., et al. The influence of phyllosilicate mineralogy on the rheology of mineral slurries// Miner. Eng. – 2011. – Vol.24. – 1314.-1322. p.
20. Zhang L.M., Jahns C., Hsiao B.S., et al. Synchrotron SAXS/WAXD and rheological studies of clay suspensions in silicone fluid// J. Colloid. Interf. Sci. – 2003. – Vol.266. – 339.-345. p.
21. Jiang C. L., Sequaris J.M., Vereecken H., et al. Effect of inorganic and organic anions on the stability of illite and quartz soil colloids in Na-, Ca- and mixed Na-Ca systems// Colloid Surface A. – 2012. – Vol.415. – 134.-141. p.
22. Swiss Geological Commission: Clay minerals, chapter 3. Properties/ Internets. - http://www.sgk.ch/rkuendig/dokumente/FS12_Clay_Properties.pdf
23. Sokolov V.N., Tchictiakov A.A. Physico-chemical factors of clay particle stability and transport in sandstone porous media// Proceedings of European Geothermal Conference Basel. – 1999. – Vol.2. – 1.-11. p.
24. Viseras C., Aguzzi C., Cerezo P., et al. Uses of clay minerals in semisolid health care and therapeutic products// Appl. Clay Sci. – 2007. – Vol.36. – 37.-50. p.
25. Carretero M.I., Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry. Part I. Excipients and medical applications// Appl. Clay Sci. - 2009. - Vol.46. – 73.-80. p.
26. Lagaly G. Colloid clay science// Handbook of Clay Science. – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 141.-245. p.
27. Popov K., Kolosov A., Ermakov Y., et al. Enhancement of clay zeta-potential by chelating agents// Colloids Surf. A. – 2004. – Vol.244. –No.1.-3. – 25.-29. p.

28. Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions// *Adv. Colloid Interfac.* – 2003. – Vol.100. – 105.-128. p.
29. Lee S.O. Dissolution of iron oxides by oxalic acid/PhD thesis. – Australia, 2005. – 299. p.
30. Whitehouse U.G., Jeffrey L.M. Peptization resistance of selected samples of kaolinitic, montmorillonitic and illitic clay materials// *Clay. Clay Miner.* – 1954. – Vol.3. – 260.-281. p.
31. Boruk S., Winkler I. Influence of some non-ionic surfactants and flocculants on stability of diluted dispersions of kaolin and hydro-mica// *Journal of Faculty of Food Engineering.* – 2011. – Vol.10. – No.1. – 17.-23. p.
32. Obut A. Sedimentation characteristics of kaolin and bentonite in concentrated solutions// *Acta Montan. Slovaca.* – 2005. – Vol.10. – No.1. – 145.-150. p.
33. Baik M.H., Lee S.Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength// *J. Ind. Eng. Chem.* – 2010. – Vol.16. – 837.-841. p.
34. Tombácz E., Filipesei G., Szekeres M., et al. Particle aggregation in complex aquatic systems// *Colloid Surface A.* – 1999. – Vol.151. – 233.-244. p.
35. United States Department of the Interior: Dispersion characteristics of montmorillonite, kaolinite and illite clays in waters of varying quality, and their control with phosphate dispersants/ Internets. - <http://pubs.usgs.gov/pp/0334g/report.pdf>
36. Schoonheydt R.A., Johnston C.T. Surface and interface chemistry of clay minerals// *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 87.-113. p.
37. Carretero M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review// *Appl. Clay Sci.* – 2002. - Vol.21. – 155.-163. p.
38. Carretero M.I., Pozo M. Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries. Part II. Active ingredients// *Appl. Clay Sci.* - 2010. - Vol.47. – 171.-181. p.
39. Scott A.D., Smith S.J. Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium// *Clay. Clay Miner.* – 1966. – Vol.14. – No.1. – 69.-81. p.
40. Freitas A.F., Mendes M.F., Coelho G.L.V. Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents// *J. Chem. Thermodynamics.* – 2007. – Vol.39. – 1027.-1037. p.
41. Khalil H.S.A., Abdelhakim A.A. Adsorption Studies of Fatty Acids on Montmorillonite-Based Filled Clay // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol.86. – 2574.-2580. p.

42. Sari A., Ipyldak O. Adsorption properties of stearic acid onto untreated kaolinite// Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2006. - Vol.20. – No.2. - 259.-267. p.
43. Nde-Aga B.J., Kamga R., Nguetnkam J.P. Adsorption of palm oil carotene and free fatty acids onto acid activated Cameroonian clays// J. Appl. Sci. – 2007. – Vol.7. – No.17. – 2462.-2467. p.
44. Greenland D.J., Laby R.H., Quirk J.P. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite. Part 1. Cation exchange and proton transfer// Trans. Faraday Soc. - 1965. – Vol.61. - 2013.-2023. p.
45. Greenland D.J., Laby R.H., Quirk J.P. Adsorption of amino-acids and peptides by montmorillonite and illite. Part 2. Physical adsorption// Trans. Faraday Soc. - 1965. – Vol.61. - 2024.-2035. p.
46. Ding X., Henrichs S.M. Adsorption and desorption of proteins and polyamino acids by clay minerals and marine sediments// Marine Chemistry. – 2002. – Vol.77. – 225.-237. p.
47. Joshi G.V., Patel H.A., Kevadiya B.D., et al. Montmorillonite intercalated with vitamin B1 as drug carrier// Appl. Clay Sci. – 2009. – Vol.45. – 248.-253. p.
48. Arroyo L.J., Brian H.L., Teppen J., et al. A simple method for partial purification of reference clays// Clay. Clay Miner. – 2005. – Vol.53. – No.5. – 512.-520. p.
49. Chang P.H., Li Z., Jean J.S., et al. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite// Appl. Clay Sci. – 2012. – Vol.67.-68. – 158.-163. p.
50. Sanchez-Martin M.J., Doardo M.C., del Hoyo C., et al. Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays// J. Hazard. Mater. – 2008. – Vol.150. – 115.-123. p.
51. Pantet A., Monnet P. Liquid-solid transition of kaolinite suspensions// Mech. Mater. – 2007. – Vol.39. – 819.-833. p.
52. Paumier S., Monnet P., Pantet A. Rheological behavior of smectite dispersions: The influence of suspension concentration and exchangeable cation// Research Letters in Materials Science. – 2008. Internets. – <http://www.hindawi.com/journals/amse/2008/856714/>
53. Abu-Jdayil B. Rheology of sodium and calcium bentonite-water dispersions: Effect of electrolytes and aging time// Int. J. Miner. Process. – 2011. – Vol.98. – No.4. – 208.-213. p.

54. Christidis G.E., Blum A.E., Eberl D.D. Influence of layer charge and charge distribution of smectites on the flow behaviour and swelling of bentonites// *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol.34. – 125.-138. p.
55. Kelessidis V.C., Tsamantaki C., Dalamarinis P. Effect of pH and electrolyte on the rheology of aqueous Wyoming bentonite dispersions// *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol.38. – 86.-96. p.
56. Penner D., Lagaly G. Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions// *Appl. Clay Sci.* – 2001. – Vol.19. – 131.-142. p.
57. Ayadi A.J., Soro J., Kamoun A., et al. Study of clay's mineralogy effect on rheological behavior of ceramic suspensions using an experimental design// *Int. J. Res. Rev. Appl. Sci.* – 2013. – Vol. 4. – 374.-384. p.
58. Langston R.B., Jenne E.A., Pask J.A. Effect of impurities on the rheology of two kaolins// *Clay. Clay Miner.* – 1964. – Vol.13. – No.1. – 381.-394. p.
59. Jen Teh E., Leong, Y.K. Liu, Y., et al. Differences in the rheology and surface chemistry of kaolin clay slurries: The source of the variations// *Chem. Eng. Sci.* – 2009. – Vol.64. – 3817.-3825. p.
60. Loginov M., Larue O., Lebovka N., et al. Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: Influence of particle concentration and presence of dispersant// *Colloids Surf. A.* – 2008. – Vol.325. – 64.-71. p.
61. Schwinka V., Mortel H. Physico-chemical properties of illite suspensions after cycles of freezing and thawing// *Clays Clay Miner.* – 1999. – Vol.47. – 718.-725. p.
62. Majzik A., Tombácz E. Interaction between humic acid and montmorillonite in the presence of calcium ions II. Colloidal interactions: Charge state, dispersing and/or aggregation of particles in suspensions// *Org. Geochem.* – 2007. – Vol.38. – 1330.-1340. p.
63. Olgun M., Yildiz M. Influence of acetic acid on structural change and shear strength of clays// *Transactions of Civil Engineering.* – 2012. – Vol.36. – No.C1 – 25.-38. p.
64. Ambikadevi V.R., Lalithambika M. Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite// *Appl. Clay Sci.* - 2000. – Vol.16. – 133.-145. p.
65. Rheotec: Introduction to rheology, basics/ Internets. - <http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf>

66. Hosseini M.R., Pazouki M., Ranjbar M, et al. Bioleaching of iron from highly contaminated kaolin clay by *Aspergillus niger*// *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol.37. – 251.-257. p.
67. Stucki J.W. Properties and behavior of iron in clay minerals// *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 423.-475. p.
68. Chandrasekhar S., Ramaswamy S. Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins// *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol.33. – 269.-277. p.
69. Merriman R.J., Highley D.E., Cameron D.G. Definition and characteristics of very-fined grained sedimentary rocks: clay, mudstone, shale and slate. – Nottingham: British Geology Survey, 2003. – 22. p.
70. Muncell color: Muncell Soil Color charts/ Internetā. – <http://munsell.com/color-products/color-communications-products/environmental-color-communication/munsell-soil-color-charts/>
71. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Clays, environment and health// *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 623.-717. p.
72. From nature with love: Cosmetic clays and muds/ Internets. – <http://www.fromnaturewithlove.com/soap/Clays.asp>
73. Surech R., Borkar N.S., Sawant V.A., et al. Nanoclay drug delivery systems// *Int. J. Pharm. Sci. Nanotechnol.* – 2010. – Vol.3. – No.2. – 901.-905. p.
74. Lopez-Galindo A., Viseras C., Cerezo P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products// *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol.36. – 51.-63. p.
75. Silva P.S.C., Oliveira S.M.B., Farias L., et al. Chemical and radiological characterization of clay minerals used in pharmaceuticals and cosmetics// *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol.52. – 145.-1493. p.
76. World Health Organization: Bentonite, kaolin and selected clay minerals – environmental health criteria/ Internets. – http://whqlibdoc.who.int/ehc/WHO_EHC_231.pdf
77. Tateo F., Summa V. Element mobility in clays for healing use// *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol.36. – 64.-76. p.
78. Lee S.O., Tran T., Jung B. H., et al. Dissolution of iron oxide using oxalic acid// *Hydrometallurgy.* – 2007. – Vol.87. – 91.-99. p.

79. Ryman-Rasmussen J.P., Riviere J.E., Monteiro-Riviere N.A. Penetration of Intact Skin by Quantum Dots with Diverse Physicochemical Properties//Toxi. Sci. – 2006. – Vol.91. – 59.-165. p.
80. Williams L.B., Haydel S.E. Evaluation of the medical use of clay minerals as antibacterial agents// Int.Geol.Rev. – 2010. – Vol.52. – 745.-770. p.
81. Yao-Zong Y., Shi-Rong L., Delvaux M. Comparative efficacy of dioctahedral smectite (Smecta®) and a probiotic preparation in chronic functional diarrhoea// Digest. Liver Dis. – 2004. – Vol.36. – 824.-828. p.
82. Zague V., de Almeida Silva D., Baby A.R., et al. Clay facial masks: Physicochemical stability at different storage temperatures// J. Cosmet. Sci. – 2007. – Vol.58. – 45.-51. p.
83. Abdel-Motelib A., Kader Z.A., Ragab Y.A., et.al. Suitability of a Miocene bentonite from North Western Desert of Egypt for pharmaceutical use// Appl. Clay Sci. - 2011. - Vol.52. – 140.-144. p.
84. Matike D.M.E., Ekosse G.I.E., Ngole M.V. Physico-chemical properties of clayey soils used traditionally for cosmetics in Eastern Cape, South Africa// Int. J. Phys. Sci. – 2011. – Vol.6. – No.33. – 7557.-7566. p.
85. Parolo M.E., Fernandez L.G., Zajonkovsky, et al. Antibacterial activity of materials synthesized from clay minerals// Science against microbial pathogens: Communicating current research and technological advances. – Spain: Formatex Research Center, 2011. – 144.-151. p.
86. Lafi S.A., Al-Dulaimy M.R. Antibacterial effect of some mineral clays in vitro// Egypt. Acad. J. Biolog. Sci. – 2011. – Vol.3. – No.1. – 75.-81. p.
87. Downing D.T., Stranieri A.M., Strauss J.S. The effect of accumulated lipids on measurements of sebum secretion in human skin// J. Invest. Dermatol. – 1982. – Vol.79. – 226. – 228. p.
88. Pappas A., Johnsen S., Liu J.C., et al. Sebum analysis of individuals with and without acne// Dermato-Endocrinology. - 2009. - Vol.1. – No.3. – 157.-161. p.
89. Camera E., Ludovici M., Galante M., et al. Comprehensive analysis of the major lipid classes in sebum by rapid resolution high-performance liquid chromatography and electrospray mass spectrometry// J. Lipid. Res. – 2010. – Vol.5. – 3377.-3388. p.
90. Picardo M., Ottaviani M., Camera E., et al. Sebaceous gland lipids// Dermato-Endocrinology. – 2009. – Vol.1. – No.2. – 68.-71. p.
91. Mitsui T. New Cosmetic Science. – Amsterdam: Elsevier Science, 1997. – 499. p.

92. Youn S.W. The role of facial sebum secretion in acne pathogenesis: facts and controversies// Clin. Dermatol. – 2010. – Vol.28. – 8.-11. p.
93. Schwartz J.R., Yvonne M., DeAngelis Y.M., et al. Dandruff and Seborrheic Dermatitis: A Head Scratcher// Practical Modern Hair Science. - Germany: Wissenschaftliche, 2012. – 389.-414. p.
94. Smith K.R., Thiboutot D.M. Sebaceous gland lipids: friend or foe?// J. Lipid. Res. – 2008. – Vol.49. – 271.-281. p.
95. Hoang-Minh T., Le T.L., Kasbohm J., et al. UV-protection characteristics of some clays// Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol.48. – 349.-357. p.
96. Smijs T.G., Pavel S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness// Nanotechnol. Sci. Appl. – 2011. – Vol.4. – 95.-112. p.
97. Hoang-Minh T. Characterization of Clays and Clay Minerals for Industrial Applications: Substitution non-Natural Additives by Clays in UV Protection// PhD thesis. – Germany, 2006. – 184.p.
98. Serpone N., Dondi D., Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficiency in sunscreens and suncare products// Inorg. Chim. Acta. – 2007. – Vol.360. – 794.-802. p.
99. Wolf P., Young A. Photoprotection// Dermatological phototherapy and photodiagnostic methods. – Germany: Springer, 2001. – 303.-328. P.
100. Pure South: Mineral Rich Clay/ Internets. - <http://www.puresouth.co.nz/products-page/health-and-personal-care/sunscreen-15/>
101. Dlova N. Sunscreen compositions// Pat. PCT/IB2012/056283/ Internetā. – <http://www.google.com/patents/WO2013068970A2?cl=en>
102. Hoang-Minh T., Le T. L., Kasbohm J., et al. Substituting non-natural agents in UV-protection cream by a mixture of clay with Ganoderma pfeifferi extract// Appl. Clay Sci. – 2011. – Vol.53. – 66.-72. p.
103. Rockwood additives: Optigel - rheological additives for aqueous phases in cosmetics and personal care/ Internets. http://www.in-cosmetics.com/__novadocuments/5448
104. Jordan J.W. Organophilic clay-base thickeners// Clay. Clay Miner. – 1961. – Vol.10. – 299.-308. p.
105. Brenntag specialties, Inc.: Mineral thickeners/ Internets. - http://www.brenntag specialties.com/en/pages/Markets_IndustriesServed/Personal_Care/Mineral_Thickeners/index.html

106. Nciri H., Benna-Zayani M., Stambouli M., et al. Influence of clay addition on the properties of olive oil in water emulsions// *Appl. Clay Sci.* – 2009. – Vol. 43. – 383.-391. p.
107. Lagaly G., Reese M., Abend S. Smectites as colloidal stabilizers of emulsions I. Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants// *Appl. Clay Sci.* – 1999. – Vol.14. – 83.-103. p.
108. Carrado K.A., Decerreau A., Petit S. Synthetic clay minerals and purification of natural clays// *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 115.-139. p.
109. University of Iasi, Faculty of Geography and Geology: Effect of organic acids on iron dissolution from kaolinitic clay/ *Internets.* - http://geology.uaic.ro/aug/articole/2010%20no2/1_L01%20-%20Gavriloaiei.pdf
110. United States Environmental Protection Agency: Clay processing/ *Internets.* - <http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch11/final/c11s25.pdf>
111. Clay manufacturing: Investigating and developing a clay mine/ *Internetă.* - <http://www.lhoist.com/clay-manufacturing>
112. Harvey C.C, Lagaly G. Conventional applications// *Handbook of Clay Science.* – Amsterdam: Elsevier Ltd., 2006. – 501.-540. p.
113. Petzold G., Mende M., Linkwitz K., et al. Higher efficiency in the flocculation of clay suspensions by using combination of oppositely charged polyelectrolytes// *Colloid Surface A.* – 2003. – Vol.218. – 47.-57. p.
114. Alvarez-Puebla R.A., dos Santos Jr. D.S., Blanco C., et al. Particle and surface characterization of a natural illite and study of its copper retention// *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – Vol.285. – 41.-49. p.
115. Fayolle D. Clay purification method// *Pat. US 2007/0154568A1 (05.07.2007).*
116. Chakrabarti S., Banerjee S., Chaudhuri B., et al. Application of biodegradable natural polymers for flocculated sedimentation of clay slurry// *Bioresource Technol.* – 2008. – Vol.99. – 3313.-3317. p.
117. Gunal H., Ersahin S., Yetgin B., et.al. Soil particle size distribution and solid fractal dimension as influenced by pretreatments // *J. Agr. Sci.* – 2011. – Vol.17. – 217.-229. p.
118. Kortig H.C., Lukacs A., Vogt N. Influence of the pH-value on the growth of *Staphylococcus epidermidis*, *Staphylococcus aureus* and *Propionibacterium acnes* in continuous culture// *Zentralblatt für Hygiene und Umweltmedizin.* - 1992. - Vol.193. – 78.-90. p.

119. Kerry R., Rawlins B.G. Problems with determining the particle size distribution of chalk soil and some of their implications// *Geoderma*. – 2009. - Vol.52. – No.3.-4. - 324.-337. p.
120. Favre F., Bogdal C., Gavillet S., et al. Changes in the CEC of a soil smectite-kaolinite clay fraction as induced by structural iron coatings dissolution// *Appl. Clay Sci.* – 2006. – Vol.34. – 95.-104. p.
121. Varadachari C., Goswami G., Ghosh K. Dissolution of Iron Oxides// *Clay Research*. – 2006. – Vol.25. – 1.-19. p.
122. Ohtsubo M., Yoshimura A, Wada S.I., et al. Particle interaction and rheology of illite-iron oxide complexes// *Clays Clay Miner.* – 1991. – Vol.39. – No.4. – 347.-354. p.
123. Lee S.O., Tran T., Park Y.Y., et al. Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid// *Int. J. Miner. Process.* – 2006. – Vol.80. – 144.-152. p.
124. Mandal S.K., Banerjee P.C. Iron leaching from China clay with oxalic acid: effect of different physico-chemical parameters// *Int. J. Miner. Process.* – 2004. – Vol.74. – 263.-270. p.
125. Martinez-Luevanos A., Rodriguez-Delago M.G., Uribe-Salas A., et al. Leaching kinetics of iron from low grade kaolin by oxalic acid solutions// *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol.51. – 473.-477. p.
126. Zhang Y., Kallay N., Matijevic E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite - oxalic and citric acid systems// *Langmuir*. – 1985. - Vol.1. – 201.-206. p.
127. Mehra O.P., Jackson M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate// *Clay. Clay Miner.* – 1960. – Vol.7. – 317.-327. p.
128. He Q., Huang X., Chen Z. Influence of organic acids, complexing agents and heavy metals on the bioleaching of iron from kaolin using Fe(III)-reducing bacteria// *Appl. Clay Sci.* – 2011. – Vol.51. – No.4. – 478.-483. p.
129. Ajayi A.O., Adefila S.S. Comparative study of chemical and biological methods of beneficiation of Kankara kaolin// *Int. J. Sci. Technol. Research*. – 2012. – Vol.1. –No.8. – 13.-18. p.
130. Guo M., Lin Y., Xu X., et al. Bioleaching of iron from kaolin using Fe(III)-reducing bacteria with various carbon nitrogen sources// *Appl. Clay Sci.* – 2010. – Vol.48. – No.3. – 379.-383. p.

131. Cameselle C., Ricart M.T., Nunez M.J., et al. Iron removal from kaolin. Comparison between „in situ” and „two-stage” bioleaching processes// Hydrometallurgy. – 2003. – Vol. 68. – No.1.-3. – 97.-105. p.
132. Cornell University Cooperative Extension: Agronomy Fact Sheets – Cation Exchange Capacity/ Internetā. - <http://nmsp.cals.cornell.edu/publications/factsheets/factsheet22.pdf>
133. Kretzschmar R., Holthoff H., Sticher H. Influence of pH and humic acid of coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study// J. Colloid Int. Sci. – 1998. – Vol.202. – 95.-103. p.
134. Tombácz E., Gilde M., Szántó F. The effects on Na-salicylate and Na-humate on the stability and rheological properties of Na-montmorillonite suspensions// Acta Phys. Chem. – 1984. – Vol.30. – 165.-174. p.
135. Tarchitzky J, Chen Y, Banin A. Humic substances and pH effects on sodium- and calcium-montmorillonite flocculation and dispersion// Soil Sci. Soc. Am. J. – 1993. – Vol.57. – 376.-372. p.
136. Segliņš V., Sedmalis U. Sadarbība Latvijas zemes dzīļu resursu izpētei un to izmantošanas tehnoloģiju izstrādei// RTU zinātniskie raksti: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2011. – Nr.24. – 9.-14.lpp.
137. Sedmalis U., Šperberga I., Sedmale G. Latvijas minerālās izejvielas un to izmantošana. Ar ievadu mineraloģijā un petrogrāfijā. – Rīga: RTU izdevniecība, 2002. – 94.-125.lpp.
138. Nikolajeva V., Mutere O. Māls – izejmateriāls mikroorganismu biotehnoloģijai// Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes), Valsts pētījumu programma, 2010-2013. Rīga: Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. – 2013. – 46.-50. p.
139. Švinka V., Švinka R., Cimmers A. Augsti poraina šūnu keramika no Latvijas izejvielām un to alternatīva izmantošana// Vietējo resursu (zemes dzīļu, meža, pārtikas un transporta) ilgtspējīga izmantošana - jauni produkti un tehnoloģijas (NatRes), Valsts pētījumu programma, 2010-2013. Rīga: Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts. – 2013. – 35.-39. p.
140. Brovkina J., Lakevičs V., Stepanova V., et al. Efektīvu sorbentu izstrāde uz Latvijas dabīgo mālu bāzes// RTU zinātniskie raksti: Materiālzinātne un lietišķā ķīmija. – 2012. – Nr.26. – 37.-41. lpp.
141. Lakevičs V., Stepanova V., Brovkina J., et al. Sorbcijas granulu sastāvs uz dabīgo mālu bāzes// Patenta pieteikums Nr. P-13-187 no 25.11.2013.

142. Kuršs V., Stinkule A. Māli Latvijas zemes dzīlēs un rūpniecībā. – Rīga: Liesma, 1972. – 84.lpp.
143. Latvijas Universitāte: Valsts pētījumu programma – Latvijas malu pētījumi/ Internets. – <http://www.lu.lv/vpp/zeme/malu-petijumi/latvija>
144. Al-Khaldi M.H., Nasr-El-Din H.A., Mehta S., et al. Reaction of citric acid with calcite// Chem. Eng. Sci. – 2007. – Vol.62. – 5880.-5896. p.
145. U.S. Geological Survey (USGS): A laboratory manual for X-ray powder diffraction/ Internets. – <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/methods.htm>
146. Altomare A., Burla M. C., Giacovazzo C., et al. Quanto: a Rietveld program for quantitative phase analysis of polycrystalline mixtures// J. Appl. Crystallogr. – 2001. – Vol.34. – 392.-397. p.
147. Dean W. E. Jr. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: Comparison with other methods// J. Sediment. Petrol. – 1974. – Vol.44. – 242.-248. p.
148. INQUA Sub-Commission on Data-Handling Methods: Automating the dreary measurements for loss on ignition/ Internets. – <http://www.chrono.qub.ac.uk/inqua/news18/n18-ljm1.htm>
149. Heiri O., Lotter A. F., Lemcke G. Loss-on-ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results// J. Paleolimnol. – 2001. – Vol.25. – 101.-110. p.
150. Santisteban J.I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., et al. Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments?// J. Paleolimnol. – 2004. – Vol.32. – 287.-299. p.
151. Dutra E.A., Oliveira D.A.G.C., Kedor-Hackmann E. R. M., et al. Determination of sun protection factor (SPF) of sunscreens by ultraviolet spectrophotometry// Braz. J. Pharm. Sci. – 2004. – Vol.40. – No.3. – 381.-385. p.
152. Couteau C., Paparis E., El-Bourry-Alami S., et al. Influence on SPF of the quantity of sunscreen product applied// Int. J. Pharm. – 2012. – Vol.437. – 250.-252. p.
153. Kockler J., Oelgemöller M., Robertson S., et al. Photostability of sunscreens// J. Photoch. Photobio. C. – 2012. – Vol.13. – 91.-110. p.
154. Bendova H., Akrman J., Krejčí A., et al. In vitro approaches to evaluation of Sun Protection Factor// Toxicol. In Vitro. – 2007. – Vol.21. – 1268.-1275. p.

155. Global Cosmetics Manufacturing: Pissavini M., Ferrero L. In vitro determination of sun protection factor/ Internets. - <http://www.docstoc.com/docs/75053734/In-Vitro-Determination-of-Sun-Protection-Factor>
156. Garoli D., Pelizzo M. G., Bernardini B., et al. Sunscreen tests: Correspondence between in vitro data and values reported by the manufacturers// J. Dermatol. Sci. – 2008. – Vol.52. – 193.-204. p.
157. El-Boury S., Couteau C., Boulande L., et al. Effect of the combination of organic and inorganic filters on the Sun Protection Factor (SPF) determined by in vitro method// Int. J. Pharm. – 2007. – Vol.340. – 1.-5. p.
158. COLIPA: In vitro method for the determination of the UVA protection factor and “critical wavelength” values of sunscreen products/ Internets. - <http://www.ctfa.org.nz/documents/members/In%20vitro%20UVA%20Combined%20UVAPF%20and%20CW%20Version%20June%2009-corrected.pdf>
159. The Mineral and Locality Database: Illite/ Internets. - <http://www.mindat.org/min-2011.html>
160. Calcium citrate in fortified-food applications/ Internetā. – http://www.jungbunzlauer.com/fileadmin/content/_PDF/Calcium_Citrate_in_fortified-food_applications_Dez01.pdf
161. Zimmermann M., Leifeld J., Abiven S., et al. Sodium hypochlorite separates an older soil organic matter fraction than acid hydrolysis// Geoderma – 2007. – Vol.139. – 171.-179. p.
162. Lackovic K., Johnson B.B., Angove M.J., et al. Modeling the adsorption of citric acid onto Mulloorina illite and related clay minerals// J. Colloid Interf. Sci. – 2003. – Vol.267. – 49.-59. p.

DARBA APROBĀCIJA

Publikāciju saraksts

1. I.Dusenкова, V.Stepanova, J.Vecstaudza, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Viscosity and plasticity of Latvian illite clays// *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. – 2013. - Vol.10. - No.4. – 449. – 454. p. (datu bāzē SCOPUS)
2. V.Lakevics, V.Stepanova, S.Niedra, I.Dusenкова, A.Ruplis. Thixotropic properties of Latvian illite containing clays// *Proceedings of the 9th International Scientific and Practical Conference "Environment. Technology. Resources."* – 2013. – Nr.1. – 133.-137. p. (datu bāzē SCOPUS)
3. V.Lakevičs, V.Stepanova, I.Skuja, I.Dušenкова, A.Ruplis. Influence of alkali and acidic treatment on sorption properties of Latvian illite clays// *Key Engineering Materials*. – 2014. - Vol.604 – 71.-74. p. (datu bāzē SCOPUS)
4. A.Pura, I.Dusenкова, J.Malers. Adsorption of organic compounds found in human sebum on Latvian illitic, kaolinitic and chloritic clays// *Clays and Clay Minerals*. – 2014. – pieņemta.
5. I.Dusenкова, J.Malers, L.Bērziņa-Cimdina. Effect of impurities on the viscosity and stability of illite/glycerol solution dispersions// *Clays and Clay Minerals*. – 2014. - pieņemta.

Dalība zinātniskajās konferencēs ar recenzētām konferenču tēzēm:

1. I.Dušenкова, A.Stunda-Zujeva, V.Stepanova, J.Mālers. Latvijas illīta mālu viskozitātes pētījumi. *Latvijas Universitātes 70. zinātniskā konference: Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne*, **2012**, 3. februāris, Rīga, Latvija. Tēžu krājums, 162. – 163. lpp. Mutisks referāts.
2. I.Dusenкова, J.Vecstaudža, V.Stepanova, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Viscosity and plasticity of Latvian illite clays. *14th International Meeting on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, **2012**, March 4 -7, Kiel, Germany. Book of Abstracts, p. 56. Mutisks referāts.
3. I.Dusenкова, J.Vecstaudža, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Treatment of illitic clays with organic acids. *6th Mid-European Clay Conference*, **2012**, September 4 -9, Pruhonice, Czech Republic. Book of Abstracts, p. 53. Mutisks referāts.
4. I.Dusenкова, J.Vecstaudža, V.Lakevics, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Influence of complete dissolution of carbonates on the aggregation of clay particles. *Rīgas RTU 53rd International Scientific Conference*, **2012**, October 11 -12, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 87. Mutisks referāts.

5. I.Dusenкова, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Rheological properties and stability of Latvian illite clay-glycerol suspensions. *1st International Conference on Rheology and Modeling of Materials*, **2013**, October 7 -11, Miskolc, Hungary. Book of Abstracts, p. 26. Mutisks referāts.
6. I.Dušenkova, J.Mālers, V.Lakevičs, L.Bērziņa-Cimdiņa. Changes of Fatty Acid and Squalene Sorption on Latvian Clays after Removal of Calcium and Magnesium Carbonates. *RTU 54th International Scientific Conference*, **2013**, October 14 -16, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 40. Mutisks referāts.
7. I.Dusenкова, J.Malers, L.Berzina-Cimdina. Adsorption of squalene and oleic acid on Latvian clays before and after dissolution of carbonates. *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology - BALTMATTRIB 2013*, **2013**, November 14 -15, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 44. Mutisks un stenda referāts.
8. V.Lakevičs, V.Stepanova, I.Skuja, I.Dušenkova, A.Ruplis. Influence of Alkali and Acidic Treatment on Sorption Properties of Latvian Illite Clays. *22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology - BALTMATTRIB 2013*, **2013**, November 14 -15, Riga, Latvia. Book of Abstracts, p. 92. Stenda referāts.

1.pielikums

Rentgendifraktogrammas mineraloģiskā sastāva noteikšanai

