**Адсорбция и поверхностное осаждение кадмия на гематите**

С.А.Пивоваров, Л.З.Лакштанов

Институт экспериментальной минералогии РАН

С помощью потенциометрического титрования и измерения концентрации кадмия в растворе изучена сорбция кадмия на поверхности раздела гематит - раствор электролита в широком интервале рН и концентрации Cd2+. Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью модели, представляющей собой синтез моделей поверхностного комплексообразования (с двойным слоем постоянной емкости) и поверхностного осаждения. Полученная модель удовлетворительно описывает сорбционное поведение кадмия во всем интервале концентраций, включая переходную область между адсорбцией и объемным осаждением гидроксида Cd. В этой области Cd не только адсорбируется поверхностными центрами, но и образует твердый раствор путем структурного внедрения в решетку гематита. Наилучшим образом экспериментальные данные описываются моделью с двумя типами поверхностных комплексов --OHCdOH2+ и --OHCdOH, для которых получены соответствующие термодинамические константы.

**Введение**

Адсорбция на поверхности раздела минерал - раствор в значительной степени определяет многообразные процессы, протекающие в гетерофазных системах. Поэтому интерес к изучению адсорбции, резко возросший в последнее десятилетие, охватывает такие области как геохимия, гидрогеология, океанология, химия и технология воды, экология и др.

При наличии больших поверхностей раздела адсорбционные равновесия могут существенным образом изменять состав объемных фаз, поэтому их учет становится необходимым. Такая ситуация имеет место, например, при миграции тяжелых металлов в грунтовых водах.

При техногенном загрязнении окружающей среды процессы адсорбции приводят к локализации очагов загрязнения. Таким образом, природа до некоторой степени сама справляется с загрязнением, естественным образом уменьшая техногенную нагрузку. Этот эффект используется также в достаточно простом виде: создаются, например, искусственные адсорбционные барьеры на пути миграции тяжелых металлов. В качестве материала для таких искусственных адсорбционных барьеров часто используют гидроксиды трехвалентного железа, являющиеся весьма дешевыми и эффективными адсорбентами тяжелых металлов.

Для того, чтобы изучение адсорбции имело количественный характер, в экспериментальной работе следует иметь дело с фазой, имеющей хорошо охарактеризованную, стабильную поверхность. В качестве такой фазы в работе использовался кристаллический гематит, структура поверхности которого, как показано в [1], близка к структуре поверхности гидроксидов железа, образующихся в корах выветривания основных и ультраосновных пород (?ферригидрит¦).

Среди тяжелых металлов наибольшей токсичностью обладает кадмий; поэтому он вызывает серьезные экологические проблемы при техногенном загрязнении грунтовых вод [2].

Адсорбция кадмия на оксидах и гидрооксидах железа исследовалась во многих работах [3-11]. Несмотря на самые различные подходы к интерпретации экспериментальных данных, можно выделить следующие особенности:

Адсорбция кадмия увеличивается с ростом рН. В большинстве работ была исследована именно эта зависимость. Однако, на фоне сильных отклонений от идеальности довольно трудно сделать правильные выводы о стехиометрии поверхностных комплексов.

По данным разных авторов [3, 4] отношение Cd2+/H+, измеряемое в ходе эксперимента по поглощению кадмия и щелочи, лежит в пределах 1.5-2. Поэтому обычно предполагается, что кадмий сорбируется в виде гидроксокомплексов CdOH+ и Cd(OH)2 (запись соответствующих адсорбционных комплексов зависит от модели поверхности и некоторых других модельных представлений). Однако, как показывает сам по себе разброс значений, стехиометрия поверхностных комплексов не ясна.

Кадмий адсорбируется специфически, т.е. в основном за счет сил неэлектростатического характера. На это указывает тот факт, что адсорбция легко протекает в области рН от 4 до 8, где поверхность гематита имеет положительных заряд.

Величина максимальной адсорбции ионов в мономолекулярном слое не зависит от размера ионов (за исключением некоторых ионов органических соединений) и определяется концентрацией адсорбционных центров на поверхности адсорбента. Обычно в качестве таких центров рассматриваются поверхностные ОН-группы. Однако для тяжелых металлов и, в частности, для кадмия величину максимальной адсорбции в монослое измерить обычно не удается. Связано это с тем, что эти металлы способны образовывать твердые гидроксиды, причем в присутствии адсорбента растворимость таких гидроксидов снижается по не вполне ясным причинам.

В большинстве упомянутых работ, за исключением [3], удовлетворительно описана только какая-либо одна из особенностей адсорбционного поведения кадмия; чаще всего это зависимость адсорбции от pH. Однако основой любой адсорбционной модели должно быть описание кислотно-основных свойств поверхности сорбента, поскольку для (гидр)оксидов металлов основными потенциал-определяющими ионами являются протон и гидроксил-ион, и предпосылкой для независимого определения параметров модели должна являться единая совокупность экспериментальных данных по адсорбции протона и кадмия.

Поэтому, цель настоящей работы состояла в создании термодинамической модели гетерофазной системы: гематит - H+ - Cd2+ в широком интервале pH и отношения концентраций сорбат/сорбент с помощью экспериментального метода, представляющего собой комбинацию кислотно-основного потенциометрического титрования и измерения адсорбции кадмия. В экспериментах использовались растворы с низкой ионной силой. Это обусловлено тем, что, во-первых, при этом достигается отсутствие конкуренции между Na+ и Cd2+ за адсорбционные центры, во-вторых, адсорбция протона и гидроксил-иона при низкой ионной силе менее проявлена, поэтому изменения, вызванные присутствием кадмия, выражены сильнее.

При обработке экспериментальных данных использовалась модель поверхностного комплексообразования с двойным слоем постоянной емкости. Использование такой простой и наглядной модели двойного слоя облегчает понимание химизма процессов на поверхности раздела твердое - раствор. Для описания поглощения кадмия во всем диапазоне соотношений кадмий/гематит модель поверхностного комплексообразования была дополнена моделью поверхностного осаждения, развитой в работах [8, 12].

Описание адсорбционных равновесий является весьма нетривиальной задачей. Для подобных равновесий характерны очень сильные отклонения от идеальности, причины которых до сих пор не вполне ясны. Поэтому практически до конца 60-х годов экспериментальные данные описывались эмпирическими уравнениями Фрейндлиха, Тота и т. п. Однако подобные подходы не учитывают реальных процессов на поверхности и вследствие этого часто не дают удовлетворительного описания адсорбционных равновесий.

Общие теоретические представления о строении границы раздела фаз возникли еще в прошлом веке. По этим представлениям на границе раздела при адсорбции ионов возникает двойной электрический слой (ДЭС). В результате к работе сил адсорбции добавляется работа переноса заряда в электростатическом поле. Структура ДЭС в общем случае не ясна. Хорошо известными являтся модели плоского (модель Гельмгольца, 1879 г.), диффузного (модель Гуи - Чепмена, 1910 г.) и комбинированного (модель Штерна-Грэма, 1924 г.) ДЭС. Эти модели позволяют с помощью некоторых допущений оценить поправку к закону действия масс, связанную с электростатическим взаимодействием. Однако практически до конца 60-х годов эти представления не использовались в расчетах адсорбционных равновесий.

Теория поверхностного комплексообразования (The Surface Complexation Theory) в ее современном виде была представлена в работах Шиндлера с сотрудниками и Штумма [20, 21] около тридцати лет назад. Несмотря на большое число различных вариаций, фундаментальные концепции этой теории сохранились в неизменном виде:

\* адсорбция на (гидр)оксидах происходит на поверхностных гидроксильных группах;

\* адсорбционные реакции могут быть количественно описаны с помощью закона действующих масс;

\* поверхностный заряд является следствием адсорбционных реакций;

\* влияние поверхностного заряда на адсорбцию может быть учтено поправочным фактором к закону действующих масс, полученным с помощью теории двойного электрического слоя.

Разнообразие существующих адсорбционных моделей определяется в основном типом используемой модели ДЭС и модели поверхностной структуры (гидр)оксида (т. н. 1рКа и 2рКа модели). Кроме того, весьма распространенными являются представления о полифункциональности поверхности. Тем не менее, любая из существующих моделей может быть сведена к системе уравнений, включающей а) закон действующих масс для всех поверхностных равновесий, б) уравнения материального баланса, в) уравнение для расчета поверхностного заряда и г) уравнения используемой модели двойного слоя [22].

При высоких концентрациях сорбция катионов (обычно в виде гидроксида) может происходить по механизму поверхностного осаждения (The Surface Precipitation Model). Эта модель, предложенная в работах [8, 12], позволяет осуществить непрерывный переход от адсорбции на поверхности оксида к осаждению во всем объеме растворе. Таким переходом от адсорбции к объемному осаждению гидроксида является процесс образования твердого раствора с адсорбентом.

В большинстве подобных работ в качестве адсорбента использовался гетит. Интерес к гетиту связан с тем, что этот минерал более устойчив при обычных температурах по отношению гематиту. Поэтому в равнинных странах с умеренным климатом гидроксиды железа, имеющие структуру поверхности типа гетита (?лимонит¦), являются более важным компонентом почв (в отличие от тропических стран, где распространены красноземы, почвы, окрашенные гематитом, так как при повышении температуры гематит оказывается более стабильной фазой). Однако, поверхность гетита имеет более высокую удельную энергию, в связи с чем частицы с большой удельной поверхностью имеют обычно гематитоподобную структуру (?ферригидрит¦). Поэтому, для расчетов адсорбционных равновесий в речных и озерных водах (в которых взвеси гидроксидов железа имеют удельную поверхность порядка 600 м2/г) правильнее использовать данные по адсорбционным свойствам гематита.

**Материалы**

Нитрат кадмия был синтезирован из двухводного ацетата (РЕАХИМ, чда) (гидролиз в избытке щелочи; состаривание осадка гидроксида в течение 2-х суток; декантирование подщелоченным тридистиллятом - 7 декантаций при рН 9-10; растворение в избытке НNO3; выпаривание раствора и прокаливание при 200оС до исчезновения запаха кислоты).

Для определения концентрации головного стандарта Cd(NO3)2 проба раствора гидролизовалась избытком щелочи, состаренный осадок гидроксида кадмия (чисто белого цвета) дважды декантировался, высушивался при 70оС и взвешивался. Прокаливание гидроксида при 200оС дает полностью дегидратированный оксид кадмия (кофейного цвета). Определения концентрации головного раствора по весу оксида и гидроксида сходятся в пределах 0.7 %.

В работе использовались растворы HNO3 и NaOH с концентрацией 0.2 моль/кг. Раствор кислоты готовился из стандартного фиксанала, проверка концентрации с помощью реактива Trizma Base (SIGMA, USA) (три-оксиметил-амино-метан, C4H11NO3, эквивалентный вес 121.1) показала схождение в пределах 1 %. Раствор гидроксида натрия был получен из предварительно приготовленного и отстоявшегося 50 % раствора (приготовлен из таблетированного едкого натра, ч.д.а., CHEMAPOL, Чехия). Концентрация щелочи определялась при титровании азотной кислотой.

В работе использовался реактив ?железо (III) окись¦, осч (РЕАХИМ, Россия). Удельная поверхность, определенная методом БЭТ по адсорбции аргона составила 6 м2/г. По данным рентгеноструктурного анализа является кристаллическим гематитом. Примесей не обнаружено.

Перед экспериментами гематит отмывался в 0.1 m HNO3. Затем после нескольких декантаций 0.5 m раствором NaNO3 суспензия вымачивалась в 0.1 m NaOH. После нескольких декантаций 0.1 m раствором NaNO3 в суспензию добавлялось небольшое количество HNO3, (чтобы довести рН суспензии до 8.5). Затем суспензия многократно промывалась дистиллированной водой. Отмытый осадок гематита высушивался при температуре 1500C и помещался в эксикатор, в котором для поглощения углекислоты находился стаканчик с концентрированным раствором NaOH.

**Методика экспериментов**

Опыты проводились в тефлоновой ячейке объемом 350 мл при 25оС. Раствор постоянно перемешивался магнитной мешалкой. В ходе опыта применялась продувка ячейки аргоном для предотвращения попадания атмосферной углекислоты.

Суспензия (30 г гематита / кг H2O) готовилась непосредственно в ячейке. Перед началом опыта суспензия продувалась аргоном в течение 10 часов для освобождения от остаточной углекислоты. Опыты производились при почти постоянной ионной силе (I = 0.0013 ± 0.0003 m (1/2Cd2+, Na+, H+)(NO3-, OH-).

Разность в поглощении кислоты и щелочи в ходе титрования определялась как разница между добавленным и измеренным количеством и рассчитывалось по формуле:

N(a-b) = NHCl - NNaOH - (w + wHCl + wNaOH)([H+] - [OH-]) + d.

Здесь NHCl и NNaOH - количество молей кислоты и щелочи, введенных в систему; w - изначальный вес воды в системе; wHCl и wNaOH - вес воды в добавленных титрантах; [H+] and [OH-] - аналитически определяемые концентрации протона и гидроксил-иона в растворе; d - поправка, находимая в титровании суспензии без кадмия (N(a-b) = 0 при pH 8.5).

Отбор проб производился при помощи специального шприца, снабженного сменным бумажным фильтром. Основная часть точек уравновешивалась в течение 2 часов. Чтобы убедиться в достижении равновесия, часть точек (1-2 в каждом опыте) уравновешивалась в течение 12 часов.

Пробы анализировались на кадмий методом ААС (Karl Zeiss). Относительная погрешность измерений составила 4% при концентрации кадмия более 0.0001 m и около 8% при низких концентрациях. Предел обнаружения составил 0.000002 m.

Значение рН измерялось стеклянным твердоконтактным электродом производства фирмы ?Потенциал¦ (г. С-Петербург). Электродом сравнения служил хлор-таллиевый электрод с заполнением 3 m KСl, термостатированный при 25оС. В качестве солевого моста использовался тонкий стеклянный капилляр с тем же заполнением. Для предотвращения вытекания электролита в ячейку конец солевого моста плотно набивался асбестовой нитью.

Калибровка электродной системы производилось посредством титрования раствора NaNO3 с концентрацией 0.01 моль/кг азотной кислотой до значения р[Н+] 3.6. Измерение ЭДС производилось с точностью 1 мВ (0.02 ед. рН). Поправка на диффузионный потенциал, связанный с изменением кислотности (менее 0.5 мВ), не вводилась.

**Электростатическая модель**

Обработка экспериментальных данных

Взаимодействие воды с поверхностью гематита можно представить следующим образом:

 / /

 --O-Fe+ --O-Fe-OH

 \ + H2O <=> \

 --Fe-O- --Fe-OH

 / /

При этом происходит диссоциативная адсорбция молекул воды, и на поверхности гематита образуются OH-группы. Эти функциональные группы могут быть как донорами, так и акцепторами протона:

--O-FeOH + H+ <=> --O-FeOH2+ и

--O-FeOH <=> --O-FeO- + H+ .

Необходимо при этом иметь в виду, что запись --O-FeOH является очевидным упрощением структуры поверхности, на которой имеются различно координированные атомы кислорода. Однако эта относительно простая модель часто является удовлетворительной при моделировании данных по кислотно-основному титрованию и адсорбции.

Адсорбцию кадмия можно представить в виде одной или нескольких реакций с поверхностными ОН-группами:

--O-FeOH + Cd2+ + 2H+ <=> --OH-CdOH2+ + Fe3+ ,

--O-FeOH + Cd2+ + H+ <=> --OH-CdOH + Fe3+ ,

--O-FeOH + Cd2+ <=> --OH-CdO- + Fe3+ ,

Такая запись реакций поверхностного комплексообразования характерна для модели поверхностного осаждения, впервые предложенной в работе [8], и отличается от традиционных моделей поверхностного комплексообразования тем, что предполагает образование новых адсорбционных центров --OH-CdOH, где поверхностный атом железа замещен атомом кадмия.

Протонирование и депротонирование поверхностных OH-групп выражается следующим уравнением:

--O-FeOH + pH+ <=> Hp(--O-FeOH)p  sp,0,0 (1)

Равновесия с участием H+, --O-FeOH, Cd2+ и Fe3+ (образование кадмиевых адсорбционных центров) можно сформулировать следующим образом:

pH+ + --O-FeOH + Cd2+ <=> Hp(--OH-CdOH)(p-1) + Fe3+,  spp (2)

Реакции гидролиза Cd2+ и Fe3+ в растворе выражаются уравнениями (3) и (4):

pH+ + rCd2+ <=> HpCdr(p+2r),  p,r,0 (2)

pH+ + sFe3+ <=> HpFes(p+3s),  p,0,s (3)

Осаждение гидроксидов Cd2+ и Fe3+ из раствора описывается реакциями:

Cd2+ + 2H2O <=> Cd(OH)2(тв) + 2H+ ; 1/KПР(Cd) (5)

Fe3+ + 1,5H2O <=> 0.5Fe2O3(тв) + 3H+ ; 1/KПР(Fe),(6)

где KПР - произведение растворимости соответствующего (гидр)оксида.

При образовании твердого раствора {Cd(OH)2} .{Fe2O3} активности компонентов можно приближенно приравнять их мольным долям, что аналогично предположению об идеальности твердого раствора:

{Cd(OH)2(тв)} = [Cd(OH)2(тв)]/Ts (7)

{0.5Fe2O3(тв)} = [0.5Fe2O3(тв)]/ Ts (8)

Ts = [0.5Fe2O3(тв) + Cd(OH)2(тв)] (9)

Константы равновесия для реакций в водном растворе взяты из литературных данных и пересчитаны на значение ионной силы 0.001 М (Табл. 1).

Таблица 1. Константы образования включенных в модель гидроксокомплексов Cd(II) и Fe(III). Константы действительны для 298 К и пересчитаны на значение ионной силы I = 0.001 М с помощью уравнения Дэвиса.

|  |  |
| --- | --- |
| Cd2+ + H2O = CdOH+ + H+  | log -1,1,0 = - 10.11  |
| Cd2+ + 2H2O = Cd(OH)2o + 2H+ | log -2,1,0 = - 20.38  |
| 2Cd2+ + H2O = Cd2(OH)3+ + H+ | log -1,2,0 = - 9.36 |
| Cd2+ + 2H2O = -Cd(OH)2 (тв) + 2H+  | log Cd = - 13,68 |
| Fe3+ + H2O = Fe(OH)2+ + H+ | log -1,0,1 = - 2.25 |
| Fe3+ + 2H2O = Fe(OH)2+ + 2H+ | log -2,0,1 = - 5.76 |
| Fe3+ + 3H2O = Fe(OH)3o + 3H+ | log -3,0,1 = - 12.09 |
| Fe3+ + 4H2O = Fe(OH)4- + 4H+ | log -4,0,1 = - 21.66 |
| Fe3+ + 1.5H2O = 0.5 -Fe2O3 + 3H+  | log Fe = 0.61 |

Константы поверхностных равновесий, определенные уравнениями (1) и (2), являются кажущимися, поскольку зависят от заряда поверхности. Для получения истинных констант они должны быть ?исправлены¦ на кулоновскую энергию заряженной поверхности:

sp,0,0 (int) = sp,0,0 exp (pF/RT) , (10)

spp (int) = spp exp((p-1)F/RT) (11)

где - электростатический потенциал поверхности, F - число Фарадея.

Балансовые уравнения для H+(H), FeOH (B), Cd2+ (Cd), адсорбированного Cd (Cdads) и Fe3+ (D) записаны ниже в виде уравнений (12) - (15):

TOT(H) = [H+] - [OH-] - 2[Cd(OH)2 s] + p[Hp(--O-FeOH)p] + p[Hp(--OH-CdOH)p-1] + p[HpCdrp+2r] + (p+3)[HpFesp+3s] (12)

TOT(B) =[Hp(--O-FeOH)p] + [Hp(--OH-CdOH)p-1] (13)

TOT(Cd) = [Cd2+] + r[HpCdrp+2r] + [Hp(-OH-CdOH)p-1] + [Cd(OH)2 ] (14)

TOT(D) - TOT(B) = [Fe3+] + s[HpFesp+3s] + 0.5[Fe2O3 s] - [Hp(--OH-CdOH)p-1] , (15)

где TOT - общая концентрация рассматриваемого компонента.

Поверхностный заряд (моль/кг) может быть получен из уравнения (16):

T= p[Hp(--O-FeOH)p] +p[Hp(--OH-CdOH)p-1] (16)

или в электростатических единицах (Kл/м2):

= T F/ (s a) , (17)

где s - удельная поверхность (м2/г), a - концентрация суспензии (г/л).

В соответствии с теорией двойного слоя постоянной емкости, связь между зарядом и потенциалом поверхности дается следующим выражением:

= / С, (18)

где С - емкость плоского двойного слоя (Ф/м2).

Стехиометрический состав и соответствующие константы равновесия для реакций на поверхности раздела гематит - раствор были рассчитаны с помощью компьютерной программы FITEQL 3.1 [23].

Расчет равновесной модели основан на величинах YH и YСd, представляющих собой расхождения в уравнениях баланса масс для протона и адсорбированного кадмия (TOT(Cdads) = TOT(Cd) - [Cd2+] - r[HpCdrp+2r]), соответственно:

YH = TOT(H)расч - TOT(H)эксп (12a)

YCd = TOT(Cdads)расч - TOT(Cdads)эксп, (14a)

где TOT(H)расч и TOT(Cdads)расч - общие концентрации протона и адсорбированного кадмия, рассчитанные в соответствии с уравнениями (12) и (14), а TOT(H)эксп и TOT(Cdads)эксп - значения общей концентрации, известные из эксперимента.

FITEQL минимизирует взвешенную сумму Y по всем m точкам титрования:

где s2YCd = ( YCd/TOT(Cdads))2s2Cd + (YCd/ [Cd])2 s2cd ;

2YH = (YH/ TOT(H))2 s2H + ( YH/ [H+])2 s2h ,

sCd, sсd, sH, sh - экспериментальные погрешности измерения общей и свободной концентрации кадмия и протона, соответственно. Качество расчетной модели оценивалось по величине V(Y), которая представляет собой сумму квадратов среднеквадратичных отклонений расчетных величин от экспериментальных, отнесенных к экспериментальной погрешности измерения:

где nP - число точек титрования, nII - число компонентов, для которых известны значения общей и свободной концентрации (протон и кадмий), nu - количество определяемых параметров (констант равновесия реакций (2)). Значения V(Y) в интервале 0.1 - 20 свидетельствуют о достаточно хорошем качестве описания [23].

Лучший вариант модели достигался варьированием стехиометрических коэффициентов p до достижения наименьшего значения V(Y).

Ввод экспериментальных данных в FITEQL был осуществлен с помощью компонента Cdads [23], общая концентрация которого равна разности между известной общей концентрацией и экспериментально определенной концентрацией кадмия в растворе.

Поскольку компонент Ts, представляющий собой твердый раствор, в отличие от других компонентов, распределяющихся между раствором и поверхностью, является новой отдельной фазой, понятия общей и свободной концентрации для него совпадают. Этим очевидным условием мы воспользовались при вводе данных для Ts в FITEQL. Поскольку a priori не известны значения концентраций Ts в каждой точке титрования (при определенной комбинации поверхностных комплексов), мы вводим в FITEQL псевдоэкспериментальные значения, равные, например, общей концентрации Cdads. Такой выбор понятен (однако вовсе не обязателен, поскольку лишь уменьшает количество итераций и, соответственно, время вычисления) из уравнения (2), где на один адсорбированный атом кадмия приходится один атом железа, образующий одну молекулу оксида. На "выходе" FITEQL мы получаем новые значения для общей концентрации Ts, которые снова вводим в качестве общей и свободной концентраций Ts. Трех - четырех подобных итераций достаточно для достижения 1-2%-й величины YTs. Эти операции повторяются для остальных возможных комбинаций поверхностных комплексов, после чего ?лучший¦ вариант модели выбирается на основании полученных значений V(Y).

Что касается общей концентрации железа, то, например, в случае аморфного гидроксида железа с большой удельной поверхностью ее принимают равной общей концентрации твердого гидроксида, таким образом полагая весь объем гидроксида доступным для сорбируемых компонентов [8, 12]. Можно предположить, что в общем случае в реакциях принимает участие только часть атомов железа (принадлежащие поверхности и нескольким слоям твердой фазы). Это обстоятельство отмечалось Дзомбаком и Морелем [12]. Таким образом, общая концентрация железа (вернее, величина TOT(D) -TOT(B)) является подгоночным параметром, и ее можно либо оптимизировать с помощью FITEQL, либо варьировать ее значением до достижения минимума V(Y). В нашем случае эта величина составила 0.11 мкмоль/м2 (см. уравнение (15)).

**Кислотно-основные свойства поверхности раздела гематит - раствор**

(Система гематит (--O-FeOH) - H+)

Ранее [13] концентрация адсорбционных центров на поверхности гематита была измерена при титровании суспензии гематита в 1 M растворе NaCl. Эта величина, равная B = 3.8 ± 0.1 мкмоль/м2, или 2.3 нм-2 в настоящей работе принята без изменений.

Необходимая для описания экспериментальных данных модель включает две константы для поверхностных гидроксильных групп и значение удельной емкости. Константы определены в соответствии со следующими равновесиями:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| --O-FeOH + H+ <=> --O-FeOH2+  | s1,0,0  | (20)  |
| --O-FeOH <=> --O-FeO- + H+  | s-1,0,0  | (21) |

Значения, полученные для log s1,0,0,(int), log s-1,0,0,(int) и С приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Кислотно-основные свойства поверхности раздела гематит - раствор, рассчитанные с помощью модели постоянной емкости (298 K, I = 0.001 M NaNO3), V(Y)=6.2.

|  |  |
| --- | --- |
| log s1,1,0 (int) (± 3 ) | 7.18 (± 0.06) |
| log s-1,1,0 (int) (± 3) | -9.84 (± 0.06) |
| удельная емкость  | 0.88 Ф/м2 |
| концентрация поверхностных гидроксильных групп | 2.3 nm-2 |

Интересно отметить, что несмотря на достаточно низкое значение ионной силы, попытка использования модели диффузного двойного слоя привела к гораздо худшему описанию экспериментальных данных (V(Y) = 63).

**Сорбция кадмия**

(Система гематит (--O-FeOH) - H+ - Cd2+ - Fe3+)

Сорбция кадмия была изучена в 4-х сериях экспериментов по потенциометрическому титрованию. Для обработки 42 точек титрования были использованы экспериментальные данные по H, B, C, и h. Отношения концентраций TOT(Cd)/TOT(B) были 0.56; 0.78; 1.00; 3.80. Расчет модели системы гематит (--O-FeOH) - H+ - Cd2+ - Fe3+ состоял в тестировании комбинаций комплексов различного стехиометрического состава. Результаты расчетов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Результаты расчета моделей системы гематит (--O-FeOH) - H+ - Cd2+ - Fe3+ (298,2 К, I = 0,001 М).

С: в расчетах использованы данные по зависимости адсорбции кадмия от рН,

С+Н: вместе с данными по адсорбции кадмия обрабатывались данные по балансу протона.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Комбинация комплексов | log sp (int) (± 3 ) (C + H) | V(Y) (C + H) | log sp (int) (± 3 ) (C) | V(Y) (C) |
| --OH-CdOH | -12.14 ± 0.02 | 70 | -12.02 ± 0.03 | 33 |
| --OH-CdOH2+ | -3.07 ± 0.03 | 31 | -3.12 ± 0.03 | 17 |
| --OH-CdOH2+ --OH-CdOH | -3.28 ± 0.03-13.10 ± 0.05 | 16 | -3.23 ± 0.03 -13.09 ± 0.07 | 7 |
| --OH-CdOH2+--OH-CdO- | -3.17 ± 0.02-22.96 ± 0.08 | 19 | -3.22 ± 0.03-22.94 ± 0.12 | 9 |

При всех других возможных комбинациях комплексов сходимость при оптимизации параметров отсутствует.

К наилучшему согласию с экспериментальными данными приводят две модели, включающие по два поверхностных комплекса --OH-CdOH2+ + --OH-CdOH (22, 23) и OH-CdOH2+ + --OH-CdO- (22, 24) в соответствии со следующими равновесиями:

--O-FeOH + Cd2+ + 2H+ <=> --OH-CdOH2+ + Fe3+, sp2 (22)

--O-FeOH + Cd2+ + H+ <=> --OH-CdOH + Fe3+ , sp1 (23)

--O-FeOH + Cd2+ <=> --OH-CdO- + Fe3+ . sp0 (24)

Предпочесть какую-либо из этих двух моделей невозможно на основании полученных результатов, поскольку критерий V(Y) практически одинаков (см. Табл. 3). Таким образом, в данном случае мы сталкиваемся с ситуацией, когда термодинамическое моделирование не в состоянии обеспечить выбор наиболее достоверной модели с определенным набором поверхностных комплексов. Сомнительно также, что в данном случае картину смогут уточнить электрокинетические данные (например, по электрофорезу), поскольку обе модели дают практически идентичное описание pH-зависимости заряда (и потенциала) поверхности. Для получения информации о реакциях протонирования на молекулярном уровне необходимы такие дополнительные методы, как ИК Фурье-спектроскопия [24].

Результаты термодинамического моделирования показаны на рис. 1., где представлены экспериментальные и расчетные данные общей концентрации для Cdads и протона.

Рис. 1. Общая концентрация сорбированного кадмия (закрашенные символы) и протона в зависимости от p[H+]. Линии - расчет по модели с поверхностными комплексами --OH-CdOH2+ и --OH-CdOH (см. Табл. 3). TOT(Cd)/TOT(B) = 0,56 (1); 0,78 (2); 1,00 (3); 3.80 (4).

Привлекает внимание возможность выбора модели с одним поверхностным комплексом --OH-CdOH2+. Действительно, если рассматривать данные только по адсорбции кадмия, такая модель была бы приемлема и вследствие своей простоты предпочтительна, однако совместное описание адсорбции кадмия и протона с помощью этой модели существенно хуже (см. Табл. 3).

Сравним полученную модель с моделями других авторов, в частности [3] и [8, 12]. Это интересно сделать, так как мы использовали экспериментальные и теоретические подходы, элементы которых можно встретить именно в этих работах. Авторы [3] при изучении сорбции кадмия на гетите, так же как и мы, использовали комбинацию кислотно-основного потенциометрического титрования и адсорбционных измерений; в расчетах также использовали модель постоянной емкости и наилучшее согласие с экспериментальными данными получили в модели с тремя поверхностными комплексами: FeOCd+, FeOHCd2+ и FeOCdOH. В этой работе при отношении общей концентрации кадмия к общей концентрации адсорбционных центров больше единицы наблюдалось значительное расхождение экспериментальных данных и расчета в той области рН, где еще не достигалось произведение растворимости кадмия, но концентрация адсорбированного кадмия уже превышала величину предельной адсорбции. Очевидно, что любая модель поверхностного комплексообразования в принципе не способна описывать данные в той области, где уже произошло насыщение адсорбционных центров, и наблюдается дальнейшее снижение концентрации кадмия в растворе.

В работах Мореля с сотрудниками [8,15] впервые предложена модель поверхностного осаждения, удовлетворительно описывающая сорбцию, включая переходную область между адсорбцией (поверхностным комплексообразованием) и объемным осаждением гидроксида металла. При рассмотрении процесса поверхностного осаждения авторы изменяют вид реакций адсорбции таким образом, что при взаимодействии иона металла с адсорбционным центром FeOH образуется новая функциональная группа =MeOH2+, на которой происходит дальнейшая адсорбция Me2+ с образованием Me(OH)2.

В этой работе a priori постулируется модель с одним типом поверхностного комплекса =MeOH2+. Авторы не используют однако в расчетах данные по адсорбции протона; действительно, из наших результатов также видно (Табл. 3), что при обработке данных только по кадмию модель с одним поверхностным комплексом может рассматриваться как удовлетворительная, что нельзя сказать в случае совместного описания адсорбции кадмия и протона.

Использованный в настоящей работе подход в значительной степени свободен от недостатков, перечисленных выше. Он позволяет удовлетворительно описывать данные по кадмию и протону во всем интервале pH и концентрации Cd, включая переходную область от поверхностного комплексообразования к объемному осаждению Cd(OH)2(s).

Модель поверхностного осаждения - единственная на сегодняшний день модель, позволяющая количественно описать осаждение твердой фазы из ненасыщенного раствора. Основой этой модели является предположение об образовании идеального твердого раствора (гидр)оксида сорбирующегося металла и сорбента (субстрата). Реальность образования двойных гидроксидов при сорбции металлов (Co, Ni, Mg, Zn) на (гидр)оксидах, силикатах и глинистых минералах доказана прямыми спектроскопическими наблюдениями [17,18,19]. Что касается идеальности образующегося твердого раствора, то это, конечно, существенное упрощение, позволяющее осуществить количественное описание образования твердого раствора.

Широко распространенным в природе механизмом образования твердой фазы является гетерогенное зародышеобразование [22]. Аналогично тому, как катализаторы снижают энергию активации химической реакции, присутствие другой твердой фазы уменьшает энергетический барьер для зародышеобразования. Однако пока раствор ненасыщен, образующиеся зародыши новой фазы являются нестабильными, если только отсутствуют какие-либо механизмы, снижающие активность осаждающегося вещества. Таким механизмом и может быть образование твердого раствора, что учитывается моделью поверхностного осаждения.

**Список литературы**

1. Schwertmann, U., Cornell, R. M. Iron Oxides in the Laboratory. Weinheim: VCH Verlagsges. 1991. 132 P.

2. Moore J.W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. NY: Springer, 1983. 268 P.

3. Gunneriusson L. Composition and stability of Cd(II)-Chloro-Hydroxo complexes at the goethite ( -FeOOH)/water interface // J. Colloid Interface Sci. 1994. V. 163. P. 484-492.

4. Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite // J. Soil Sci. 1976. V. 27. P. 154-166.

5. Balistrieri L. S., Murray J. W. The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater // Geochim. Cosmochim. Acta. 1982. V. 46. P. 1253-1265.

6. Hayes K.F., Leckie J.O. Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interface // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 115. P.564-572.

7. Van Riemsdijk W. H., De Wit J. C. M., Koopal L. K., Bolt G. H. Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 116 P. 511-522.

8. Dzombak D. A., Morel F. M. M. Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling // J. Colloid Interface Sci. 1986. V. 112. P. 588- 598.

9. Benjamin M. M., Leckie J. O. Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide // J. Colloid Interface Sci. 1981. V.79. P. 209-221.

10. Benjamin M. M., Leckie J. O. Effects of Complexation by Cl, SO4, and S2O3 on Adsorption Behavior of Cd on Oxide Surfaces // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. P. 162-170.

11. Cowan C. E., Zachara J. M., Resch C. T. Cadmium Adsorption on Iron Oxides in the Presence of Alkaline-Earth Elements // Environ. Sci. Technol. 1991, 25, 437-446.

12. Dzombak D. A., Morel F. M. M. Surface Complexation Modelling: Hydrous Ferric Oxide. NY: Wiley. 1990. 393 P.

13. Pivovarov S.A. Proc. 5th Inter. Symp. on Hydrotherm. React., Gatlinburg, 1997.

14. Pivovarov S.A. Surface Structure and Site Density of the Oxide-Solution Interface // J. Colloid Interface Sci. 1997. 196. 321-323.

15. Farley K.J., Dzombak D. A., Morel F. M. M. A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxides // J. Colloid Interface Sci. 1985. V. 106. P. 226-242.

16. Boehm H.P. Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces // Discussions Faraday Soc. 1971. V. 52. P. 264-275.

17. Towle S.N., Bargar J.R., Brown G.E., Jr., Parks G.A. Surface precipitation of Co(II)(aq) on Al2O3 // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 187. P. 62-82.

18. Scheidegger A.M., Lamble G.M., Sparks D.L. Spectroscopic evidence for the formation of mixed-cation hydroxide phases upon metal sorption on clays and aluminium oxides // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 186. P. 118-128.

19. Towle S.N., Bargar J.R., Persson P., Brown G.E., Jr., Parks G.A. XAFS study of Co(II) sorption at the -Al2O3 - water interface // Physica B. 1995. V. 208 & 209. P. 439-440.

20. Schindler P.W., Gamsjager H. Acid-base reactions on the TiO2 (anatase) - water interface and the point of zero charge of TiO2 suspensions // Kolloid Z. u. Z. Polymere. 1972. V. 250. P. 759-765.

21. Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R. Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems // Croat. Chim. Acta. 1970. V. 42. P. 223-244.

22. Stumm W. Chemistry of the solid - water interface. NY: Wiley. 1992. 428 P.

23. Herbelin A.L. and Westall J.C. FITEQL: A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data. Version 3.1. Report 94-01. Corvallis: Dept. of Chemistry, Oregon State Univ. 1994. 243 P.

24. P. Persson, N. Nilsson and S. Sjoberg. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-aqueous interface // J. Colloid Interface Sci. 1996. 177. P. 263-275.