

# КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛОХО РАСТВОРИМЫХ ОКСИДОВ

Гаськова О.Л., Колонин Г.Р., Моргунов К.Г.

Институт минералогии и петрографии СО РАН, г. Новосибирск

[gaskova@uiggm.nsc.ru](mailto:gaskova@uiggm.nsc.ru)

Факс: (3832) 33-27-92; тел: (3832) 33-30-26

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (проект № Е 00-9.0-9) и РФФИ (№ проекта 02-05-64623)

**Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002**

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#geoecol-1](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#geoecol-1)

Адсорбция на поверхности (гидр) оксидов железа в значительной степени ограничивает миграционную способность тяжелых металлов и радионуклидов. Кроме того, эти соединения широко распространены и являются наиболее эффективными природными сорбентами. Цель настоящей работы состояла в проведении сравнительной оценки адсорбционной способности трех основных минералов Fe(III) по отношению к целому ряду двухвалентных катионов.

В работе *a priori* в качестве термодинамической основы модели принята концепция Сахай и Свердженски [1,2]. Значения  $\log K^0_{298}$  всех поверхностных комплексов (за исключением таковых для уранил-иона [3]) и свойства твердых фаз Fe заимствованы из этих же работ с целью достижения внутренней согласованности данных. Это обусловлено не только тем, что поверхностные свойства оксидов железа и константы поверхностного комплексообразования изменяются в широких пределах от одной экспериментальной работы к другой, но и значительной несогласованностью имеющихся величин. Принятая концепция объединяет кристаллохимический подход и теорию сольватации Борна в варианте однопозиционной (все позиции принимаются энергетически эквивалентными) трехслойной модели поверхностного комплексообразования. Важное место в ней занимают кристаллохимические аспекты полинговской теории силы химической связи, зависящей от кристаллической структуры минерала, спроецированной на его поверхность.

Таким образом, постулируется модель с одним типом поверхностного комплекса (табл.1), за исключением  $\text{UO}_2^{2+}$ , гидролиз которого проявляется уже в слабокислых растворах. Поскольку в любой адсорбционной модели должны учитываться кислотно-основные свойства поверхности сорбента, процессы протонирования - депротонирования (диссоциативная адсорбция воды) поверхностей (гидр) оксидов охарактеризованы константами в этой же таблице, а константы гидролиза катионов из [4] приведены в табл. 2. Концентрации катионов выбраны низкими настолько ( $10^{-5}$  м), чтобы раствор оставался недонасыщенным по всем твердым фазам микрокомпонентов, предварительный расчет проводился с использованием программы WATEQ4F [4].

**Таблица 1**

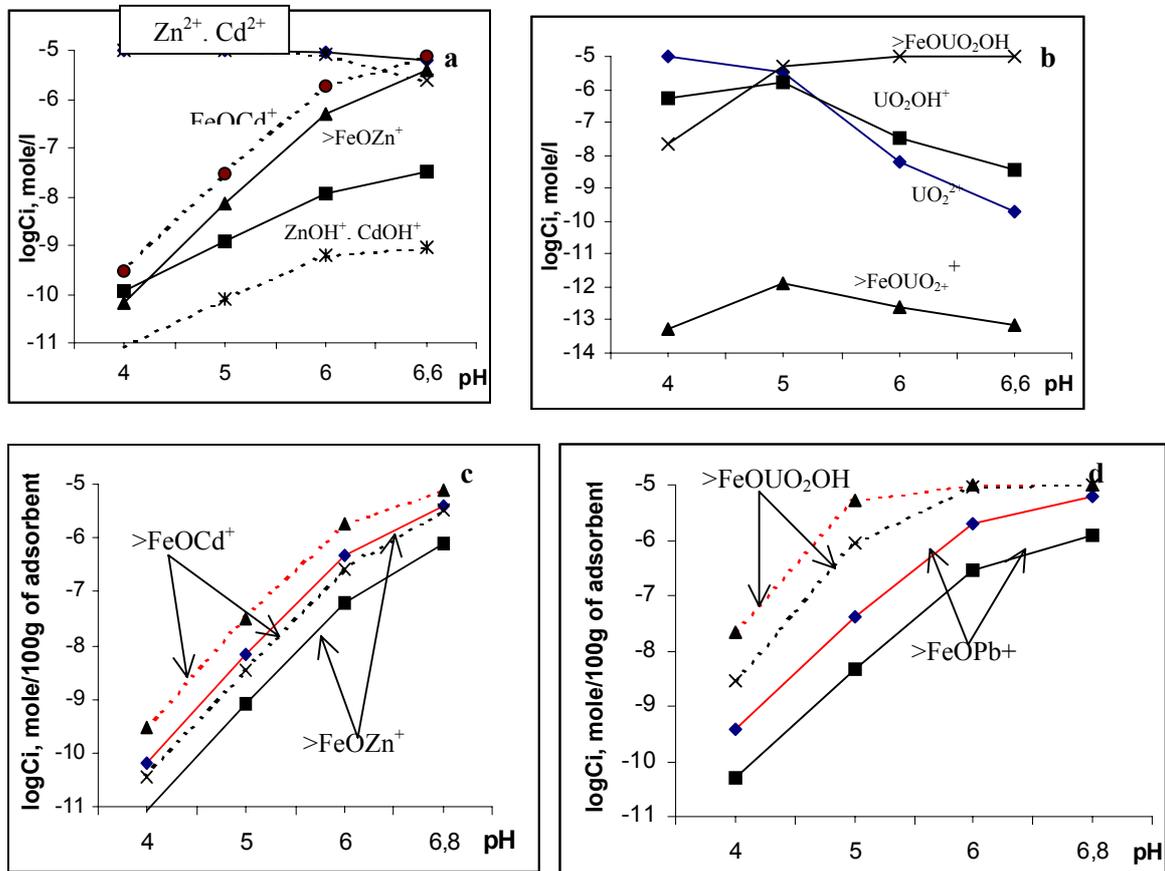
Константы образования поверхностных комплексов и свойства (гидр) оксидов Fe.

Reaction	$\log K^0_{298}$ Hematite	$\log K^0_{298}$ Goethite	$\log K^0_{298}$ Fe (OH) <sub>3(am)</sub>
$>\text{FeOH} + \text{H}^+ = >\text{FeOH}_2^+$	5.7	6.6	6.6
$>\text{FeOH} = >\text{FeO}^- + \text{H}^+$	-11.3	-12.2	-12.2
$>\text{FeO}^- + \text{Zn}^{2+} = >\text{FeOZn}^+$	-	5.63	-
$>\text{FeO}^- + \text{Cd}^{2+} = >\text{FeOCd}^+$	-	6.06	-
$>\text{FeO}^- + \text{Pb}^{2+} = >\text{FeOPb}^+$	-	6.40	-
$>\text{FeO}^- + \text{UO}_2^{2+} = >\text{FeOUO}_2^+$		2.56	
$>\text{FeOH} + \text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = >\text{FeOUO}_2\text{OH} + 2\text{H}^+$		-8.0	
	$\log K^0_{298}$	$A, \text{m}^2/\text{g}$	$N_s, \text{sites}/\text{nm}^2$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-4.008	32	22
$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.0	45	16.4
$\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})} + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4.891	600	11

Константы образования включенных в модель комплексов тяжелых металлов и уранил-иона

Reaction	$\log K_{298}^0$
$\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-8.96
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cd}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-10.08
$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-7.7
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	-2.19
$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-5.67
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{H}^+$	-12.56
$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-21.6
$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{OH})^+ + \text{H}^+$	-5.2

Для расчета равновесной модели использовалась программа решения системы уравнений, включающей закон действующих масс, уравнения материального баланса и уравнения для расчета концентраций адсорбционных центров. Кислотность-щелочность регулировалась введением  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Возможности предлагаемого метода продемонстрированы на рис. 1 (a-d).



**Рис.1.** Изменение концентраций растворенных и сорбированных форм в зависимости от pH. **а**–для Cd (пунктир) и Zn (сплошная линия) на  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ ; **б**–для  $\text{UO}_2^{2+}$  с учетом возможного присутствия заряженного и нейтрального комплексов на  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$ ; **с**–для поверхностных комплексов Cd (пунктир) и Zn (сплошная линия) на  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$  (красный цвет линий) и на  $\text{FeOOH}$  (черные линии); **д**–для основного поверхностного комплекса уранил-иона (пунктир) и Pb (сплошная линия) на  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{am})}$  (красный цвет линий) и на  $\text{FeOOH}$  (черные линии).

### Литература

1. Sahai N., Svergensky D.A. 1997 // Geochim. Et Acta. V.61. N14. P.2801-2826.
2. Sahai N., Svergensky D.A. 1997 // Geochim. Et Acta. V.61. N14. P.2827-2848.
3. His C. -K.D., Langmuir D. 1985 // Geochim. Et Acta. V.61. N49. P.1931-1941.
4. Ball J.W., Nordstrom D.K. 1991 // User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases. US Geological Survey, Menlo Park, California.