

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах  
рукописи*

Карасева Ольга Николаевна

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И  
БИОПОЛИМЕРОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ**

Специальность 25.00.09 – геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Москва – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук»

**Научные руководители:** **Лакштанов Леонид Зиновьевич**, кандидат химических наук  
**Алехин Юрий Викторович**, кандидат геолого-минералогических наук, доцент

**Официальные оппоненты:** **Савенко Виталий Савельевич**, доктор геолого-минералогических наук, МГУ имени М.В. Ломоносова, географический факультет, профессор кафедры гидрологии суши, ведущий научный сотрудник

**Ермакова Людмила Эдуардовна**, доктор химических наук, Санкт-Петербургский государственный университет, профессор кафедры коллоидной химии, старший научный сотрудник

**Тагиров Борис Робертович**, доктор геолого-минералогических наук, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, ведущий научный сотрудник

Защита состоится 11 марта 2022 года в 15:00 часов в аудитории 415 на заседании диссертационного совета МГУ.04.02 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, Главное здание МГУ.  
E-mail: msu.04.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский проспект, д. 27). Со сведениями о регистрации участия в заседании по защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА» <https://istina.msu.ru/dissertations/425542140/>.

Автореферат разослан 8 февраля 2022 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



д.х.н. Е.Л. Белоконева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Адсорбция, то есть накопление вещества на границе раздела минерал/раствор, является основой поверхностно-химических процессов. Знание и учет активных механизмов адсорбции позволяют создавать термодинамические модели гетерофазных систем, пригодных для экстраполяции в широком интервале концентраций, ионной силы и температуры.

В настоящей работе исследованы практически все аспекты проявления адсорбции на конкретных примерах, важных для понимания поведения природных систем.

1) *Адсорбция оказывает существенное влияние на распределение компонентов между раствором и твердой фазой, тем самым в значительной степени определяя состав растворов.* В настоящей работе этот аспект рассмотрен на примере взаимодействия растворенного золота с поверхностью гематита ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Поведение золота в зоне гипергенеза представляет значительный интерес для геохимиков, и в последнее время накоплен огромный фактический материал о вторичных золоторудных отложениях. Однако и на сегодняшний день вопросы, касающиеся влияния различных физико-химических факторов, в частности, адсорбции на его отложение и накопление, остаются дискуссионными. По данным исследователей (Кулешевич и др., 2018) тонкодисперсное золото встречается в ассоциациях с оксидами и гидроксидами железа (III) в корах выветривания, поэтому изучение механизма, способствующего образованию элементарного золота в отсутствие восстановителя, является достаточно актуальным.

2) *Адсорбция существенно уменьшает миграцию токсичных веществ в природных водах.* Способность различных минералов поглощать токсичные и радиоактивные элементы из раствора является основой многих технологий защиты окружающей среды. Одним из наиболее опасных радиоактивных продуктов ядерного деления является  $^{90}\text{Sr}$ , имеющий длительный период полураспада (28,4 года) и являющийся более подвижным, чем другие радионуклиды. Адсорбционное поведение Sr изучено явно недостаточно: до сих пор нет единого мнения по поводу механизма адсорбции Sr, практически нет данных по зависимости адсорбции от температуры, остается также открытым важнейший вопрос о влиянии на адсорбцию Sr растворенной углекислоты.

3) *Адсорбция, является механизмом, предшествующим инкорпорированию компонентов раствора в структуру минерала-хозяина при перекристаллизации или соосаждении.* Это важнейший «последсорбционный» механизм поглощения, эффективность которого возрастает с увеличением времени реакции, что крайне важно, например, для прогноза безопасности захоронения радиоактивных отходов. В настоящей работе приведены результаты исследований взаимодействия ионов металлов-токсикантов Zn и Sr с широко распространенным в зоне гипергенеза ферригидритом ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), величина удельной поверхности которого существенно изменяется при перекристаллизации. Как изменяется содержание металла в растворе при перекристаллизации  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ? Как влияет скорость перекристаллизации на эффективность поглощения ионов металла из раствора? Как будет различаться поведение Zn и Sr при перекристаллизации гидроксида железа, учитывая контрастные различия размеров ионов и сродства к электрону? Ответы на все эти важные вопросы получены в результате настоящего исследования.

4) *Адсорбция определяет реакционную способность поверхности минералов.* Скорость таких процессов, как гетерогенная нуклеация и поверхностное осаждение, непосредственно зависит от свойств поверхности. Адсорбция компонентов из раствора может привести к "отравлению" активных поверхностных центров и, как следствие, к ингибированию осаждения и растворения. Изучение ингибирования важно, например, для объяснения крайне медленной скорости перекристаллизация известняков морского происхождения (мела), состоящих в основном из кальцита. Одним из наиболее вероятных ингибиторов перекристаллизации мела является органический материал (полисахариды и полиаминокислоты), сохранившийся от образовавших мел водорослей и моллюсков (Shiraki et al., 1995; Borman et al., 1982). Имеющиеся литературные данные по влиянию биополимеров на процессы растворения-осаждения кальцита достаточно противоречивы, поэтому решение этой проблемы требовало проведения всестороннего экспериментального исследования взаимодействия природных полимеров с кальцитом. В данной работе приводятся результаты исследований кинетики осаждения кальцита в присутствии биополимеров альгина Alg и полиаспартата pAsp.

### **Основные цели работы:**

- получение информации о механизмах сорбционного взаимодействия ионов металлов с поверхностью минералов и создание термодинамических моделей соответствующих гетерофазных систем, необходимых для оценки подвижности токсичных и радиоактивных элементов в природных условиях для широкого интервала рН, температуры и концентрации металлов в растворе;

- определение роли биополимеров при осаждении и перекристаллизации кальцита на синтетических и природных карбонатах.

Для достижения поставленных целей в работе решались следующие задачи:

1. Экспериментальное исследование адсорбции тетрахлороаурата (III) на поверхности гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) в зависимости от рН раствора, концентраций  $\text{Cl}^-$  и  $\text{AuCl}_4^-$ . Расчет модели комплексообразования золота(III) на поверхности гематита в широком интервале рН раствора.

2. Экспериментальное исследование адсорбции стронция на поверхности гематита в зависимости от рН раствора, температуры, концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  и присутствия  $\text{CO}_2$ . Расчет термодинамических моделей систем гематит( $\equiv\text{FeOH}$ ) –  $\text{H}^+$  –  $\text{Sr}^{2+}$  и гематит( $\equiv\text{FeOH}$ ) –  $\text{H}^+$  –  $\text{Sr}^{2+}$  –  $\text{CO}_2$ .

3. Экспериментальное исследование адсорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на поверхности бернессита ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) в зависимости от рН раствора, температуры, концентрации  $\text{Sr}$ , ионной силы раствора. Моделирование поверхностного комплексообразования стронция с применением двух различных электростатических моделей поверхности раздела (модели постоянной емкости (CCM) и трехслойной модели (TLM)).

4. Экспериментальное изучение соосаждения  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  при перекристаллизации ферригидрита ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) при различных контролируемых условиях (рН, концентрация металла, температура).

5. Экспериментальное изучение влияния биополимерных молекул (альгина Alg и полиаспартата pAsp) на скорость осаждения кальцита в широком диапазоне концентраций полимеров и пересыщений. Выяснение механизма осаждения кальцита 1) в чистой

системе (без биополимеров), 2) в присутствии биополимеров, введенных в систему разными способами, 3) на поверхности природного мела. Определение  $\zeta$ -потенциала на поверхности синтетического кальцита с адсорбированными биополимерами и на поверхности природного мела.

**Методы исследования.** Для решения поставленных задач в работе применялся комплекс физико-химических методов исследования: потенциометрия, метод «постоянного состава» для осаждения кальцита, атомно-абсорбционная спектрометрия, рентгенофазовый анализ. Расчеты адсорбционных равновесий проведены с помощью методов математического моделирования с использованием компьютерной программы FITEQL (Herbelin et al., 1994). Изображение поверхности кальцита получено с помощью атомно-силовой микроскопии (AFM).

**Научная новизна.** На основе теории поверхностного комплексообразования (Stumm, 1992) создана модель взаимодействия золота (III) с поверхностью гематита, адекватно описывающая поведение золота в широком интервале концентраций и pH.

Впервые исследовано влияние температуры на адсорбцию стронция на оксидах железа и марганца как в инертной атмосфере, так и в присутствии углекислого газа. Определены стехиометрия и константа устойчивости поверхностного Sr-карбонатного комплекса. Получены значения  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакций поверхностного комплексообразования Sr.

Разработан оригинальный метод для определения удельной поверхности при перекристаллизации ферригидрита: изменение удельной поверхности в зависимости от времени перекристаллизации рассчитывалось по адсорбции протона при проведении потенциометрических титрований.

Установлено изменение механизма осаждения и роста кристаллов кальцита: спиральный рост кальцита в чистой системе сменяется поверхностной нуклеацией в присутствии биополимеров.

**Теоретическая и практическая значимость.** Разработанная модель комплексообразования растворенного золота (III) с поверхностью гематита может быть использована для прогноза накопления Au в железосодержащих системах зоны гипергенеза.

Результаты исследований комплексообразования Sr на поверхности гематита и бернессита могут быть использованы для количественной оценки сорбции стронция в местах захоронения радиоактивных отходов, а также для осуществления долгосрочных прогнозов миграции стронция в природных системах.

Результаты исследований ингибирования роста кальцита в присутствии биополимеров важны не только для понимания процессов биоминерализации в природе, но и для выполнения практических задач, например, при создании новых композитных и биомиметических материалов.

### **Защищаемые положения:**

1. Адсорбция золота на (гидр)оксидах железа (III) может быть одной из причин вторичного обогащения золотом гипергенных образований. Взаимодействие  $\text{AuCl}_4^-$  с поверхностью гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) происходит в широком интервале pH с образованием относительно прочных ковалентных связей по типу хемосорбции. Стехиометрия поверхностных комплексов Au(III) связана с изменением состава комплексов золота в растворе: при увеличении pH раствора состав поверхностных комплексов Au(III) меняется от чисто хлоридных  $\equiv\text{FeOHAuCl}_3$  (pH < 4) до гидроксокомплексов  $\equiv\text{FeOHAu}(\text{OH})_3$  (pH > 8).

2. Бернессит и гематит могут быть эффективными адсорбентами Sr в природе. Повышение температуры (от 25 до 75 °C) и присутствие растворенной углекислоты приводят к увеличению поглощения стронция. Стронций образует на поверхности гематита прочные внутрисферные комплексы  $\equiv\text{FeOHSr}^{2+}$ ,  $\equiv\text{FeOSrOH}$ ,  $\equiv\text{FeOHSrCO}_3$ , что позволяет сделать вывод о полной дегидратации  $\text{Sr}^{2+}$  при адсорбции. Адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  на бернессите в условиях низкой ионной силы раствора обусловлена образованием как внутрисферных  $\equiv\text{MnOHSr}$ ,  $\equiv\text{MnOSr}^+$ ,  $\equiv\text{MnOSrOH}$ , так и внешнесферных поверхностных комплексов  $[\equiv\text{MnO}^--\text{Sr}^{2+}]^+$ .

3. Основной причиной уменьшения концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  в растворе в процессе перекристаллизации ферригидрита является адсорбция. В случае с  $\text{Zn}^{2+}$  инкорпорирование существенно доминирует над адсорбцией.

4. Биополимеры, содержащиеся в природном меле, могут быть причиной ингибирования осаждения и перекристаллизации

кальцита. Скорость осаждения кальцита на природном меле на три порядка ниже, чем на поверхности «чистого» кальцита, и контролируется поверхностной нуклеацией, в то время как рост кальцита без полимеров происходит по механизму поверхностной реакции второго порядка (спиральный рост).

**Апробация работы.** Основные результаты проведенных исследований были доложены на научных конференциях, семинарах и симпозиумах: Goldschmidt Conference, 2004 (Copenhagen), 2007 (Köln), 2015 (Prague); VI International Symposium “Biogenic-abiogenic interaction in natural and anthropogenic systems”, Санкт-Петербург, 2018, Россия; XVI Российское совещание по экспериментальной минералогии, 2010, Черноголовка, Россия; Ежегодные семинары по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ), 2008, 2009, 2013, 2015, 2016, 2018-2021, Москва, Россия.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы изложены в 35 публикациях, в том числе в 17 статьях, из которых 7 опубликованы в журналах, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных АК МГУ, и тезисах 18 докладов на российских и международных научных конференциях.

**Личный вклад автора.** Автором проведен обзор и анализ литературных данных по теме исследования; с помощью потенциометрического титрования и метода «постоянного состава» получены экспериментальные данные, проведена их математическая обработка и интерпретация; сформулированы основные выводы.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 151 странице и включает 23 таблицы и 56 графиков. Список цитируемой литературы включает 157 наименований.

**Благодарности.** Автор выражает огромную благодарность научным руководителям, Л.З. Лакштанову и Ю.В. Алехину, за всестороннюю помощь и поддержку на всех этапах работы. Автор искренне признателен Л.И. Ивановой, А.К. Широкову, Г.М. Ахмеджановой за помощь в подготовке экспериментов и проведении аналитических исследований, А.Р. Котельникову и Д.А. Ханину за консультации и полезные советы. Также автор искренне благодарен всему коллективу лаборатории гидротермальных процессов ИЭМ РАН за создание дружеской и творческой атмосферы.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цель и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

### **ГЛАВА 1. Литературный обзор**

В первой части Главы 1 рассмотрены общие представления о сорбционных процессах на границе раздела твердое вещество/раствор. Для объяснения механизмов адсорбции приведена современная теория поверхностного комплексообразования, согласно которой адсорбционные процессы могут быть выражены в форме химических реакций, характеризующихся соответствующими константами (Stumm, 1992; Hayes et al, 1991). Даны общие характеристики гематита (Cornell et al., 2004), бернессита (Stroes-Gascoyne et al., 1987), ферригидрита (Cornell et al., 2004; Водяницкий, 2005) – минералов, модельные аналоги которых были использованы в диссертационном исследовании. Рассмотрены факторы, влияющие на формирование золотоносной коры выветривания (Росляков, 1981) и приведены примеры вторичных золоторудных отложений в ассоциации с лимонитами (Кулешевич и др., 2018). Проведен обзор научных работ по исследованиям сорбции металлов, и в частности, стронция на (гидр)оксидах железа (Collins et al., 1998, Axe et al., 1998) и марганца (Appelo et al., 1999; Bevara et al., 2018).

Во второй части Главы 1 приведен анализ литературных данных по кинетике роста, осаждения и нуклеации кальцита (Reddy, 1988; Cabrera, 1958). Особое внимание уделено вопросу о возможных ингибиторах перекристаллизации кальцита (Shiraki et al., 1995; Henriksen et al., 2004; Burki et al., 1982).

### **ГЛАВА 2. Комплексообразование ионов металлов на поверхности минералов.**

Глава 2 посвящена изучению адсорбции ионов металлов ( $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) на оксидах железа (III) и марганца (IV). Экспериментальные данные были получены в ходе потенциометрических титрований суспензий минералов, в которые были добавлены аликвоты растворов металлов. Обработка данных была проведена на основе теории поверхностного комплексообразования (The Surface Complexation Theory): реакции,

протекающие на поверхности, рассматривались так же, как и равновесия в растворах, но с учетом электростатического фактора. Константы равновесий поверхностных реакций  $\beta_{int}^s$  зависят от потенциала поверхности:

$$\beta_{int}^s = \beta^s \exp(F\Delta z\psi/RT),$$

$\beta^s$  - условная (не зависящая от потенциала) константа реакции;  $\Delta z$  - изменение заряда поверхности в ходе реакции,  $F$  - постоянная Фарадея,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура (в К),  $\psi$  – электростатический потенциал поверхности.

Учет электростатического фактора был произведен с помощью различных моделей двойного электрического слоя.

**Результаты экспериментов и моделирование адсорбции золота(III) на поверхности гематита.** Адсорбция  $AuCl_4^-$  увеличивается с ростом pH от 4 до 8, достигая 100% в наиболее разбавленных по золоту растворах. Наблюдаемый характер адсорбции не типичен для анионов, адсорбция которых происходит при низких pH раствора (Stumm, 1990). Данный факт убедительно свидетельствует, что при адсорбции происходит внутреннее комплексообразование золота, то есть частицы  $AuCl_4^-$  способны образовывать с поверхностными группами  $\equiv FeOH$  прочные ковалентные связи.

Основное уравнение реакции комплексообразования, включающее компоненты  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $AuCl_4^-$ ,  $\equiv FeOH$ , можно представить следующим образом:



Условная константа поверхностного комплексобразования:

$$\beta_{p,q,r,s}^s = \frac{[H_p(\equiv FeOH)_q(AuCl_4^-)_r Cl_s]^{p-r-s}}{[H^+]^p [\equiv FeOH]^q [AuCl_4^-]^r [Cl^-]^s}$$

Истинная константа поверхностного комплексообразования:

$$\beta_{p,q,r,s(int)}^s = \beta_{p,q,r,s}^s \exp^{((p-r-s)F\psi/RT)}$$

Так как поверхностные реакции протекают только с образованием внутрисферных комплексов золота, т.е. ионы металла располагаются в непосредственной близости от поверхности оксида и взаимодействуют с  $\equiv FeOH$ , связь между потенциалом поверхности

$\psi$  и зарядом поверхности  $\sigma$  можно выразить с помощью уравнения (модель постоянной емкости ДЭС):

$$\psi = \sigma/C,$$

где  $C$  – удельная емкость,  $\text{К В}^{-1} \text{ м}^{-2}$ .

Для расчета стехиометрии поверхностных комплексов и соответствующих равновесных констант реакций использовалась программы FITEQL (Herbelin et al., 1994), в которой были учтены константы кислотно-основных титрований и константы гидролиза комплексов золота. Наилучшее согласие с экспериментальными данными было получено в модели, предполагающей образование трех внутрисферных поверхностных комплексов:  $\equiv\text{FeOHAuCl}_3$ ,  $\equiv\text{FeOHAuCl}_2\text{OH}$ ,  $\equiv\text{FeOHAu}(\text{OH})_3$  (таблица 1).

Таблица 1. Предполагаемая модель поверхностного комплексообразования золота (III) на гематите ( $T=298.2 \text{ К}$ ;  $I=0.1 \text{ М NaCl}$ ).

<i>Поверхностные реакции</i>	<i><math>\log \beta_{int}^s</math></i>
$\equiv\text{FeOH} + \text{H}^+ = \equiv\text{FeOH}_2^+$	7.10
$\equiv\text{FeOH} = \equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+$	- 7.80
$\equiv\text{FeOH} + \text{AuCl}_4^- = \equiv\text{FeOHAuCl}_3 + \text{Cl}^-$	1.45
$\equiv\text{FeOH} + \text{AuCl}_4^- + \text{H}_2\text{O} = \equiv\text{FeOHAuCl}_2\text{OH} + 2\text{Cl}^- + \text{H}^+$	-3.89
$\equiv\text{FeOH} + \text{AuCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} = \equiv\text{FeOHAu}(\text{OH})_3 + 4\text{Cl}^- + 3\text{H}^+$	-21.94
Удельная емкость	$2.5 \text{ К В}^{-1} \text{ м}^{-2}$
Плотность адсорбционных центров	$2.85 \text{ групп нм}^{-2}$

Стехиометрия поверхностных комплексов Au(III) связана с изменением состава комплексов золота в растворе, взаимодействующих с  $\equiv\text{FeOH}$ . В зависимости от pH раствора состав комплексов Au(III) меняется от чисто хлоридных, характерных для кислых растворов, до гидроксохлоридных, в которых один или несколько атомов хлора замещены на OH-группы. Небольшая величина адсорбции  $\text{AuCl}_4^-$  наблюдается уже в кислой области pH (<4) (рисунок 1), где в растворе доминируют частицы  $\text{AuCl}_4^-$  и, тем самым, обуславливают образование поверхностного комплекса  $\equiv\text{FeOHAuCl}_3$ . При pH выше 4 превалирует поверхностный комплекс  $\equiv\text{FeOHAuCl}_2\text{OH}$ , при pH > 8 адсорбция частицы  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$  приводит к образованию гидроксокомплекса  $\equiv\text{FeOHAu}(\text{OH})_3$ .

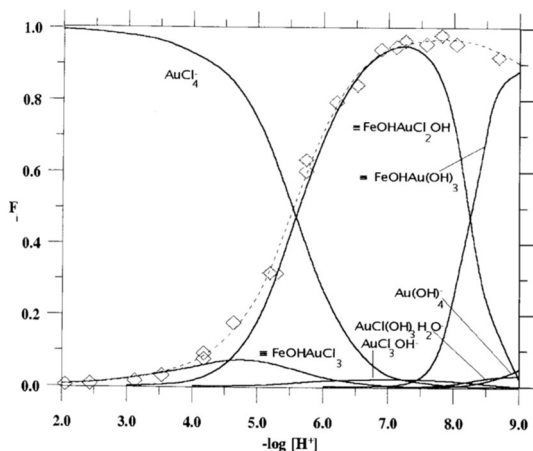
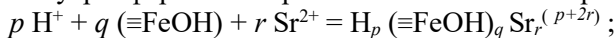


Рисунок 1. Диаграмма распределения комплексов Au(III) в растворе и на поверхности гематита.  $[\equiv\text{FeOH}] = 2.0$  мМ;  $[\text{Au(III)}]/[\equiv\text{FeOH}] = 0.46$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0.168$  моль. Символы  $\diamond$  обозначают экспериментально определенную долю адсорбированного золота; сплошные линии – расчет значений для  $\text{Au}_{\text{ads}}$

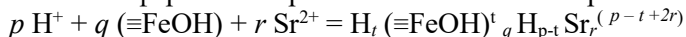
**Результаты экспериментов и моделирование адсорбции стронция на поверхности гематита при 25 – 75 °С.** Адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  была изучена как в инертной обстановке, так и в присутствии  $\text{CO}_2$  в зависимости от pH, концентрации металла в растворе и температуры. Анализ экспериментальных данных, полученных в экспериментах, проводимых в инертной атмосфере, показал, что не исключена вероятность образования стронцием как внутрисферных, так и внешнесферных поверхностных комплексов. О внешнесферном комплексообразовании свидетельствует широкий по сравнению с тяжелыми металлами интервал pH адсорбции стронция.

Равновесия поверхностного комплексообразования в системе  $(\equiv\text{FeOH}) - \text{H}^+ - \text{Sr}^{2+}$  были выражены уравнениями:

- внутрисферное поверхностное комплексообразование стронция:



- внешнесферное поверхностное комплексообразование стронция:



Константы поверхностного комплексообразования:

$$\beta_{p,q,r(\text{int})}^{\text{in}} = \beta_{p,q,r}^{\text{in}} e^{((p+2r) F\psi(0)/RT)},$$

$$\beta_{p,q,r(\text{int})}^{\text{out}} = \beta_{p,q,r}^{\text{out}} e^{(t F\psi(0)/RT)} e^{((p-t+2r) F\psi(\beta)/RT)},$$

где  $\psi(0)$  – электростатический потенциал в плоскости поверхности и  $\psi(\beta)$  – электростатический потенциал в плоскости  $\beta$  (для слабо связанных ионов).

Для учета образования внешнесферных комплексов была использована модифицированная модель постоянной емкости,

которая может рассматриваться как трехслойная модель без диффузного слоя. Для потенциалов и зарядов  $\sigma_0$  на поверхности и  $\sigma_\beta$  в  $\beta$ -плоскости действительны следующие уравнения:

$$\Psi(\beta) = (\sigma_0 + \sigma_\beta)/C_2,$$

$$\Psi(0) - \Psi(\beta) = \sigma_0/C_1.$$

$C_1$  и  $C_2$  – емкости внутреннего и внешнего слоев.

Полная емкость электрического слоя между поверхностью и раствором выражается уравнением:

$$1/C_{\text{tot}} = 1/C_1 + 1/C_2.$$

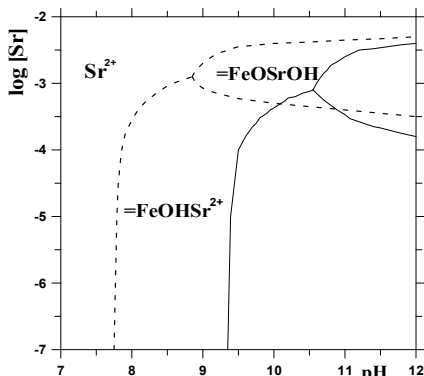
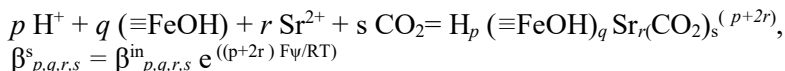


Рисунок 2. Диаграммы областей доминирования поверхностных комплексов Sr при 25°C (сплошная линия) и 75°C (пунктирная линия) в инертной атмосфере

адсорбции ионов стронция. Общее уравнение реакции комплексообразования для системы гематит( $\equiv\text{FeOH}$ ) –  $\text{H}^+$  –  $\text{Sr}^{2+}$  –  $\text{CO}_2$  можно записать следующим образом:



Наилучшее описание экспериментальных данных было получено с использованием модели с одним поверхностным комплексом со стехиометрией  $\equiv\text{FeOHSrCO}_3^0$ . Константы образования поверхностных комплексов для разных температур приведены в таблице 2.

Наилучшее согласие с экспериментальными данными получено в модели, включающей два внутрисферных поверхностных комплекса:  $\equiv\text{FeOHSr}^{+2}$  и  $\equiv\text{FeOSrOH}$ , константы образования которых приведены в таблице 2. Повышение температуры способствуют адсорбции стронция на гематите (рисунок 2): величина pH адсорбции уменьшается на 1.6 ед. при повышении температуры от 25 до 75°C.

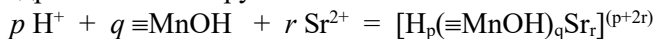
Присутствие  $\text{CO}_2$ , так же как и повышение температуры приводит к увеличению

Таблица 2. Константы реакций на поверхности гематита и в растворе для системы  $\equiv\text{FeOH} - \text{H}^+ - \text{Sr}^{2+} - \text{CO}_2$ .

Константы реакций в растворе и на поверхности	25°C	50°C	75°C
$\beta(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$	-13.78	-13.05	-12.50
$\beta(\text{HCO}_3^-) = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+][\text{H}_2\text{CO}_3]^{-1}$	-6.13	-6.06	-6.13
$\beta(\text{CO}_3^{2-}) = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2[\text{H}_2\text{CO}_3]^{-1}$	-16.01	-15.76	-15.74
$\beta(\text{SrOH}^+) = [\text{SrOH}^+][\text{H}^+][\text{Sr}^{2+}]^{-1}$	-13.29	-13.10	-12.80
$\beta(\equiv\text{FeOH}_2^+) = [\equiv\text{FeOH}_2^+] \exp(F\psi/RT) [\text{H}^+]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	7.39	7.28	7.37
$\beta(\equiv\text{FeO}^-) = [\equiv\text{FeO}^-] \exp(-F\psi/RT) [\text{H}^+][\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	-9.59	-8.94	-8.23
$\beta(\equiv\text{FeOHSr}^{2+}) = [\equiv\text{FeOHSr}^{2+}] \exp(2F\psi/RT) [\text{Sr}^{2+}]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	1.80	2.84	2.96
$\beta(\equiv\text{FeOSrOH}) = [\equiv\text{FeOSrOH}][\text{H}^+]^2[\text{Sr}^{2+}]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	-17.86	-15.53	-14.15
$\beta(\equiv\text{FeHCO}_3) = [\equiv\text{FeHCO}_3][\text{H}_2\text{CO}_3]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	6.03	5.48	4.90
$\beta(\equiv\text{FeCO}_3^-) = [\equiv\text{FeCO}_3^-] \exp(-F\psi/RT) [\text{H}^+][\text{H}_2\text{CO}_3]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	-3.69	-3.14	-2.77
$\beta(\equiv\text{FeOHSrCO}_3) = [\equiv\text{FeOHSrCO}_3][\text{H}^+]^2[\text{Sr}^{2+}]^{-1}[\text{H}_2\text{CO}_3]^{-1}[\equiv\text{FeOH}]^{-1}$	-7.15	-7.02	-6.98

\*  $I = 0.1 \text{ M}$ , концентрации поверхностных гидроксильных групп  $2.5 \text{ нм}^2$ , удельная емкость ( $\Phi \text{ м}^2$ ) для  $25^\circ \text{C} - 2.49$ , для  $50^\circ \text{C} - 1.62$ , для  $75^\circ \text{C} - 1.44$ .

**Результаты экспериментов и моделирование адсорбции стронция на бернессите при 25 – 75 °С.** Адсорбция стронция на бернессите была изучена в зависимости от pH раствора, ионной силы, концентрации Sr и температуры. В отличие от гематита pH точки нулевого заряда поверхности бернессита находится в кислой области pH (ниже pH 3), что способствует развитию высокого отрицательного поверхностного заряда в широком диапазоне pH. Адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  усиливается при уменьшении ионной силы. Это связано с конкуренцией ионов  $\text{Sr}^{2+}$  с ионами электролита и, как следствие, наряду с внутрисферными комплексами образуются внешнесферные поверхностные комплексы стронция. Адсорбционные равновесия рассматривались, как реакции комплексообразования стронция с поверхностными гидроксильными группами:



- для внутрисферного комплексообразования и  
 $p \text{H}^+ + q \equiv \text{MnOH} + r \text{Sr}^{2+} = [(\text{H}_p(\equiv \text{MnOH})_q)]^{p\dots} (\text{Sr}_r)]^{(p+2r)}$   
 - для внешнесферного комплексообразования.

Соответствующие константы поверхностного комплексообразования:

$$\beta_{p,q,r}^{\text{in}}(\text{int}) = \beta_{p,q,r}^{\text{in}} e^{((p+2r)F\psi(0)/RT)},$$

$$\beta_{p,q,r}^{\text{out}}(\text{int}) = \beta_{p,q,r}^{\text{out}} e^{(pF\psi(0)/RT)} \cdot e^{((p+2r)F\psi(\beta)/RT)},$$

где  $F$  - постоянная Фарадея,  $R$  - газовая постоянная,  $T$  - температура (К),  $\psi(0)$  - электростатический потенциал в плоскости поверхности, а  $\psi(\beta)$  - потенциал в плоскости  $\beta$  (для слабосвязанных ионов).

Расчет по экспериментальным данным был выполнен с применением двух моделей ДЭС: модели постоянной емкости ССМ и трехслойной модели ТЛМ (таблица 3). При низкой ионной силе и отрицательно заряженной поверхности оксида марганца более адекватна трехслойная модель ДЭС, учитывающая образование внешнесферных комплексов. При высокой ионной силе или в условиях повышенной температуры концентрация поверхностных внешнесферных комплексов на бернессите незначительна, и поэтому использование модели постоянной емкости может быть допустимым.

Таблица 3. Модель комплексообразования Sr на поверхности бернессита, рассчитанная с помощью ТЛМ для 25, 50 and 75<sup>0</sup> С.

Реакция на поверхности	$\beta^s(\text{int})$		
	25 <sup>0</sup> C	50 <sup>0</sup> C	75 <sup>0</sup> C
$\equiv \text{MnOH} + \text{H}^+ = \equiv \text{MnOH}_2^+$	2.82	2.50	2.03
$\equiv \text{MnOH} = \equiv \text{MnO}^- + \text{H}^+$	-3.34	-2.5	-2.16
$\equiv \text{MnOH} + \text{Na}^+ = \equiv \text{MnO}^- \cdot \text{Na}^+ + \text{H}^+$	-3.0	-2.35	-2.19
$\equiv \text{MnOH} + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \equiv \text{MnOH}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$	2.82	2.90	2.59
$\equiv \text{MnOH} + \text{Sr}^{2+} = [\equiv \text{MnOHSr}]^{2+}$	-1.20	-1.70	-1.95
$\equiv \text{MnOH} + \text{Sr}^{2+} = [\equiv \text{MnOSr}]^+ + \text{H}^+$	-5.85	-5.25	-4.4
$\equiv \text{MnOH} + \text{Sr}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [\equiv \text{MnOSrOH}]^0 + 2\text{H}^+$	-12.53	-11.72	-10.6
$\equiv \text{MnOH} + \text{Sr}^{2+} = [\equiv \text{MnO}^- \cdot \text{Sr}^{2+}]^+ + \text{H}^+$	-1.07	-0.90	-0.6
Емкость внутреннего слоя $C_1$ (Ф/м <sup>2</sup> )	1.55	1.40	1.35
Качество аппроксимации $V(Y)$	15	12	19

### ГЛАВА 3. Соосаждение ионов металлов (Zn, Sr) при перекристаллизации гидроксида железа (III).

Глава 3 посвящена изучению поведения  $Zn^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  при перекристаллизации свежеосажденного ферригидрита ( $Fe(OH)_3$ ). Изложена оригинальная методика исследования изменения удельной поверхности ферригидрита в зависимости от времени старения. Приведены результаты исследований сорбционного взаимодействия ионов металлов с ферригидритом в зависимости от pH, температуры и времени перекристаллизации.

**Изменение удельной поверхности ферригидрита в процессе перекристаллизации.** Обычный способ определения удельной поверхности  $Fe(OH)_3$ , основанный на измерении адсорбции инертных газов, в данном случае не подходит, т.к. при высушивании и дегазировании образцов поверхность необратимо сокращается в 2-4 раза. Поэтому определение удельной поверхности

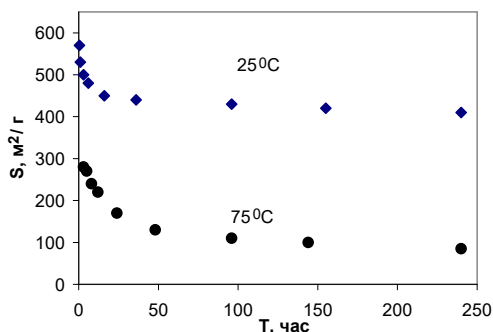


Рисунок 3. Изменение удельной поверхности гидроксида железа (III) в зависимости от времени перекристаллизации.

ферригидрита было выполнено в ходе потенциометрических титрований, т.е. по адсорбции протона. С помощью программы FITEQL, где были учтены определенные ранее константы кислотно-основных равновесий гематита и величины удельной емкости двойного слоя (таблица 2, глава 2), полученные при 25 и 75 °С, были рассчитаны

величины удельной поверхности, состаренной в период времени от 2 часов до 10 суток. Результаты расчетов представлены на рисунке 3.

**Сорбция  $Sr^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  при перекристаллизации ферригидрита.** Возможными механизмами, обеспечивающими поглощение ионов металлов при перекристаллизации  $Fe(OH)_3$ , являются адсорбция и инкорпорирование. Сравнительный анализ данных по



адсорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на гематите, представленных в главе 2, с данными по поглощению стронция при перекристаллизации ферригидрита свидетельствует о высокой схожести результатов (рисунок 4).

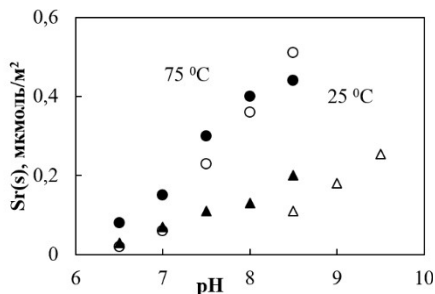


Рисунок 4. Адсорбция  $\text{Sr}^{2+}$  на поверхности гематита (открытые символы) и ферригидрита (закрытые символы)

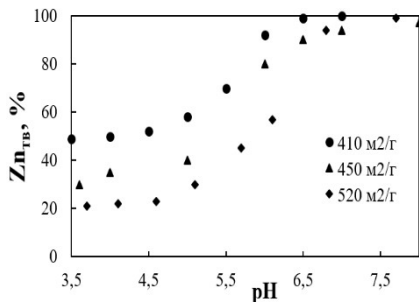


Рисунок 5. Сорбция  $\text{Zn}^{2+}$  на гидроксиде железа (III) при 25 °C.

Уменьшение сорбции стронция при старении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  происходит из-за сокращения удельной поверхности и, вследствие этого, уменьшения количества адсорбционных центров.

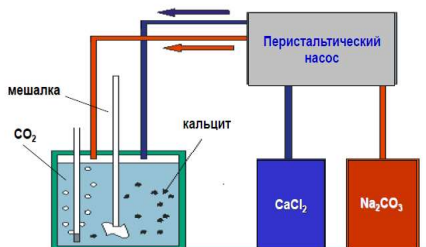
В случае с цинком были получены высокие величины поглощения металла в процессе старения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  по сравнению с литературными данными по адсорбции  $\text{Zn}^{2+}$  на(гидр)оксидах железа с устойчивой поверхностью [Appelo et al., 2005]. На рисунке 5 показано, что, чем меньше удельная поверхность (т.е. чем дольше протекал период перекристаллизации гидроксида железа (III)), тем выше степень поглощения металла.

Таким образом, основной причиной уменьшения концентрации стронция в растворе, как в присутствии минералов железа со стабильной поверхностью (глава 2), так и при перекристаллизации ферригидрита, является адсорбция ионов металла на поверхности. В случае с цинком, напротив, показано, что инкорпорирование существенно доминирует над адсорбцией. При этом повышение температуры благоприятствует как адсорбции  $\text{Sr}^{2+}$ , так и инкорпорированию  $\text{Zn}^{2+}$  в структуру гидроксида трехвалентного железа.

## ГЛАВА 4. Осаждение кальцита в присутствии биополимеров.

В четвертой главе приведены результаты исследований скорости осаждения и перекристаллизации кальцита на поверхности синтетического кальцита в присутствии биополимеров (Alg и pAsp) и на поверхности образцов природного мела.

**Методика эксперимента.** Эксперименты по изучению кинетики осаждения кальцита были проведены методом



«постоянного состава» (рисунок 6). В ячейку, содержащую раствор 0.1 М NaCl, были добавлены аликвоты растворов CaCl<sub>2</sub> и NaHCO<sub>3</sub> для обеспечения нужного пересыщения. При pH 8.50 в ячейку вводилась затравка кальцита.

Рисунок 6. Схема установки для осаждения кальцита при разном пересыщении.

Уменьшение концентрации Ca<sup>2+</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> вследствие осаждения кальцита вызывает уменьшение pH раствора. При

снижении pH автоматически включается перистальтический насос, подавая в ячейку эквивалентные объемы растворов CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до тех пор, пока pH не возвратится к исходному значению. Биополимеры вводились в систему: 1) к растущему кальциту (1-й способ), 2) в качестве «затравки» использовался кальцит, предварительно приведенный в равновесие с раствором полимера (2-й способ). Скорость осаждения кальцита  $R$  определялась как:

$$R = \frac{[Ca]_{litr} dV}{mA dt} = \frac{[Ca]_{litr}}{mA} R',$$

где  $R'$  представляет собой скорость добавления раствора  $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ ,  $[Ca]_{litr}$  обозначает концентрацию Ca в растворе титранта,  $m$  - начальная масса затравки кальцита,  $A$  - удельная площадь поверхности,  $V$  - объем добавленного титранта.

Пересыщение  $S$  определено по формуле:

$$S = \left( \frac{IAP}{K_{sp}} \right)^{1/2} = \left( \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_{sp}} \right)^{1/2}$$

где  $IAP$  обозначает произведение активностей,  $a_{ion}$  – активность иона, а  $K_{sp}$  представляет собой термодинамическое произведение растворимости кальцита.

**Результаты экспериментов по изучению кинетики осаждения кальцита.** Введение биополимеров в систему как 1-ым, так и 2-м способом, приводит к ингибированию роста кальцита. Ингибирование усиливается с возрастанием концентрации биополимеров и уменьшением степени пересыщения раствора.

В экспериментах осаждение кальцита происходило только на затравке (гетерогенная нуклеация). Скорость осаждения кальцита может быть определена как  $R=K \dot{f}(S)$ , где  $K$  представляет собой кажущуюся константу скорости роста и  $f(S)$  - функция пересыщения, которая зависит от механизма роста (Nielsen et al., 1984):

$$\dot{f}(S) = (S - 1)^2 \quad \text{- для спирального роста,}$$

$\dot{f}(S) = (S - 1)^{2/3} S^{1/3} \exp(-B_{2D}/3 \ln S)$  - для роста, обусловленного двумерной нуклеацией.  $B_{2D}$  - высота барьера свободной энергии для создания новой ступени:  $B_{2D} = \frac{\beta k^* a}{2k^2 T^2}$  - фактор формы,  $k$  – эффективная свободная энергия ребра,  $a$  – молекулярная площадь.

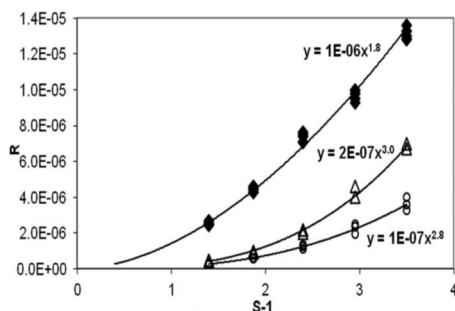


Рисунок 7. Скорость осаждения кальцита в зависимости от относительного пересыщения.  $\blacklozenge$  «чистый кальцит»,  $\Delta$  - pAsp 0.32 мг/л,  $\circ$  – Alg 0.2 мг/л.

кристаллизации кальцита  $n$ : если в чистой системе  $n=1.8$  ( $n \approx 2$ ), то в присутствии биополимеров порядок реакции увеличивается до  $n \approx 3$ . Таким образом, в условиях чистой системы зависимость  $R$  от  $S-1$  описывается параболическим законом, что соответствует спиральному росту кальцита, а в присутствии биополимера

На рисунке 7 представлена зависимость скорости осаждения  $R$  от относительного пересыщения  $(S-1)$  в чистой системе и после добавления Alg или pAsp к растущему кальциту (1-й способ). Показано, что скорость осаждения возрастает с увеличением пересыщения раствора. При осаждении кальцита в присутствии Alg и pAsp изменяется порядок реакции

зависимость становится экспоненциальной, т.е. рост кальцита в данном случае обусловлен двумерной нуклеацией.

При обработке данных, полученных в экспериментах, когда кальцит начинал расти на затравке кальцита с предварительно адсорбированным полимером (2-й способ), был также сделан вывод о том, что адсорбированный на поверхности кальцита биополимер активирует рост, контролируемый двумерной нуклеацией. Образование поверхностных ядер было подтверждено с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии (рисунок 8).

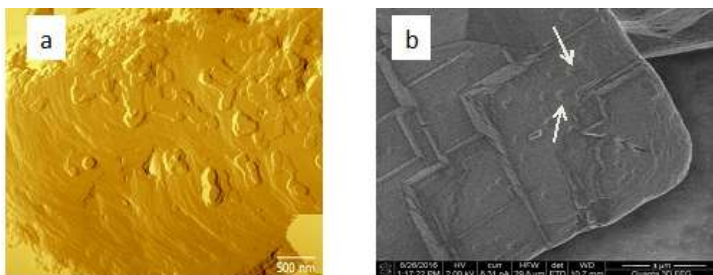


Рисунок 8. Изображения, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии (а) и сканирующей электронной микроскопии (б).  $S = 2.4$ ,  $pAsp = 0.32$  мг/л.

Таким образом, присутствие биополимеров приводит к изменению механизма осаждения кальцита и замедлению его роста. Спиральный рост кальцита в чистой системе сменяется на рост, обусловленный двумерной нуклеацией.

Также были определены скорости осаждения кальцита в зависимости от пересыщения на образцах природного мела, отобранных в водонасыщенных и газонасыщенных зонах Северного моря. Для всех образцов мела при низком пересыщении скорость осаждения кальцита на 3 порядка ниже, чем для осаждения на чистом кальците (рисунок 9).

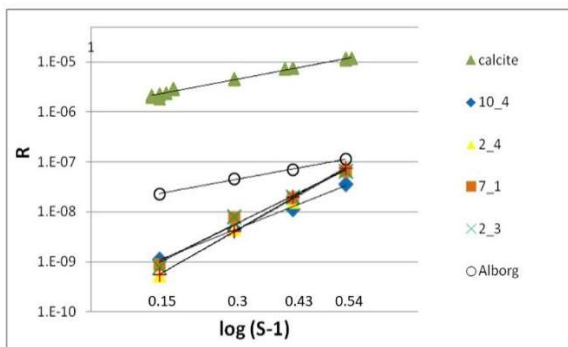


Рисунок 9. Скорость осаждения кальцита на различных образцах мела в зависимости от относительного пересыщения.

**Измерение  $\zeta$ -потенциала образцов кальцита и природного мела.** Для более полного понимания взаимодействия биополимеров с поверхностью кальцита был определен  $\zeta$ -потенциал на образцах кальцита в присутствии биополимеров. Образцы кальцита в присутствии биополимеров имеют гораздо более отрицательные значения, чем для чистого кальцита, и снижаются при повышении pH во всем диапазоне pH (рисунок 10). Поскольку при  $\text{pH} > 8,5$

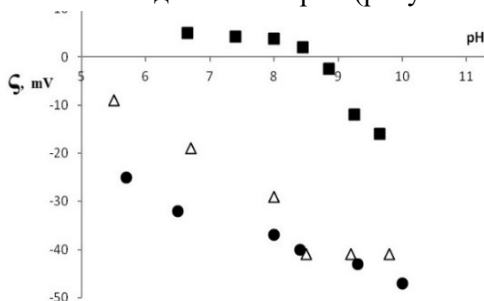


Рисунок 10.  $\zeta$ -потенциал образцов кальцита, осажденного без полимеров (■) и в присутствии альгина ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) (●) полиаспартата ( $0.32 \text{ mg L}^{-1}$ ) (▲).

поверхность кальцита и депротонированные карбоксильные группы полимеров заряжены отрицательно, и полимеры адсорбируются независимо от своего заряда, электрокинетические измерения свидетельствуют о специфическом координационном взаимодействии между карбоксильными группами обоих биополимеров и поверхностью кальцита. Такая специфическая адсорбция является основной причиной сильного ингибирования осаждения кальцита этими органическими веществами.

При измерении потенциала течения на образцах мела также было выявлено, что поверхность образцов мела имеет более отрицательный потенциал, чем поверхность чистого кальцита (рисунок 11).

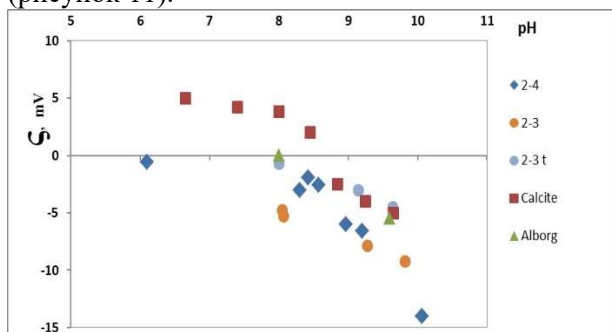


Рисунок 11. Зависимость  $\zeta$ -потенциала поверхности кальцита и мела от pH. Образец мела 2-3t был обработан  $H_2O_2$ .

Таким образом, точно так же, как для кальцита с адсорбированными биополимерами, поведение  $\zeta$ -потенциала для образцов мела свидетельствует о незначительном вкладе электростатики в энергию взаимодействия и указывает на специфическое координационное взаимодействие между функциональными группами органических молекул и поверхностью кальцита.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей работе всестороннее и на конкретных примерах показана роль адсорбции в природных системах. Основные результаты можно сформулировать следующим образом:

**1. Лимитирование концентрации  $AuCl_4^-$  в растворе происходит за счет его хемосорбции на поверхности гематита.** При адсорбции происходит внутреннее комплексообразование золота, то есть частицы  $AuCl_4^-$  способны образовывать с группами  $\equiv FeOH$  относительно прочные ковалентные связи.

**2. Стехиометрия поверхностных хлоридных комплексов  $Au(III)$  связана с изменением состава комплексов золота в растворе, взаимодействующих с поверхностными**

*гидроксильными группами.* В зависимости от рН раствора состав комплексов золота (III) меняется от чисто хлоридных, характерных для кислых растворов, через гидроксохлоридные, в которых один или несколько атомов хлора замещены на OH-группы, до гидроксокомплексов  $\equiv\text{FeOHAu}(\text{OH})_3$  при рН выше 8.

**3. Повышение температуры, так же как и присутствие растворенной углекислоты приводят к увеличению адсорбции Sr на гематите.** Положительные значения энтальпий поверхностного комплексообразования и снижение  $\text{pH}_{\text{гнз}}$  благоприятствуют адсорбции стронция при повышенных температурах. В присутствии атмосферной углекислоты адсорбция стронция увеличивается вследствие образования смешанных Sr-карбонатных поверхностных комплексов со стехиометрией  $\equiv\text{FeOHSrCO}_3^0$ .

**4. Механизм адсорбции стронция на поверхности гематита не зависит от рН раствора.** Значения энтальпий присоединения Sr к группе  $\equiv\text{FeOH}$  типичны для образования внутрисферных поверхностных комплексов. Близкие значения энтропии адсорбции и энтропии гидратации иона  $\text{Sr}^{2+}$  в водном растворе позволяют сделать вывод о том, что при адсорбции происходит практически полная дегидратация  $\text{Sr}^{2+}$ .

**5. Механизм адсорбции стронция на поверхности бернессита зависит от ионной силы раствора.** В условиях низкой ионной силы и отрицательно заряженной поверхности ионы  $\text{Sr}^{2+}$  конкурируют с ионами электролита, поэтому наряду с образованием прочных комплексов стронция с поверхностными группами минерала, электростатический вклад в общую адсорбцию может быть существенным.

**6. Выбирая модель для описания процессов адсорбции Sr (или других щелочноземельных металлов) на бернессите, необходимо учитывать условия, в которых такие процессы происходят, а именно влияние ионной силы раствора.** При низкой ионной силе и отрицательно заряженной поверхности оксида марганца более адекватна трехслойная модель двойного электрического слоя, учитывающая образование внешнесферных комплексов. При высокой ионной силе или в условиях повышенной температуры концентрация поверхностных внешнесферных комплексов на бернессите незначительна, и поэтому использование модели постоянной емкости может быть допустимым.

**7. При перекристаллизации ферригидрита происходит уменьшение концентраций Zn и Sr в растворе.** Основным процессом, контролирующим поведение стронция при перекристаллизации гидроксида Fe(III), является его адсорбция. В случае с цинком существенно доминирует соосаждение металла.

**8. В присутствии природных полимеров, альгина или полиаспартата, наблюдается ингибирование осаждения и перекристаллизации кальцита.** Ингибирование усиливается с возрастанием концентрации биополимеров и уменьшением степени пересыщения раствора.

**9. Адсорбированные биополимеры изменяют механизм роста кальцита.** Рост кальцита без полимеров происходит по механизму поверхностной реакции второго порядка (спиральный рост). Адсорбированный на поверхности кальцита биополимер активизирует рост, контролируемый двумерной нуклеацией.

**10. Скорость роста кальцита на поверхности мела на три порядка ниже, чем на поверхности синтетического кальцита.** Получена экспоненциальная зависимость скорости осаждения кальцита от пересыщения. Это свидетельствует о том, что рост кальцита на поверхности мела происходит вследствие поверхностной нуклеации.

**11. Специфическая адсорбция биополимеров является основной причиной ингибирования осаждения кальцита.** Измеренные методом потенциала течения электрокинетические потенциалы образцов кальцита с адсорбированными полимерами показали, что адсорбция полимеров, отрицательно заряженных вследствие диссоциации карбоксильных групп на поверхности кальцита (также отрицательно заряженной при  $\text{pH} > 8.5$ ), имеет неэлектростатический характер, что выражается в образовании координационных связей между ионами Ca на поверхности кальцита и карбоксильными группами биополимеров.

## ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Оценка влияния адсорбционных процессов имеет значимость для разработки мероприятий по снижению интенсивности миграции радионуклидов и улучшения радиоэкологической обстановки путем создания искусственных геохимических барьеров, а также при проектировании инженерных барьеров для захоронения



радиоактивных отходов. С помощью экспериментальных данных, полученных в ходе исследований, была рассчитана миграционная скорость Sr (скорость металла,  $V_m$ , относительно скорости потока воды в порах,  $V_w$ ) для песчаного водоносного пласта:

$$V_m/V_w = (1 + \rho / \varepsilon K_d)^{-1} .$$

При средней плотности пласта  $\rho = 1.6 \text{ кг/л}$  и пористости  $\varepsilon = 0.3$ :

$$V_m/V_w \approx (5K_d)^{-1} .$$

Результаты приведены на рисунке 12.

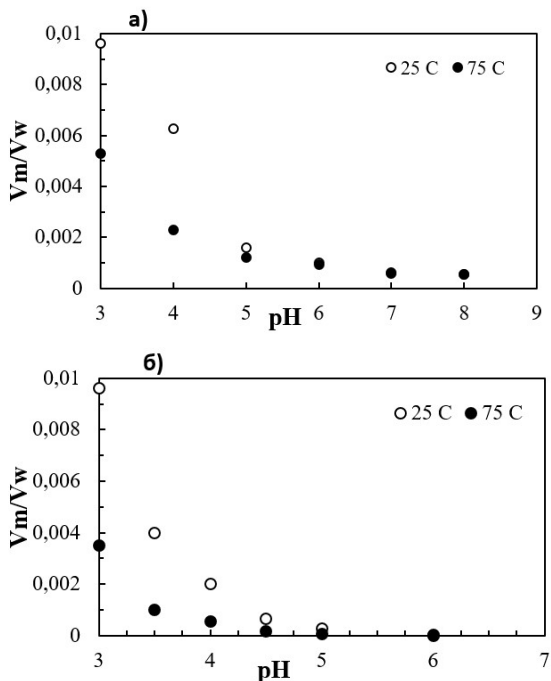


Рисунок 12. Относительная скорость миграции Sr в зависимости от pH (Расчет проведен по данным для системы  $\equiv\text{MnOH} - \text{Sr}^{2+} - \text{H}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}/\equiv\text{MnOH}$ : 1.0 – а), 0.1 – б))

Оксиды марганца, присутствующие в водоносных горизонтах, могут быть эффективными адсорбентами в широком интервале pH раствора как при обычных, так и при повышенных температурах. А иммобилизация стронция в пластах, где преобладают оксиды железа, вряд ли возможна при нормальной

температуре, однако может быть весьма значительной при повышенных температурах, например, в местах захоронения радиоактивных отходов.

## Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

### Статьи в изданиях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus:

1. Lakshatanov L.Z., **Karaseva O.N.**, Okhrimenko D.V., Stipp S.L.S. How biopolymers control the kinetics of calcite precipitation from aqueous solutions // *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy*, New York, 2020, V. 11, p. 223–246. DOI 10.1007/978-3-030-42859-4\_10.

2. **Карасева О. Н.**, Иванова Л.И., Лакштанов Л.З. Адсорбция стронция на оксиде марганца ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) при повышенных температурах: эксперимент и моделирование // *Геохимия*, 2019, №64(10), с.1091-1104. DOI: 10.31857/S0016-752564101091-1104 (Импакт-фактор (РИНЦ) : 2.0).

*перевод:*

**Karaseva O.N.**, Ivanova L.I., Lakshatanov L.Z. Strontium Adsorption on Manganese Oxide ( $\delta\text{-MnO}_2$ ) at Elevated Temperatures // *Geochemistry International*, 2019, V. 57, № 10, p.1107-1119. DOI: 10.1134/S0016702919100045 (IF – 0.881).

3. **Karaseva O.N.**, Lakshatanov L.Z., Okhrimenko D.V., Belova D.A., Generosi J., Stipp S.L.S. Biopolymer Control on Calcite Precipitation // *Crystal Growth and Design*, 2018, V.18, № 5, p. 2972-2985. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00096 (IF – 4.076) .

4. Lakshatanov L.Z., Okhrimenko D.V., **Karaseva O.N.**, Stipp S.L.S. Limits on Calcite and Chalk Recrystallisation // *Crystal Growth and Design*, 2018, V.18, № 8, p. 4536-4543. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b00537 (IF – 4.076).

5. **Карасева О.Н.**, Иванова Л.И., Лакштанов Л.З. Влияние температуры на адсорбцию стронция на поверхности гематита. *Геохимия*, 2003, № 12, с. 1293-1304. (Импакт-фактор (РИНЦ) : 2.0)

*перевод:*

**Karaseva O.N.**, Ivanova L.I., Lakshatanov L.Z. Influence of temperature on strontium adsorption on hematite. *Geochemistry International*, 2003, V. 41, № 12, p. 1183-1193. (IF -0.881).

6. **Karasyova O.N.**, Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z., Lovgren L. Strontium sorption on hematite at elevated temperatures. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, V. 220, № 2, p. 419-428. (IF – 8.128).
7. **Karasyova O.N.**, Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z., Lovgren L., Sjoberg S. Complexation of gold(III)-chloride at the surface of hematite // Aquatic Geochemistry, 1998, V.4, № 2, p. 215-231. (IF -1.517).

#### Прочие публикации

8. Lakshtanov L. Z., **Karaseva O. N.** Study of the mechanisms of chalk recrystallization // Experiment in GeoSciences, 2020, V. 26, №1, p. 134–137.
9. Лакштанов Л. З., **Карасева О. Н.** Изучение механизмов перекристаллизации известняков морского происхождения // Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, 2020, т.1, с. 304–306.
10. **Karaseva O.N.**, Ivanova L.I., Lakshtanov L.Z. Modeling of strontium sorption on birnessite ( $MnO_2$ ) at elevated temperatures // Experiment in GeoSciences, 2019, V. 25, № 1, p. 171-176.
11. Lakshtanov L.Z., Okhrimenko D.V., **Karaseva O.N.**, Stipp S.L.S. Surface reactivity of chalks // Experiment in GeoSciences, 2018, V. 24, №1, p.146-149.
12. **Карасева О.Н.**, Л.З. Лакштанов. Влияние биополимеров на рост кальцита // Экспериментальная геохимия. Труды ВЕСЭМПГ-2015, т.1, с.193-196.
13. **Карасева О.Н.**, Иванова Л.И., Лакштанов Л.З. Адсорбция стронция на гематите. Влияние температуры и атмосферной углекислоты // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. 2004, т.2, с. 241 – 254.
14. **Карасева О.Н.**, Иванова Л.И., Лакштанов Л.З., Левгрен Л., Шоберг С. Адсорбция хлорида золота(III) на поверхности гематита // Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования, 1998, с. 318-326.

Тезисы докладов

1. **Карасева О.Н.** Алехин Ю.В., Лакштанов Л.З. Изучение кинетики растворения природного мела // Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии, 2021, с.56
2. **Karaseva O.N.**, Lakshtanov L.Z., Okhrimenko D.V., Belova D.A., Generosi J., Stipp S.L.S. How Biopolymers Control Calcite Precipitation // Goldschmidt Abstracts, 2017, p. 2177.
3. **Karaseva O.N.**, Lakshtanov L.Z. Study of metal co-precipitation with calcite in the presence/absence of biopolymer // Biogenic-Abiogenic Interactions in Natural and Anthropogenic Systems. VI international symposium. VVM publishing Ltd Saint Petersburg 2018, p. 98-99.
4. **Karaseva O. N.**, Lakshtanov L. Z., Stipp S. L. Inhibition of calcite growth by alginate and polyaspartate // Goldschmidt Abstracts, 2015, p. 1515.
5. Белова Д.А., **Карасева О.Н.**, Лакштанов Л.З. Соосаждение биополимерного альгина с кальцитом // Тезисы докладов Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии, геохимии, 2014, с.15.
6. **Karaseva O.N.**, Lakshtanov L.Z., Ivanova L.I. The behavior of strontium and zinc during crystallization of Fe(III) hydroxide // Goldschmidt Abstracts, 2007, 71(15), p. 463.