

آنالیز کمی جذب سطحی آهن (II) بر روی هیدروکسید آهن 'گئوتایت' ($\alpha\text{-FeOOH}$)

محمد حسین داودی، رسول راهنمایی^{۱*} و محمد جعفر ملکوتی

دانشجوی دکتری گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ davoodi_mh@yahoo.com

استادیار گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ rasoul.rahnemaie@modares.ac.ir

استاد گروه خاکشناسی دانشگاه تربیت مدرس؛ mjmalakouti@modares.ac.ir

چکیده

آهن (Fe) از عناصر ضروری برای رشد گیاهان، حیوانات و انسان است. شیمی آهن در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک‌ها، و به ویژه در محیط‌های بی‌هوازی نظیر خاک‌های غرقابی و شالیزارها، تأثیر زیادی در قابلیت استفاده و تغییر شکل تعداد زیادی از دیگر عناصر و در نتیجه نقش مهمی در چرخه‌های طبیعی بیوشیمیایی و ژئوشیمیایی دارد. تحرک و قابلیت استفاده آهن در محیط‌های طبیعی، بوسیله واکنش‌های جذب سطحی - رها سازی و انحلال - رسوب کنترل می‌شود. میزان تغییر در این واکنش‌ها تابعی از شرایط محیطی، به ویژه سطح فعالیت پروتون (pH) و الکترون (pe) است. با توجه به اهمیت فرآیند جذب سطحی در کنترل غلظت آهن در فاز محلول، در این تحقیق فرآیند جذب سطحی آهن (II) روی هیدروکسید آهن گئوتایت در دامنه‌ای از pH و قدرت یونی بررسی گردید. رفتار باری گئوتایت، از تحلیل داده‌های تیتراسیون اسید و باز در قدرت‌های یونی مختلف تعیین شد. داده‌های آزمایشی نقطه صفر بار الکتریکی کانی را در pH ۹/۱ نشان داد. هم‌دماهای جذب سطحی آهن (II) بوسیله مدل مکانیستیکی CD-MUSIC آنالیز گردیدند. این داده‌ها با در نظر گرفتن دو کمپلکس درون‌کره‌ای سطحی FeOHFeOH^+ و FeOHFeOH_2^0 به درستی توصیف گردیدند. محاسبه ضرایب توزیع بار (CD) نشان داد که در اثر جذب گونه‌های سطحی آهن (II) در حدود ۰/۶۴ واحد بار به سطح کانی منتقل می‌شود. در اثر این فرآیند ۰/۳۶ واحد بار نیز به لایه اشترن افزوده می‌شود. مقدار کل جذب سطحی آهن (II) با افزایش pH و در نتیجه کاهش پتانسیل الکتریکی سطح کانی افزایش یافت. محاسبه جزء مولی گونه‌های جذب سطحی شده آهن (II) نشان داد که کمپلکس FeOHFeOH_2^0 گونه اصلی آهن (II) جذب سطحی شده در دامنه pH آزمایشی می‌باشد. علاوه بر این، داده‌های آزمایشی و پیش بینی مدل نشان داد که قدرت یونی اثر قابل توجهی بر جذب سطحی آهن (II) ندارد که احتمالاً ناشی از نوع مکانیسم جذب سطحی آهن است. استخراج تقریباً کامل آهن (II) جذب سطحی شده عدم رسوب آن در طی آزمایش را نشان داد. ضرایب ترمودینامیکی حاصل را می‌توان در مدل سازی برهم‌کنش یون‌ها در خاک‌های شالیزاری که در آنها کاهش پتانسیل رد اکس موجب افزایش فعالیت آهن (II) می‌گردد را استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: جذب سطحی، آهن (II)، گئوتایت، مدل CD-MUSIC، رفتار باری

مقدمه

آهن (Fe) از عناصر ضروری برای رشد گیاهان، حیوانات و انسان است. کمبود آهن یکی از نارسایی‌های مهم تغذیه‌ای در گیاهان، به ویژه در شرایط خاک‌های آهکی است که موجب کاهش شدید عملکرد و کیفیت

۱- نویسنده مسئول، آدرس: بزرگراه جلال آل احمد، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده کشاورزی، گروه خاکشناسی، صندوق پستی

سیلوستر و همکاران، ۲۰۰۵)، مگنتایت (Fe_3O_4) (چارلت و همکاران، ۱۹۹۸)، لیپیدوکروسایت ($\gamma\text{-FeOOH}$) (سیلوستر و همکاران، ۲۰۰۵ و زانگ و همکاران، ۱۹۹۲)، فری-هایدرایت ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)، بوهامیت ($\gamma\text{-AlOOH}$) (آپلو و همکاران، ۲۰۰۲، بیونگ-هون و همکاران، ۲۰۰۳، لایگر و همکاران، ۱۹۹۹ و سیلوستر و همکاران، ۲۰۰۵)، اکسید تیتانیوم (TiO_2) (نانو و استراتمن، ۲۰۰۶)، کروندوم ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (بیونگ-هون و همکاران، ۲۰۰۳) و کلسایت (CaCO_3) (متلر و همکاران، ۲۰۰۹) بررسی شده است. بررسی جذب سطحی آهن (II) روی هکتورایت ($\text{Na}_{0.4}\text{Mg}_{2.7}\text{Li}_{0.3}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_2$) (لایگر و همکاران، ۱۹۹۹) از معدود مطالعات مربوط به جذب سطحی این یون، روی رس‌ها می‌باشد.

در مطالعات مختلف نشان داده شده است که جذب سطحی آهن (II) می‌تواند موجب احیاء دیگر عناصر نظیر Hg (II) و As (V) (چارلت و همکاران، ۲۰۰۲)، U (VI) (لایگر و همکاران، ۱۹۹۹)، Cr (VI) (بیورگ و هوگ، ۱۹۹۹) و Cu (II) (میتربالا و دوونگ، ۲۰۰۴) شود. علاوه بر این جذب سطحی آهن (II)، ممکن است موجب افزایش انحلال اکسیدهای آهن در حضور آنیون‌های آلی (بالستروس و همکاران، ۱۹۹۸ و استوم و سولزبرگر، ۱۹۹۲) و تغییر اکسیدهای آهن (III) (بیونگ-هون و همکاران، ۲۰۰۳ و زانگ و همکاران، ۱۹۹۲) مثل لیپیدوکروسایت به مگنتایت و هماتیت شود. آهن (II) آزاد شده ممکن است از احیاء میکروبی اکسیدهای آهن (III) جلوگیری نماید (رویر و همکاران، ۲۰۰۲) و همچنین ممکن است موجب تشکیل فاز رسوب در سطح دیگر کانی‌ها شود (کوگلین و استون، ۱۹۹۵ و استوم و سولزبرگر، ۱۹۹۲).

تحقیقاتی که تا قبل از سال ۲۰۰۴ در مورد عدم بازیافت کامل آهن (II) انجام شده است از آنالیز توازن جرم استفاده کرده‌اند (کوگلین و استون، ۱۹۹۵). آهن (II) جذب سطحی شده ممکن است در سطح کانی اکسید گردد و به آهن (III) تبدیل شود. این واکنش در سطح موجب تغییرات ساختمانی و یا تشکیل فاز جدید می‌گردد (کوگلین و استون، ۱۹۹۵ و جنون و همکاران، ۲۰۰۱ و ۲۰۰۳). به منظور بررسی کمی اکسایش آهن (II) در سطح کانی، سیلوستر و همکاران (۲۰۰۵) جذب سطحی آهن (II) روی کانی‌های گئوتایت، لیپیدوکروسایت و هیدروکسید آهن آمورف را با استفاده از ایزوتوپ $^{57}\text{Fe}(\text{II})$ بررسی نمودند. داده‌های آزمایشی آنان نشان داد که آهن (II) در سطح کانی اکسید می‌شود، لذا احتمال دادند که الکترون از آهن (II) جذب سطحی شده به آهن

محصول می‌شود. طبق گزارش سازمان بهداشت جهانی (WHO) تقریباً ۳/۷ میلیارد نفر از جمعیت جهان دچار کمبود آهن هستند (دبلیو اچ او، ۲۰۰۴).

رفتار آهن در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک‌ها و به ویژه در محیط‌های بی‌هوازی نظیر خاک‌های غرقابی و شالیزارها، تأثیر زیادی بر قابلیت استفاده و تغییر شکل تعداد زیادی از دیگر عناصر و در نتیجه نقش مهمی در چرخه‌های طبیعی بیوشیمیایی و ژئوشیمیایی دارد. در شرایط بی‌هوازی، بخشی از آهن (III) موجود در کانی‌ها و مواد آلی احیاء و به آهن (II) تبدیل می‌گردد. میزان آهن (II) تولید شده، بستگی به سطح ویژه کانی‌های حاوی آهن و فعالیت الکترون دارد (هایمسترا و فن رمیزداک، ۲۰۰۷).

انحلال - رسوب، جذب سطحی - رهاسازی و معدنی شدن - ساکن شدن از جمله واکنش‌های دینامیکی هستند که وضعیت آهن را در خاک کنترل می‌کنند. جذب سطحی و رهاسازی آهن تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله وضعیت اکسایش و احیاء خاک قرار می‌گیرد. با افزایش فعالیت الکترون در محلول خاک، نقش (هیدرو) اکسیدهای آهن در کنترل فعالیت آهن (II) هم از طریق واکنش‌های انحلال و رسوب و هم از طریق جذب سطحی آهن (II) روی سطح خارجی این (هیدرو) اکسیدها افزایش می‌یابد (دیکسیت و هرینگ، ۲۰۰۶).

مقدار کل (هیدرو) اکسیدهای فلزات در خاک از ۱ تا ۶ درصد و در بعضی از موارد به خصوص در خاک‌های مناطق حاره به بیش از ۲۰ درصد می‌رسد (شورتمن و تیلور، ۱۹۸۹). هیدروکسید آهن گئوتایت ($\alpha\text{-FeOOH}$)، فراوان‌ترین (هیدرو) اکسید آهن در خاک است، از نظر ترمودینامیکی یکی از پایدارترین کانی‌ها در طبیعت است، و تقریباً در همه خاک‌ها و اقلیم‌ها وجود دارد. رنگ قهوه‌ای مایل به زرد خاک‌ها نیز متأثر از این کانی است. سطح ویژه بالا، فراوانی در محیط‌های طبیعی نظیر خاک، پایداری در شرایط مختلف آزمایشی و ساده و مشخص بودن سطح کانی گئوتایت نسبت به دیگر اجزای خاک، موجب شده است که در بیشتر مطالعات بنیادی مربوط به جذب سطحی یون‌ها و تجزیه‌های کمی به عنوان نماینده خاک و به خصوص بخش اکسیدهای خاک استفاده شود (شورتمن و تیلور، ۱۹۸۹ و هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶).

جذب سطحی آهن (II) روی کانی‌های مختلف نظیر هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (بیونگ-هون و همکاران، ۲۰۰۳، لارسه - کاسانوا و شرر، ۲۰۰۷، لایگر و همکاران، ۱۹۹۹ و توار و همکاران، ۲۰۰۸)، گئوتایت ($\alpha\text{-FeOOH}$) (کوگلین و استون، ۱۹۹۵، دیکسیت و هرینگ، ۲۰۰۶ و

انجام تحقیقات بنیادی کمک می‌کند که مطالعات کاربردی دقیق‌تر طراحی شوند و بتوان نتایج آنها را بهتر تجزیه و تحلیل کرد. شناخت دقیق‌تر فرآیند جذب سطحی آهن (II) می‌تواند راهگشای بعضی از مسائل و مشکلات خاک‌های شالیزاری و محیط‌های غرقابی نظیر جذب سطحی و رها سازی فسفات باشد. به دلیل غرقاب و شرایط احیایی، بعضی از واکنش‌های شیمیایی در خاک‌های شالیزاری متفاوت از خاک‌های هوازی رخ می‌دهد. در حالی که به عنوان مثال برای ارزیابی قابلیت دسترسی فسفر در این خاک‌ها، مشابه خاک‌های هوازی از روش اولسن استفاده می‌شود. در بعضی تحقیقات نشان داده شده است که روش اولسن برای ارزیابی صحیح قابلیت استفاده فسفر در خاک‌های شالیزاری مناسب نمی‌باشد. یکی از عوامل مؤثر بر این فرآیند، تغییر در غلظت آهن (II) محلول و برهم‌کنش‌های آن با یون فسفات می‌باشد. در این راستا، در این تحقیق فرآیند جذب سطحی آهن (II) روی کانی گئوتایت در دامنه‌ای از pH و در قدرت‌های یونی مختلف در مقیاس میکروسکوپی بررسی و داده‌های آزمایشی با استفاده از مدل‌های مکانیستیکی¹ CD و² MUSIC در ترکیب با مدل الکترواستاتیک ES آنالیز خواهند شد. استفاده از این مدل‌ها امکان برون‌یابی برای شرایط دیگر و به خصوص برای شرایط پیچیده‌ای که انجام آزمایش و به دست آوردن داده‌های معتبر سخت است را امکان پذیر می‌سازد.

ساختار مدل‌های جذب سطحی

از آنجا که برهم‌کنش‌های احتمالی بین یون‌ها و بین یون‌ها و جامدهای معدنی و آلی در سیستم‌های طبیعی زیاد است، از مدل‌ها به عنوان ابزاری برای کمی سازی و پیش‌بینی رفتار یون‌ها در محلول و برهم‌کنش‌های آنها با سایر ذرات استفاده می‌شود. بدین منظور، در دهه‌های گذشته مدل‌های مختلفی برای تجزیه و تحلیل این واکنش‌های شیمیایی ارائه شده است. برای توصیف داده‌های جذب سطحی یون‌ها نیز مدل‌های مختلفی ارائه شده است که می‌توان آنها را در سه گروه مدل‌های تجربی، مدل‌های الکترواستاتیک و مدل‌های شیمیایی (مکانیستیکی) قرار داد.

در مدل‌های مکانیستیکی یا Surface Complexation، تلاش شده است که اثر کلیه عوامل مؤثر در فرآیند جذب سطحی یون‌ها نظیر توزیع گونه‌ها در فاز محلول، اثر شرایط محیطی، خصوصیات سطح کانی و اثر الکترواستاتیک به طور همزمان دیده شود. مدل ظرفیت

(III) ساختار کانی منتقل می‌شود. نانو و استراتمن (۲۰۰۶) جذب سطحی آهن (II) را روی کانی‌های فاقد آهن شامل کروندم و بوهمایت بررسی و پیشنهاد کردند که واکنش رسوب سطحی آهن (II) نیز در محاسبات جذب سطحی وارد شود. داده‌های آنان همچنین نشان داده است که حضور یون‌های کلسیم، سولفات، بی‌کربنات و نیز اسید فولویک روی جذب سطحی آهن (II) تأثیری ندارد. دیکسیت و هرینگ (۲۰۰۶) جذب سطحی آهن (II) و آرسنیک روی گئوتایت را بررسی کردند. داده‌های آزمایشی آنها برگشت پذیر بودن آهن (II) جذب سطحی شده و لذا عدم رسوب آهن (II) روی سطح گئوتایت را نشان داد.

لارسه و همکاران (۲۰۰۷) نیز جذب سطحی آهن (II) روی هماتایت را با استفاده از روش اسپکتروسکوپی بررسی کردند. نتایج آنان نشان داده است که در غلظت‌های پائین آهن (II)، انتقال الکترونی موجب جذب آهن (II) به صورت آهن (III) می‌شود، اما در غلظت‌های بالاتر به صورت آهن (II) جذب می‌شود. در غلظت‌های بالا احتمال رسوب آهن (II) نیز وجود دارد. تنوار و همکاران (۲۰۰۸) به منظور تایید انتقال الکترونی، جذب آهن (II) روی هماتایت را بررسی نمودند. نتایج آنان نشان داده است که طول پیوند Fe-O جذب سطحی شده مشابه با طول پیوند FeIII-O در حالت اکسید است که تایید کننده انتقال الکترونی است. آهن (II) جذب سطحی شده به صورت آهن (III) به سختی برگشت پذیر است. علاوه بر این، انتقال الکترونی موجب تغییر در توزیع بار سطحی می‌شود که آن را می‌توان با مدل‌های توزیع بار محاسبه کرد (هایمسترا و فن رمیزداک، ۲۰۰۷).

به دلیل پیچیدگی برهم‌کنش‌های آهن (II) با مکان‌های باردار سطح کانی‌ها، داده‌های جذب سطحی آهن (II) بر روی اکسیدهای آهن به خصوص گئوتایت کم می‌باشد. علاوه بر پیچیدگی فرآیند جذب، اجرای آزمایش‌های جذب سطحی آهن (II) نیز بسیار مشکل است، چرا که آهن (II) در شرایط معمول آزمایشگاهی به راحتی اکسید شده و به آهن (III) تبدیل می‌شود (هایمسترا و فن رمیزداک، ۲۰۰۷ و نانو و استراتمن، ۲۰۰۶). علاوه بر این، حضور آنیون‌های حاوی اکسیژن نظیر سولفات (چارلت و همکاران، ۲۰۰۲ و لایگر و همکاران، ۱۹۹۹)، پرکلرات (زاکارا و همکاران، ۱۹۸۸) و نیترات (آپلو و همکاران، ۲۰۰۲، جنون و همکاران، ۲۰۰۳ و لایگر و همکاران، ۱۹۹۹) می‌تواند بر صحت داده‌های آزمایشی اثر بگذارد و لذا از اعتبار نتایج و تجزیه و تحلیل داده‌ها می‌کاهد.

1- Charge Distribution

2- Multi Site Complexation

چه تعداد آن بیشتر باشد بخش بیشتری از بار یون مرکزی به سطح کانی منتقل می‌شود (هایمسترا و فن رمیزداک، ۲۰۰۶). قدرت پیوند عامل مهم دیگر است. قدرت پیوند ناشی از طول پیوند بین یون مرکزی کمپلکس و لیگاند سطح کانی است. میزان تغییر در طول پیوند را می‌توان با محاسبات شیمی کوانتم (DFT^1) بدست آورد (راهنمایی و همکاران، ۲۰۰۷). عامل احتمالی دیگر، تغییر در توزیع بار به علت انتقال الکترون است. به عنوان مثال، نشان داده شده است که بخشی از آهن (II) جذب سطحی شده روی اکسید آهن یک الکترون از دست می‌دهد. این الکترون جذب آهن (III) موجود در ساختار کانی می‌شود. بنابراین توزیع بار یون جذب سطحی شده تابعی از انتقال الکترون در سطح و بار یون جذب سطحی شده (هایمسترا و فن رمیزداک، ۲۰۰۷) خواهد بود. مدل توزیع بار (CD) چگونگی توزیع فضایی بار یون جذب سطحی شده را در نظر می‌گیرد (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶).

ساختار شیمیائی سطح گنوتایت

ساختار کریستالی گنوتایت از واحدهای هشت وجهی تشکیل شده است که در مرکز آن یون آهن (III) و در گوشه‌های آن یون O_2^- یا OH^- قرار گرفته است. به دلیل عدم تقارن هشت وجهی‌ها در کانی گنوتایت، طول پیوند بین کاتیون مرکزی Fe^{3+} و لیگاندهای آن (O_2^- یا OH^-) اندکی متفاوت است. بر اساس محاسبات انجام شده طول پیوند Fe-O ، ۱۹۶ پیکومتر و طول پیوند Fe-OH ، ۲۱۰ پیکومتر است (هازرن و همکاران، ۱۹۹۱). محاسبه ظرفیت پیوندها با احتساب طول آنها بر اساس قانون براون (برون و آلترمت، ۱۹۸۵) نشان می‌دهد که بار یون‌ها در داخل توده کانی به طور کامل خنثی می‌شود.

شکستگی پیوندها در سطح کانی موجب تشکیل سه نوع گروه عامل سطحی $\frac{1}{2}\text{FeOH}$ ، $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{OH}^0$ و $\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}$ می‌گردد. از این سه گروه، گروه‌های $\frac{1}{2}\text{FeOH}$ و $\frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}$ که در وجه ۱۱۰ کانی غالب هستند، نقش مهمی در رفتار باری کانی دارند (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶). محاسبه بار گروه‌های سطحی با قانون براون موجب تشکیل گروه‌های متعددی در وجه‌های مختلف کانی می‌گردد که تفاوت آنها در مقدار بار خنثی نشده و عدد هم‌آرایی می‌باشد. به منظور سادگی و کاهش تعداد واکنش‌های شیمیائی، می‌توان از قانون پائولینگ برای محاسبه بار گروه‌های سطحی استفاده کرد. چنین محاسبه‌ای

ثابت (Constant Capacitance, CC) (هوئل و استوم، ۱۹۷۶)، مدل پایه اشترن (Basic Stern, BS) (بودن و همکاران، ۱۹۷۷)، مدل سه لایه (Triple Layer, TL) (دیویس و لکی، ۱۹۷۸)، مدل تشکیل کمپلکس چند مکانی (MUSIC) (هایمسترا و همکاران، ۱۹۸۹) و مدل توزیع بار (CD) (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶) از جمله مهمترین مدل‌های مکانیستیکی هستند. با توجه به ویژگیهای مثبت و نظریه قوی‌تر حاکم بر مدل‌های MUSIC و CD در این تحقیق از ترکیب این دو مدل در تجزیه و تحلیل داده‌های جذب سطحی آهن (II) بر روی کانی گنوتایت استفاده می‌شود.

در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک انواع متعددی از کانی‌های معدنی و مواد آلی وجود دارد که ترکیب و مقدار آنها نیز از خاکی به خاک دیگر متفاوت است. هر کانی معینی نیز با توجه به ساختمان کریستالی آن دارای سطح‌های مختلفی است. نوع، چگالی و میل ترکیبی گروه‌های عاملی در هر سطح کانی، ممکن است با سطح‌های دیگر متفاوت باشد. در مدل‌های تک مکانی (Single Site models) میانگین ثابت تعادل به عنوان درجه واکنش پذیری گروه‌های عاملی در نظر گرفته می‌شود. در مدل تشکیل کمپلکس چند مکانی (MUSIC) با تعریف مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیائی، ناهمگنی سطح و گروه‌های عاملی تا حد امکان در نظر گرفته می‌شود (هایمسترا و همکاران، ۱۹۸۹).

در اغلب مدل‌های الکترواستاتیک و مکانیستیک، یون‌ها به صورت ذرات بدون بعد در نظر گرفته می‌شوند و بنابراین بار آنها به صورت نقطه‌ای در مدل تعریف می‌گردد. در حالی که، تمام یون‌ها دارای شعاع کریستالوگرافی و هیدراته معینی هستند و در نتیجه در فرآیند جذب سطحی، بار آنها در فضای کوچکی متناسب با اندازه آنها در نزدیک سطح کانی توزیع می‌شود. در فرآیند جذب اختصاصی، یون‌ها در داخل لایه اشترن و در نزدیک‌ترین فاصله ممکن نسبت به سطح کانی قرار می‌گیرند. در طی این فرآیند، اکسی آنیون‌ها یک یا دو لیگاند خود را با گروه‌های عاملی سطح به اشتراک می‌گذارند. لیگاندهای دیگر این یون‌ها در سمت مقابل در داخل محلول قرار می‌گیرد. یون‌های فلزی نیز از طریق تشکیل پیوند با گروه‌های سطحی بخشی از بار خود را به اشتراک می‌گذارند در حالی که باقیمانده بار آنها در داخل محلول قرار می‌گیرد. چندین عامل درجه توزیع بار یون در لایه اشترن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. اولین عامل، تعداد لیگانندی است که با سطح به اشتراک گذاشته می‌شود که هر

الکتریکی به صورت خطی کاهش می‌یابد. این تصویر از لایه دوگانه الکتریکی، مدل الکترواستاتیک اشترن نامیده می‌شود. یون‌های الکترولیت لایه اشترن از طریق تشکیل زوج یونی (کمپلکس برون‌کره‌ای (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶) با بارهای سطحی واکنش می‌دهند.

به دلیل تبادل لیگاند، کمپلکس‌های درون‌کره‌ای نسبت به برون‌کره‌ای در فاصله نزدیک‌تری نسبت به سطح کانی قرار می‌گیرند. در کمپلکس درون‌کره‌ای، یک یا تعدادی از لیگاندهای یون جذب سطحی شده با یون فلزی سطح کانی به اشتراک گذاشته می‌شوند. به منظور تعریف محل استقرار یون‌های جذب سطحی شده، مدل الکترواستاتیک ممکن است دارای دو (نظیر مدل BS)، سه (نظیر مدل TL و مدل TP) و یا چهار صفحه الکترواستاتیک باشد. در این تحقیق از مدل الکترواستاتیک اشترن توسعه یافته (Extended Stern, ES) استفاده می‌شود (راهنمایی و همکاران، ۲۰۰۷). این مدل دارای سه صفحه الکترواستاتیک 0-plane (سطح کانی، محل قرار گرفتن یون‌های H^+ و OH^-)، 1-plane (تقریباً در میانه لایه اشترن، محل قرار گرفتن یون‌های الکترولیت) و 2 (d)-plane (انتهای لایه پخشیده) است. یون‌هایی که به طور اختصاصی جذب سطحی می‌شوند، در حدفاصل صفحات 0-plane و 1-plane قرار می‌گیرند. این مدل به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است.

توزیع بار در کمپلکس‌های سطحی

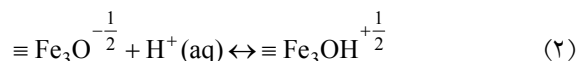
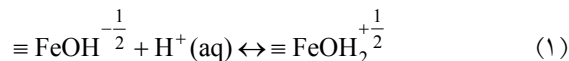
همان‌طور که اشاره شد، در مدل CD، بار یون‌هایی که به صورت اختصاصی جذب سطحی می‌شوند در حدفاصل سطح کانی (0-plane) و 1-plane توزیع می‌شود. تغییر در میزان بار ΔZ ناشی از جذب سطحی یون‌ها موجب تغییر در توزیع بار لایه دوگانه و در نتیجه تغییر در پتانسیل الکتریکی می‌گردد. میزان تغییر در بار در صفحه 0-plane و صفحه 1-plane به ترتیب بوسیله معادله‌های (۵) و (۶) محاسبه می‌گردد.

$$\Delta z_0 = \Delta n_{H^+Z_H} + fZ_{Me} \quad (5)$$

$$\Delta z_1 = (1-f)Z_{Me} + \sum m_j + z_j \quad (6)$$

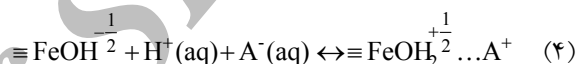
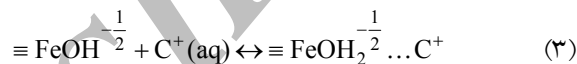
که در این معادله، Δn_{H^+} تغییر در تعداد پروتون‌های اکسیژن سطح کانی، Z_H بار پروتون (+۱)، f نسبت توزیع بار، Z_{Me} ظرفیت یون مرکزی کمپلکس سطحی، m_j تعداد لیگاندهای که در صفحه 1-plane قرار می‌گیرند و z_j بار لیگاندها (z_j برابر ۰، -۱ و -۲ به ترتیب برای لیگاندهای OH^- ، OH_2^0 و O^{2-}) (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶) نماینده بار لیگاندها است.

اثری بر رفتار باری کانی ندارد اما تعداد واکنش‌های شیمیائی را کاهش می‌دهد (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶). بر این اساس، رفتار باری کانی که مبین واکنش گروه‌های فعال سطح کانی با پروتون است را می‌توان طبق واکنش‌های (۱) و (۲) نشان داد.



یون‌های الکترولیت نیز با گروه‌های عامل سطحی با تشکیل کمپلکس برون‌کره‌ای واکنش می‌دهند. بر هم-

کنش این یون‌ها با گروه $\equiv FeOH \frac{-1}{2}$ در واکنش‌های (۳) و (۴) ارائه شده است. واکنش این یون‌ها با گروه $\equiv Fe_3O \frac{-1}{2}$ نیز به همین صورت است.



در این واکنش‌ها C نشان‌گر کاتیون و A نشان‌گر آنیون و علامت \equiv نشان دهنده تعلق به سطح کانی است.

محاسبات کریستالوگرافی چگالی گروه $\equiv FeOH$ و $\equiv Fe_3O$ را به ترتیب ۳/۴۵ و ۲/۷ سایت در نانومتر مربع نشان داده است (هایمسترا و فن رمیزداک، ۱۹۹۶).

ساختمان لایه دوگانه

همان‌طور که در واکنش‌های (۱) و (۲) نشان داده شد، خالص بار اکسیژن‌های سطح کانی بوسیله یون‌های آهن (III) کریستال و همچنین پروتون‌های جذب سطحی شده تعیین می‌شود. بنابراین، بسته به فعالیت یون پروتون در فاز محلول (pH)، گروه‌های عاملی سطح کانی دارای بار مثبت یا منفی خواهند شد. بخشی از این بار سطحی (σ_0) بوسیله یون‌های الکترولیت حاضر در لایه دوگانه الکتریکی (EDL) خنثی می‌شود. در این لایه، غلظت یون‌های با بار مخالف به سمت سطح افزایش می‌یابد. روند غلظت یون‌های هم‌بار بر عکس است. یون‌های الکترولیت موجود در EDL دارای شعاع هیدراته نسبتاً بزرگی هستند، و بنابراین بسته به این شعاع در فاصله معینی از سطح قرار می‌گیرند. چگالی بار یون‌های الکترولیت و میزان فاصله آنها از بارهای سطح کانی، از عوامل اصلی مؤثر بر برهم‌کنش بین آنها می‌باشد. تمرکز یون‌های الکترولیت در حداقل فاصله نسبت به سطح کانی منجر به تشکیل لایه اشترن می‌گردد. حدفاصل محل قرار گیری یون‌های الکترولیت و بارهای سطحی، لایه بدون باری را در سطح کانی تشکیل می‌دهد که در آن پتانسیل

مواد و روشها

ساخت کانی گئوتایت

گئوتایت با استفاده از روش آتکینسون و همکاران (۱۹۶۶) ساخته شد. بدین منظور، محلول ۰/۵ مولار نیترات آهن با سود ۲/۵ مولار تا رسیدن به $\text{pH}=12$ تیتر شد. تعلیق حاصل، حدود ۱۱۰ ساعت در آون در دمای 60°C قرار گرفت. بعد از خروج از آون و سرد شدن، مقداری آب مقطر با $\text{EC}=1.5\mu\text{S m}^{-1}$ به تعلیق افزوده و بعد از رسوب کامل کانی محلول صاف رویی جدا شد. این عمل چندین بار تکرار گردید. سپس تعلیق به غشاء دیالیز (Spectra pore 7) انتقال یافت و تا رسیدن EC محلول تعادلی به EC آب مقطر فرآیند دیالیز ادامه یافت. کانی دیالیز شده به ظرف پلی اتیلنی انتقال داده شد.

سطح ویژه کانی با استفاده از روش BET اندازه گیری گردید. بدین منظور ۳۰ میلی لیتر از تعلیق کانی با $\text{pH}=5$ در ظرف مخصوص خشک کن انجمادی ریخته شد و با چرخاندن ظرف در نیتروژن مایع به صورت لایه نازکی روی دیواره ظرف قرار گرفت. نمونه منجمد شده به سرعت به دستگاه خشک کن انجمادی^۱ منتقل شد. نمونه قبل از اندازه گیری با روش BET در فشار 10^{-5} mmHg و در مدت ۸ ساعت در دمای 150°C در داخل دستگاه، خشک (Out gassing) گردید. سطح ویژه کانی با استفاده از روش BET $93/48$ متر مربع در گرم به دست آمد.

تهیه محلول ها

به منظور جلوگیری از آلودگی تعلیق ها به سیلیسیم، تمام آزمایش ها در ظرف های پلی اتیلنی انجام شدند. کلیه محلول های شیمیائی نیز در این ظرف ها نگهداری شدند. به منظور جلوگیری از آلودگی با بی کربنات، تمام محلول ها در اتمسفر N_2 تهیه شدند. به منظور جلوگیری از آلودگی محلول های اسیدی با ترکیبات آلی، این محلول ها در ظرف های شیشه ای ذخیره شدند. برای تهیه تمام محلول ها از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. برای خارج کردن CO_2 از آب مقطر، قبل از مصرف جوشانده، و سپس تحت گاز N_2 سرد گردید.

هم دماهای جذب سطحی آهن (II)

تمام آزمایش های جذب سطحی Fe^{+2} در داخل glove box و در اتمسفر نیتروژن خالص (G6) انجام شد. به منظور اطمینان از عدم وجود اکسیژن در داخل glove box محلول های از Fe^{+2} با غلظت مشخص در دو pH ۴ و ۷ تهیه و به مدت ۳۶ ساعت در داخل glove box گذاشته شد. سپس غلظت Fe^{+2} در آنها اندازه گیری گردید. عدم

تغییر در غلظت آهن (II) در هر دو نمونه نشان دهنده عدم آلودگی محیط با اکسیژن می باشد. تمام محلول های مورد نیاز برای انجام آزمایش ها در داخل glove box و با استفاده از آب مقطر جوشانده شده، تهیه شدند. به منظور حذف اکسیژن محلول در اسیدها، ابتدا ۴ ساعت گاز N_2 به آنها تزریق گردید و سپس به داخل glove box منتقل شدند. به منظور تنظیم قدرت یونی محلول ها از نمک NaCl استفاده شد. برای اندازه گیری جذب سطحی آهن (II)، به میزان لازم آب مقطر، اسید، باز، الکترولیت، محلول Fe^{+2} و تعلیق کانی به ظرف های پلی اتیلنی ۲۳ میلی لیتری منتقل شد. تعلیق ها به مدت ۴ ساعت تکان داده شدند و سپس در 16500 دور در دقیقه سانتریفیوژ گردیدند. از محلول صاف رویی برای اندازه گیری غلظت تعادلی Fe^{+2} نمونه برداری شد. در pH های پایین علاوه بر سانتریفیوژ، برای صاف نمودن نمونه ها از صافی $0.2\mu\text{m}$ استفاده شد. نمونه ها با استفاده از HCl یک درصد اسیدی شدند و سپس غلظت آهن (II) در آنها اندازه گیری گردید. به منظور تعیین غلظت آهن (II) قابل عصاره گیری و تعیین درصد بازیابی آهن جذب سطحی شده، به ۱ میلی لیتر از تعلیق گئوتایت به تعادل رسیده با آهن (II)، ۳ میلی لیتر محلول ۰/۷ نرمال اسید کلریدریک اضافه و به مدت ۱۸ ساعت تکان داده شد. سپس با صافی $0.2\mu\text{m}$ صاف و مقدار آهن (II) در آن اندازه گیری گردید. غلظت آهن (II) با استفاده از روش فنانترولاین (جفری و همکاران، ۱۹۸۹) اندازه گیری گردید. بدین منظور مقدار ۵ میلی لیتر از محلول ۱۰ درصد هیدروکسیل آمونیم کلراید، ۵ میلی لیتر از اسید کلریدریک ۱٪، ۲ میلی لیتر از سدیم استات ۲ مولار و ۴ میلی لیتر از محلول 1,10-phenanthroline ۰/۲۵ درصد را به بالن ۵۰ میلی لیتری اضافه و بقیه حجم با نمونه پر شد. برای تهیه استاندارد نیز به همین روش عمل شد. شدت رنگ ایجاد شده بعد از ۱۰ دقیقه در طول موج ۵۱۵ نانومتر با دستگاه اسپکتروفوتومتر قرائت گردید. کلیه آزمایش های جذب سطحی آهن (II) در اتاق با دمای 1 ± 25 درجه سلسیوس انجام شد.

تیتراسیون کانی گئوتایت برای تعیین رفتار باری کانی

به منظور حذف بی کربنات های محلول و جذب سطحی شده، به نمونه ای از تعلیق کانی به تدریج اسید نیتریک یک دهم مولار تا رسیدن به $\text{pH}=5$ اضافه شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت گاز N_2 به آن تزریق گردید. از تعلیق بالا نمونه ای با غلظت اولیه ۱۳ گرم در لیتر تهیه شد. تعلیق کانی از pH ۴ تا ۱۰ با استفاده از تیترازول ۰/۱ مولار NaOH یا HNO_3 در سه غلظت اولیه ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۵ مولار NaNO_3 به صورت رفت و برگشتی تیتر گردید. در

واکنش‌های (۷ تا ۱۲) تعریف گردید. ثابت تشکیل واکنش‌های (۷) و (۱۰) برابر با مقدار عددی نقطه صفر بار الکتریکی یعنی $\log K = 9/1$ قرار داده شد (راهنمایی و همکاران، ۲۰۰۶). اما ثابت تشکیل سایر واکنش‌ها با برازش مدل بر روی داده‌های آزمایشی محاسبه گردید.

با استفاده از واکنش‌های شیمیایی تعریف شده (۷ تا ۱۲)، چگونگی تغییر بار و پتانسیل در سطح کانی (0-plane) و در صفحه داخلی اشترن (1-plane) در محدوده pH ۳ تا ۱۱ و در سه سطح ۰/۲، ۰/۱ و ۰/۵ مولار محلول نترات سدیم (مشابه داده‌های آزمایشی ارائه شده در شکل ۲ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. در شکل ۳ الف رابطه بین بار سطحی کانی (σ_0) و pH نشان داده شده است. محاسبات نشان می‌دهد که افزایش فعالیت پروتون در فاز محلول موجب افزایش جذب سطحی آن و در نتیجه افزایش بار مثبت در سطح کانی می‌شود. مقدار این بار با افزایش قدرت یونی افزایش می‌یابد. در شکل ۳ ب رفتار باری در صفحه داخلی لایه اشترن (1-plane) نشان داده شده است. نوع و مقدار بار در این صفحه ناشی از جذب یون کلراید می‌باشد که طبق تعریف بر روی 1-plane قرار می‌گیرد. بنابراین در pHهای پایین که بار سطحی (σ_0) مثبت است یونهای کلراید جذب سطحی می‌گردند و بنابراین حضور آنها موجب می‌شود که دانسیته بارهای منفی در صفحه 1-plane زیاد گردد و در نتیجه مقدار σ_1 کمتر از صفر می‌شود. با افزایش pH و کاهش مقدار σ_0 تدریجاً مقدار σ_1 افزایش می‌یابد و در $\text{pH} = 9/1$ مقدار این دو با یکدیگر مساوی می‌شود یعنی $\sigma_0 = \sigma_1$. در شکل‌های ۳ ج و ۳ د به ترتیب میزان تغییر پتانسیل در سطح کانی (ψ_0) و در صفحه داخلی لایه اشترن (ψ_1) ارائه شده است. شکل ۳ ج نشان می‌دهد که تغییر پتانسیل در سطح کانی (ψ_0) مستقل از قدرت یونی در فاز محلول و در نتیجه منطبق بر تئوری گوی-چپمن است. با افزایش فاصله از سطح کانی و بنابر تئوری اشترن پتانسیل به طور خطی کاهش می‌یابد که این مسئله در شکل ۳ د مقایسه با شکل ۳ ج ملاحظه می‌شود. به عنوان مثال در $\text{pH} = 4$ مقدار $\psi_0 = 0/3$ ولت است که با افزایش فاصله به کمتر از ۰/۱ ولت در لایه داخلی اشترن کاهش یافته است. رابطه متقابل تغییر بار و پتانسیل در شکل‌های ۳ و ۳ ز نشان داده شده است.

شروع تیتراسیون، ابتدا pH تعلیق به ۳/۸ کاهش یافت و به مدت نیم ساعت در این pH قرار گرفت. سپس با افزودن حجم معینی از محلول NaNO_3 ۲/۵ مولار قدرت یونی آن به ۰/۵ مولار رسانده شد. تعلیق با سود ۰/۱ مولار تا رسیدن به pH تقریبی ۱۰ تیتراژ گردید و سپس با افزودن اسید نیتریک ۰/۱ مولار، pH آن به ۴ برگشت داده شد. پس از افزودن نمک این فرآیند تکرار گردید. حداقل زمان تعادل پس از افزودن اسید یا باز ۱۵ دقیقه انتخاب گردید. پس از گذشت زمان تعادل اولیه (۱۵ دقیقه)، میزان تغییر در پتانسیل pH متر دنبال گردید. زمانی که میزان تغییر به کمتر از ۰/۰۲ میلی ولت در دقیقه (معادل با تقریباً $4 - 3/57 \times 10^{-4}$ واحد pH) رسید، قرائت گردید. از الکتروود مرجع Ag/AgCl دوجداره و الکتروود شیشه‌ای برای انجام تیتراسیون استفاده گردید. محفظه داخلی الکتروود مرجع از محلول KCl سه مولار و محفظه بیرونی آن از محلول فن لار (۰/۱۲۵ مولار NaNO_3 و ۰/۸۷۵ مولار KNO_3) پر گردید. تیتراسیون با استفاده از دستگاه تیتراژور تمام اتوماتیک انجام گردید. دمای تعلیق (در داخل ترموسل دو جداره کوارتزی) در طول دوره تیتراسیون با استفاده از سیرکولاتور اتوماتیک در ۲۵ درجه سلسیوس تنظیم گردید.

نتایج و بحث

رفتار باری گئوتایت

رفتار باری گئوتایت، تابعی از pH و قدرت یونی در شکل ۲ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشی نشان می‌دهد که در pHهای کمتر از نقطه صفر بار الکتریکی ($\text{pzc} = 9/1$) خالص بار کانی مثبت و در pHهای بیشتر از ۹/۱ خالص بار کانی منفی است و با افزایش فاصله از نقطه صفر بار الکتریکی بار سطحی کانی افزایش می‌یابد. جذب و رها سازی یون پروتون از گروه‌های عاملی سطح کانی موجب بارهای الکتریکی است که مقدار آن تابعی از فعالیت یون پروتون در فاز محلول است. علاوه بر این، داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش قدرت یونی ناشی از افزایش الکتروولیت NaNO_3 ، میزان بار سطحی کانی افزایش یافته است. افزایش غلظت الکتروولیت موجب افزایش برهم‌کنش بین یون‌های الکتروولیت و گروه‌های عاملی سطح کانی شده و در نتیجه موجب افزایش در میزان بار سطحی کانی می‌شود (راهنمایی و همکاران، ۲۰۰۶ و سورینسکی، ۲۰۰۵).

داده‌های تیتراسیون اسید و باز گئوتایت با استفاده از مدل CD-MUSIC و ES توصیف شدند. در این مدل برهم‌کنش‌های یون‌های H^+ ، Na^+ و NO_3^- با گروه‌های عاملی سطح $\text{FeOH}^{-1/2}$ و $\text{Fe}_3\text{O}^{-1/2}$ بوسیله

هم‌دماهای جذب سطحی آهن (II) بر روی کانی گنوتایت

جذب سطحی آهن (II) در سه سطح ۲۵۰، ۴۵۰ و ۹۵۰ میکرومول در لیتر آهن (II) در دامنه pH ۴ تا ۷ اندازه گیری گردید که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است. داده‌های آزمایشگاهی نشان می‌دهد که با افزایش pH جذب سطحی آهن (II) به شدت افزایش می‌یابد و در pH تقریباً ۵ به حداکثر مقدار می‌رسد. همچنین داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه آهن (II)، میزان جذب سطحی آن افزایش می‌یابد. بر اساس داده‌های شکل ۴ در pH=۴ در حدود ۵۰ درصد و در pH=۵-۶ تقریباً ۱۰۰ درصد آهن اضافه شده جذب سطحی کانی شده است. با توجه به انجام آزمایش‌ها در شرایط کنترل شده در داخل glove box و در اتمسفر گاز خالص نیتروژن احتمال رسوب آهن (II) بسیار ضعیف است. آزمایش‌های بازیابی آهن (II) که به تفصیل در بخش عصاره‌گیری آهن (II) شرح داده شده است، نیز احتمال رسوب آهن (II) را منفی نشان داد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که آهن (II) صرفاً بر روی سطح کانی جذب سطحی شده است.

داده‌های جذب سطحی آهن (II) با استفاده از مدل CD-MUSIC توصیف گردیدند. با توجه به اینکه مکانیزم جذب سطحی آهن (II) بر روی کانی گنوتایت با روش‌های اسپکتروسکوپی تعیین نشده است، بنابراین مکانیزم‌های مختلفی برای تحلیل داده‌ها استفاده گردید که در واکنش‌های (۱۳ تا ۱۶) ارائه شده‌اند. در واکنش‌های (۱۳ و ۱۴) آهن (II)، به صورت تک‌دندانه‌ای و دو-دندانه‌ای با گروه $\frac{1}{2}\text{FeOH} \equiv$ واکنش داده است و در واکنش‌های (۱۵ و ۱۶) فرض شده است که آهن (II) هیدرولیز و به صورت $\text{FeOH}^+ \equiv$ و $\text{FeOH}_2^0 \equiv$ جذب سطحی می‌شود.

ΔZ_0 و ΔZ_1 به ترتیب تغییر بار در صفحه‌های الکترواستاتیک 0-plane و 1-plane را نشان می‌دهد. مجموع $\Delta Z_0 + \Delta Z_1$ در واکنش‌های (۱۳ تا ۱۶) به ترتیب برابر با ۲، ۲، ۱+ و صفر است.

برای تحلیل داده‌ها، ابتدا تمام جزء‌های (components) موجود در سیستم‌های آزمایشی و غلظت آنها و گونه‌های (species) مختلف ناشی از برهم‌کنش بین آنها در نرم افزار ECOSAT تعریف گردید. گونه‌های اصلی فاز محلول و ثابت‌های تعادل آنها در جدول ۱ ارائه شده است.

واکنش‌های جذب سطحی آهن (II) نیز طبق واکنش‌های (۱۳ تا ۱۶) در نرم‌افزار تعریف گردید. در ابتدا

واکنش‌های (۱۳ تا ۱۶) به صورت تک به تک بر داده‌ها برازش داده شد و مقادیر ΔZ_0 ، ΔZ_1 و $\log K$ برای هر یک از واکنش‌ها محاسبه گردید. نتایج نشان داد که هیچ یک از واکنش‌های (۱۳ تا ۱۶) به تنهایی قادر به پیش بینی صحیح داده‌های آزمایشی نمی‌باشند. لذا ترکیب‌های مختلفی از واکنش‌های ۱۱ تا ۱۴ بر داده‌های آزمایشی برازش داده شد. مقایسه نتایج نشان داد که بهترین پیش بینی مدل از داده‌های آزمایشی با استفاده همزمان از واکنش‌های (۱۵ و ۱۶) به دست می‌آید. ضرایب محاسبه شده برای این دو واکنش در جدول ۲ ارائه شده است. ضریب ΔZ_0 نشان می‌دهد که ۰/۶۴ بار گونه جذب سطحی شده FeOH^+ به سطح کانی (0-plane) منتقل شده و بقیه بار این گونه بر روی صفحه 1-plane قرار می‌گیرد. در مورد گونه فاقد بار FeOH_2^0 نتایج نشان می‌دهد که مولکول FeOH_2^0 در اثر پاناسیل الکتریکی سطح کانی پلاریزه می‌شود. پلاریزیشن موجب می‌شود که ۰/۱۹+ واحد بار به سطح کانی و ۰/۱۹- واحد بار به صفحه 1-plane منتقل شود.

دیکسیت و همکاران (۲۰۰۶) نیز جذب سطحی آهن (II) بر روی گنوتایت را اندازه‌گیری و نتایج خود را با استفاده از مدل DDL تجزیه و تحلیل کردند. هایمسترا و همکاران (۲۰۰۷) داده‌های دیکسیت و همکاران (۲۰۰۶) را مجدداً با استفاده از مدل CD-MUSIC تحلیل کردند و نشان دادند که با استفاده از دو گونه سطحی Fe^{2+} و FeOH_2^0 که به صورت دودندانه‌ای جذب می‌گردند می‌توانند داده‌های آزمایشی را به درستی پیش بینی کنند. استفاده از ضرایب ارائه شده بوسیله هایمسترا و همکاران (۲۰۰۷) موجب برآورد کمتر داده‌های جذب سطحی آهن (II) (شکل ۴) توسط مدل CD-MUSIC می‌گردد.

توزیع گونه‌های آهن (II) در فاز محلول و رابطه آن با گونه‌های جذب سطحی شده

با توجه به غلظت و نوع یون‌های موجود در فاز محلول و همچنین pH و قدرت یونی آن، افزایش آهن (II) به فاز محلول منجر به تشکیل گونه‌های مختلفی از آهن (II) می‌گردد. غلظت و نوع گونه‌های محلول هر یون تأثیر مهمی بر میزان و نوع گونه‌های جذب سطحی آن دارد. به منظور بررسی نقش این فرآیند در جذب سطحی آهن، توزیع گونه‌های آن در فاز محلول بر اساس واکنش‌های ارائه شده در جدول ۱ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۵ الف نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود گونه Fe^{2+} در pH کمتر از ۶/۸ و گونه FeOH^+ در pH بالاتر از ۶/۸ گونه‌های اصلی آهن (II) در فاز محلول هستند. سایر گونه‌ها نقش مهمی در توزیع گونه‌های محلول Fe^{+2} ندارند.

عصاره گیری آهن (II) جذب سطحی شده

در صورت وجود اکسیژن در محلول‌های حاوی آهن (II)، بخشی از آهن (II) ممکن است اکسید و به آهن (III) تبدیل گردد، در نتیجه غلظت آهن (II) در محلول کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه حلالیت آهن (III) بسیار کمتر از آهن (II) است، تشکیل آن ممکن است موجب هیدرولیز و رسوب آهن به شکل $Fe(OH)_3$ شود. علاوه بر این با توجه به تفاوت در میزان بار این دو گونه، فرآیند جذب سطحی آهن (III) و ثابت تعادل آن ممکن است بسیار متفاوت با آهن (II) باشد. به منظور اطمینان از عدم تبدیل آهن (II) به آهن (III)، آهن (II) جذب سطحی شده مجدداً عصاره‌گیری و اندازه‌گیری گردید. بازیابی آهن (II) جذب سطحی شده، نشانگر عدم وجود اکسیژن در فاز محلول و عدم تغییر در عدد اکسایش آن می‌باشد (دیکسیت و هرینگ، ۲۰۰۶).

به منظور بازیابی کامل آهن (II) جذب سطحی شده نیاز به استفاده از اسید قوی می‌باشد (لارسه - کاسانوا و شرر، ۲۰۰۷)، لذا برای عصاره‌گیری آهن (II) جذب سطحی شده بوسیله گئوتایت از محلول 0.7 M HCl استفاده شد. فرآیند عصاره‌گیری در مدت زمان ۱۸ ساعت تکمیل گردید. نتایج حاصل از این آزمایش (شکل ۷) نشان دهنده عدم وجود اکسیژن در سیستم و عدم اکسایش آهن (II) می‌باشد (کوپر و همکاران، ۲۰۰۰ و کوگلین و استون، ۱۹۹۵). در اغلب موارد (استراتمن و استون، ۲۰۰۳ و ویلیامز و شرر، ۲۰۰۴) گزارش شده است که آهن (II) جذب سطحی شده به صورت کامل بازیابی شده است. اما بعضی محققان (کوگلین و استون، ۱۹۹۵، هندلر و همکاران، ۲۰۰۹، جنون و همکاران، ۲۰۰۳ و لارسه - کاسانوا، ۲۰۰۷) گزارش کرده‌اند که آهن (II) جذب سطحی شده به صورت کامل بازیابی نمی‌شود و مقدار آن با افزایش pH افزایش می‌یابد. عدم بازیابی کامل آهن (II) به اکسایش آهن (II) به آهن (III) (اوتلی و همکاران، ۱۹۹۷) نسبت داده شده است. استفاده از اسید ضعیف برای بازیابی آهن (II) جذب سطحی شده، به دلیل اینکه انتشار کنترل کننده واکنش می‌شود، موجب عدم بازیابی کامل آهن (II) جذب سطحی شده می‌شود (جنون و همکاران، ۲۰۰۳ و لارسه - کاسانوا، ۲۰۰۷). علاوه بر این، اظهار شده است که عدم بازیابی کامل آهن (II) ممکن است ناشی از تغییر کانی گئوتایت به هماتایت و مگنتایت (کوپر و همکاران، ۲۰۰۰)، ناشی از نوع آیون همراه با نمک آهن در فرآیند ساخت کانی (جنون و همکاران، ۲۰۰۱ و ۲۰۰۳) و یا نسبت جامد به مایع (هنسل و همکاران، ۲۰۰۳) باشد.

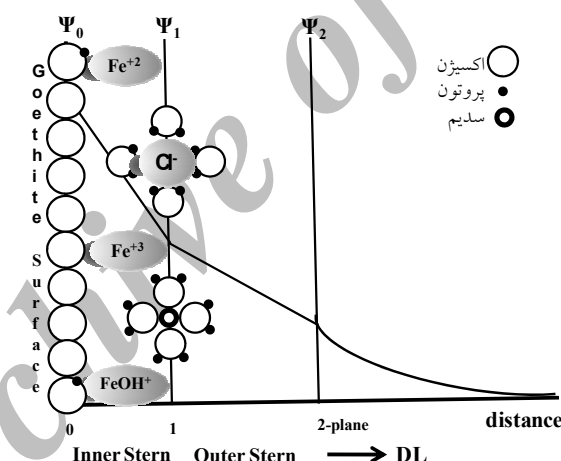
توزیع گونه‌های آهن (II) جذب سطحی شده نیز بر اساس ضرائب ارائه شده در جدول ۲ محاسبه گردید که نتایج آن در شکل ۵ ب آمده است. همان طور که محاسبات نشان می‌دهد صرف‌نظر از غلظت اولیه آهن (II)، گونه $FeOH_2^0$ گونه اصلی آهن (II) جذب سطحی شده در محدوده pH مورد مطالعه است و غلظت نسبی آن با افزایش pH افزایش می‌یابد. همان‌طور که داده‌های آزمایشی (شکل ۲) نشان می‌دهد در pHهای اسیدی دانسیته بارهای مثبت روی سطح کانی زیاد است لذا از نظر الکترواستاتیک جذب سطحی گونه بدون بار $FeOH_2^0$ به گونه بار دار $FeOH^+$ ترجیح داده می‌شود (شکل ۵ ب). اما در pH ثابت، با افزایش غلظت اولیه آهن (II)، گونه بار دار $FeOH^+$ بیش از گونه بدون بار $FeOH_2^0$ جذب سطحی می‌شود. تمایل بیشتر به جذب سطحی گونه $FeOH^+$ (در pH ثابت) به منظور ثابت نگهداشتن اختلاف پتانسیل الکتریکی است.

اثر قدرت یونی در جذب آهن (II)

علاوه بر pH، قدرت یونی از پارامترهای مؤثر در جذب سطحی یونها بر روی کانی‌ها می‌باشد. اثر قدرت یونی بر جذب سطحی آهن (II) تابعی از pH در شکل ۶ نشان داده شده است. داده‌های آزمایشگاهی جذب سطحی آهن (II) در سه غلظت ۰/۱، ۰/۱ و ۰/۵ مولار NaCl و مدل سازی داده‌ها نشان داد که قدرت یونی اثر مهمی بر جذب سطحی آهن (II) ندارد. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شد افزایش قدرت یونی موجب افزایش بارهای سطحی گئوتایت می‌گردد، که در pHهای پایین موجب افزایش چگالی بارهای مثبت می‌شود. از دیدگاه الکترواستاتیک، افزایش بارهای مثبت موجب کاهش جاذبه برای جذب سطحی کاتیون‌ها نظیر Fe^{2+} می‌گردد. لذا انتظار بر این است که افزایش قدرت یونی موجب کاهش جذب سطحی آهن گردد که چنین پدیده‌ای مشاهده نگردید (شکل ۶). عدم تأثیر قدرت یونی را می‌توان با توجه به توزیع گونه‌های آهن (II) جذب سطحی شده توضیح داد. در شکل ۵ ب مشاهده می‌شود که آهن (II) عمدتاً به صورت گونه بدون بار $FeOH_2^0$ جذب سطحی می‌شود لذا افزایش و یا کاهش بارهای سطحی ناشی از تغییر در قدرت یونی اثر مهمی بر جذب سطحی این گونه نمی‌گذارد.

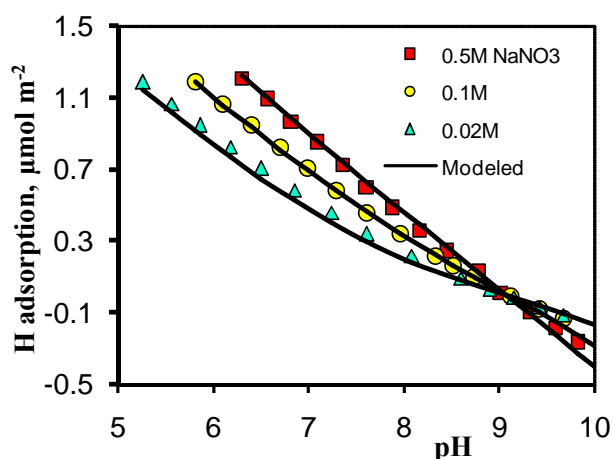
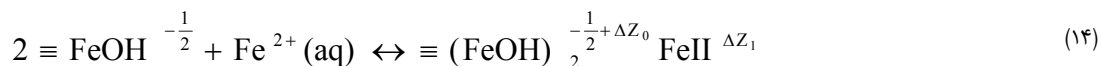
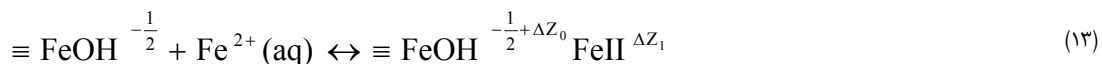
سایر کانی‌های موجود در خاک می‌شود. در سیستم‌های طبیعی نظیر خاک، آنیون‌های متعددی از جمله فسفات، سولفات و بی‌کربنات حضور دارند. جذب سطحی این آنیون‌ها روی هیدروکسیدهای فلزی و لبه کانی‌های رس موجب کاهش پتانسیل الکتریکی سطح این کانی‌ها می‌شود. کاهش پتانسیل الکتریکی موجب می‌شود که محدوده جذب سطحی آهن (II) از pHهای اسیدی به pHهای متوسط (خشتی) گسترش یابد. به عبارت دیگر، برهم کنش‌های جذب سطحی آهن (II) در خاک در محدوده pH متداول در خاک‌های کشاورزی و pH مناسب برای رشد و نمو گیاهان اتفاق می‌افتد. بنابراین، ضرایب ترمودینامیکی به دست آمده در این تحقیق را می‌توان در مدل سازی برهم‌کنش یون‌ها در خاک‌های شالیزاری که در آنها کاهش پتانسیل ردکس موجب افزایش فعالیت آهن (II) می‌گردد را استفاده کرد. همچنین، شناخت این برهم‌کنش‌ها به ارزیابی دقیق‌تر استفاده فسفر در شرایط احیا کمک می‌کند.

علاوه بر موارد فوق، دلیل دیگری که می‌تواند عدم بازیابی کامل آهن (II) جذب سطحی شده را توضیح دهد، انتقال الکترون از آهن (II) جذب سطحی شده به آهن (III) ساختمانی می‌باشد. انتقال الکترون در طی این واکنش مستقل از وجود یا عدم وجود اکسیژن در فاز محلول می‌باشد و موجب می‌شود که این بخش از آهن (II) قابل عصاره‌گیری بوسیله اسیدهای ضعیف نباشد (چارلت و همکاران، ۲۰۰۷، هندلر و همکاران، ۲۰۰۹، جانگ و همکاران، ۲۰۰۸، لارسه - کاسانوا و شرر، ۲۰۰۷، لایگر و همکاران، ۱۹۹۹ و تنوار و همکاران، ۲۰۰۸). انتقال الکترونی ممکن است موجب تغییر سطح اکسیدهای آهن شود. با تشکیل فاز جدید بر روی سطح کانی، دانسیته گروه‌های عاملی برای جذب آهن (II) کاهش می‌یابد. واکنش آهن (II) با گنوتایت شامل دو مرحله واکنش سریع اولیه و واکنش کند ثانویه می‌باشد که انتقال الکترونی در مرحله کند ثانویه اتفاق می‌افتد (جانگ و همکاران، ۲۰۰۸). نتایج این تحقیق نشان داد که آهن (II) در دامنه pH اسیدی به شدت جذب سطحی گنوتایت و احتمالاً

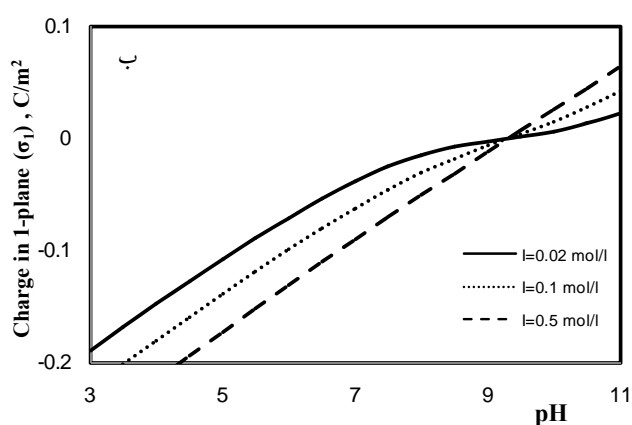
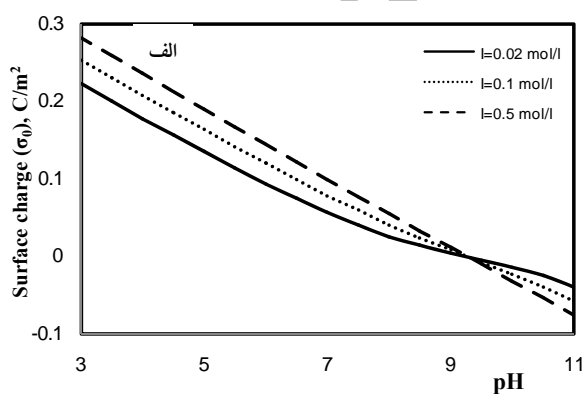


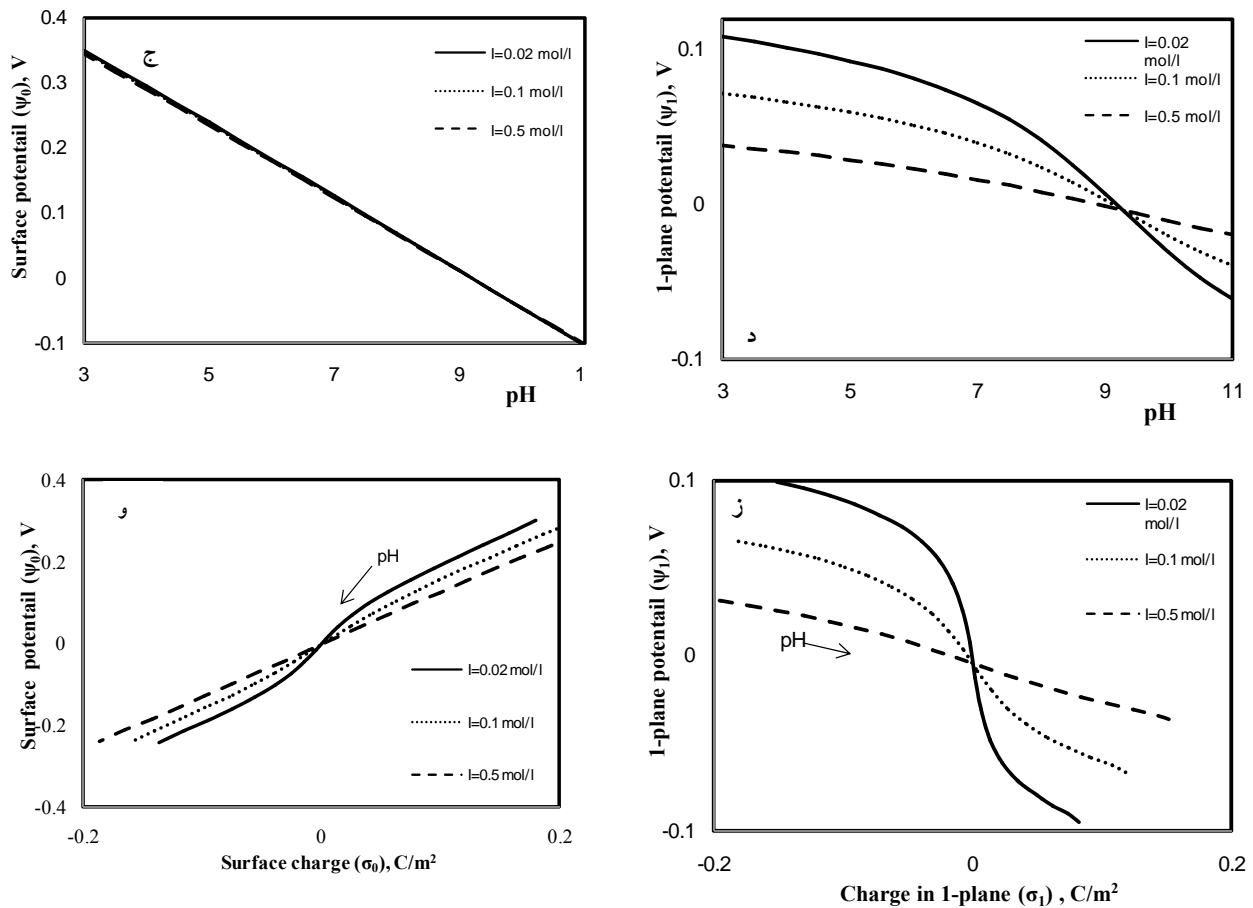
شکل ۱- نمای شماتیک ساختمان لایه دو گانه بر اساس مدل اشترن توسعه یافته (Extended Stern, ES). بر اساس این مدل بار یون‌های OH^- و H^+ روی سطح کانی (0-plane) و بار یون‌های الکترولیت در صفحه داخلی لایه اشترن (1-plane) قرار می‌گیرد. یون‌هایی که به صورت اختصاصی جذب سطحی می‌شوند، در لایه داخلی اشترن (حداصل 0-plane و 1-plane) قرار می‌گیرند





شکل ۲- تیتراسیون اسید و باز گنوتایت در غلظت های مختلف الکترولیت NaNO_3 . نقاط داده های آزمایشی و خطوط پیش بینی داده ها بوسیله مدل CD-MUSIC را نشان می دهد





شکل ۳- الف. رابطه بین pH و بار سطحی (σ_0) تابعی از قدرت یونی محلول، ب. رابطه بین pH و بار لایه داخلی اشترن (σ_1)، ج. رابطه بین pH و پتانسیل در سطح (ψ_0)، د. رابطه بین pH و پتانسیل در لایه داخلی اشترن (ψ_1)، و. رابطه بین پتانسیل در سطح (ψ_0) و بار سطحی (σ_0) و ز. رابطه بین پتانسیل در لایه داخلی اشترن (ψ_1) و بار در لایه داخلی اشترن (σ_1)

جدول ۱- ثابتهای تشکیل گونه‌ها در فاز محلول

واکنش تعادلی	$\log K$	
$\text{Na}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NaOH}$	-۰/۲	*** (۱)
$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{NaCl}$	-۰/۷۸	** (۲)
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}^+$	-۰/۲	* (۳)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{FeCl}_2$	-۰/۰۷	* (۴)
$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeOH}^+$	۶/۷۴	* (۵)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeOH}_2$	۱۶/۰۴	* (۶)
$\text{Fe}^{2+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{FeOH}_3^-$	۳۱/۹۹	* (۷)
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-۱۴	* (۸)

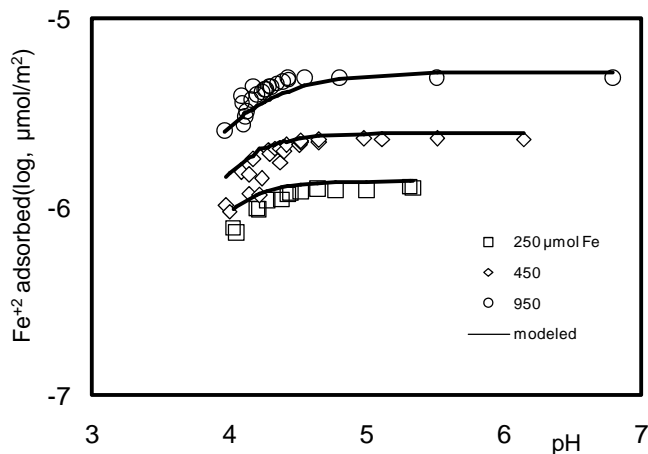
*- پایگاه اطلاعات نرم افزار Visual MINTEQ

** - (سورینسکی، ۲۰۰۵)

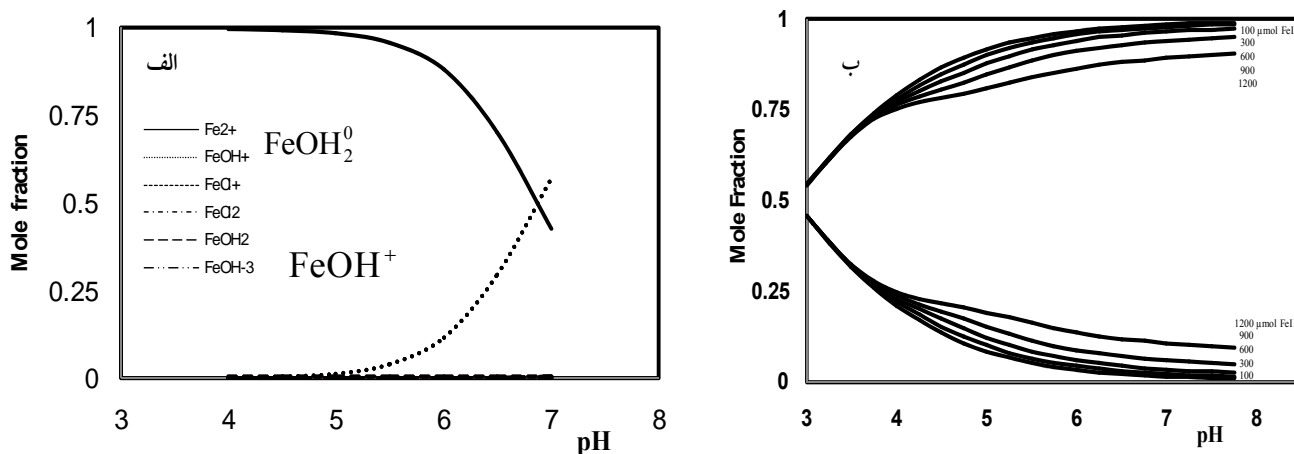
*** - (لیندسی، ۱۹۷۹)

جدول ۲- ثابت‌های تشکیل کمپلکس‌های سطحی آهن روی کئوتایت و میزان تغییر در بار صفحه‌های الکترواستاتیک ناشی از جذب سطحی آهن (II) که از برازش مدل CD-MUSIC بر روی داده‌های آزمایشی (شکل ۴) بدست آمده‌اند ($R^2=0.9$)

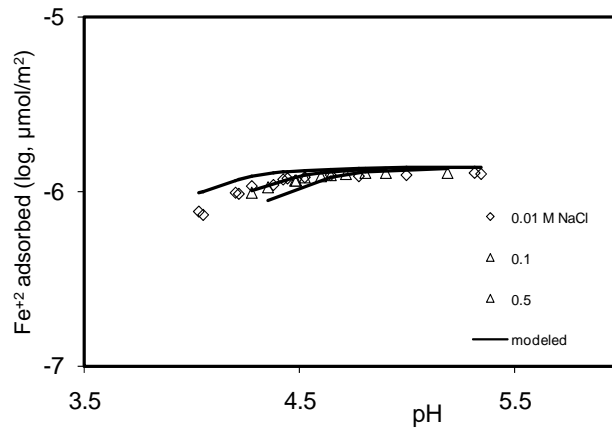
گونه سطحی	ΔZ_0	ΔZ_1	ΔZ_2	$\log K$
$\equiv \text{FeOH} - \text{FeOH}$	۰/۶۴	۰/۳۶	.	۳/۱
$\equiv \text{FeOH} - \text{FeOH}_2$	۰/۱۹	-۰/۱۹	.	-۳/۷



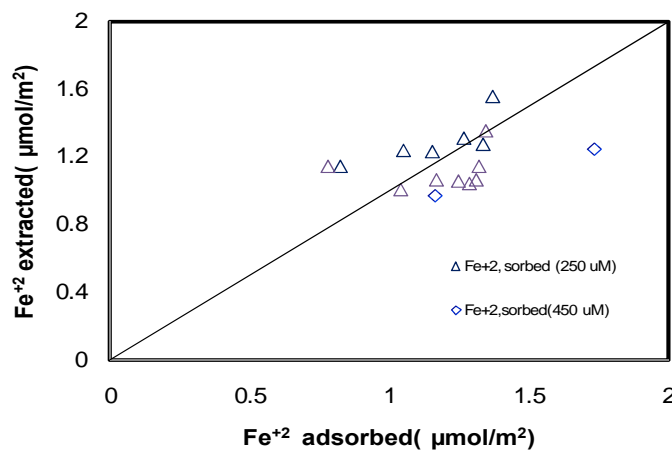
شکل ۴- هم‌دماهای جذب سطحی آهن (II) تابعی از pH تعادلی و برحسب غلظت آهن (II) جذب سطحی شده در غلظت $+0.1$ مولار NaCl. در این شکل نقاط داده‌های آزمایشی و خطوط پیش بینی داده‌ها بوسیله مدل CD-MUSIC بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۲ را نشان می‌دهد



شکل ۵- (الف). توزیع گونه‌های محلول آهن (II) در غلظت $+0.1$ مولار NaCl مشابه با آزمایش‌های جذب سطحی و (ب). توزیع گونه‌های جذب سطحی شده آهن (II) بر اساس ضرایب ارائه شده در جدول ۲ و در غلظت $+0.1$ مولار NaCl



شکل ۶- هم‌دم‌های جذب سطحی آهن (II) تابعی از pH تعادلی در سه سطح ۰/۱، ۰/۰۱، و ۰/۵ مولار NaCl و در غلظت ۱/۹۵ گرم در لیتر گنوتایت



شکل ۷- غلظت آهن (II) جذب سطحی شده در مقابل آهن (II) عصاره گیری شده با محلول ۰/۷ مولار HCl. داده‌های جذب سطحی آهن (II) این شکل متناظر با داده‌های ارائه شده در شکل ۴ می‌باشد

فهرست منابع:

1. Appelo, C. A. J., M. J. J. Van Derwiden, C. Tournassat and L. Charlet. 2002. Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environmental Science & Technology*. 36: 3096-3103.
2. Atkinson, R. J., A. M. Posner and J. P. Quirk. 1966. Adsorption of Potential-Determining Ions at the Ferric Oxide-Aqueous Electrolyte Interface. *The Journal of Physical Chemistry*. 550-558.
3. Ballesteros, M. C., E. H. Rueda and M. A. Blesa. 1998. The Influence of Iron (II) and (III) on the Kinetics of Goethite Dissolution by EDTA. *Journal of Colloid and Interface Science*. 201: 13-19.
4. Bowden, J. W., A. M. Posner and J. P. Quirk. 1977. Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curves. *Australian Journal of Soil Research* 15: 121-136.

5. Brown, I. D. and D. Altermatt. 1985. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of inorganic crystal-structure database. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*. 41: 244.
6. Buerge, I. J. and S. J. Hug. 1999. Influence of mineral surfaces on Chromium(VI) reduction by Iron(II). *Environmental Science & Technology*. 33(23): 4285–4291.
7. Byong - Hun, J., B. Dempsey and W. Burgos. 2003. Kinetics and Mechanisms for Reactions of Fe(II) with Iron(III) Oxides. *Environmental Science & Technology*. 37: 3309-3315.
8. Charlet, L., A. C. Scheinost, C. Tournassat, J. M. Greneche, A. Gehin, A. Fernandez-Martinez, S. Coudert, D. Tisserand and J. Brendle. 2007. Electron transfer at the mineral/water interface: Selenium reduction by ferrous iron sorbed on clay. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71: 5731-5749.
9. Charlet L., B. D. and P. T. 2002. Natural attenuation of TCE, As, Hg linked to the heterogeneous oxidation of Fe(II): an AFM study. *Chemical Geology*. 190(1-4): 303–319.
10. Charlet L., Silvester E. and L. E. 1998. N-compound reduction and actinide immobilisation in surficial fluids by Fe(II): The surface =FeIII(O)FeII(OH) species, as major reductant. *Chemical Geology*. 151: 81-88.
11. Cooper, D. C., F. Picardal, J. Rivera and C. Talbot. 2000. Zinc immobilization and magnetite formation via ferric oxide reduction by *Shewanella putrefaciens* 200. *Environmental Science & Technology*. 34: 100-106.
12. Coughlin, B. R. and A. T. Stone. 1995. Nonreversible Adsorption of Divalent Metal-Ions (Mn-II, Co-II Ni-II Cu-II and Pb-II) onto Goethite - Effects of Acidification, Fe-II Addition, and Picolinic-Acid Addition. *Environmental Science & Technology*. 29(9): 2445-2455.
13. Davis, J. A. and J. O. Leckie. 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double properties in simple electrolytes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 63: 480.
14. Dixit, S. and J. G. Hering. 2006. Sorption of Fe(II) and As(III) on goethite in single- and dual-sorbate systems. *Chemical Geology*. 228: 6-15.
15. Handler, R. M., B. L. Beard, C. Johnson and M. Scherer. 2009. Atom Exchange between Aqueous Fe(II) and Goethite: An Fe Isotope Tracer Study. *Environmental Science & Technology*. 43: 1102–1107.
16. Hansel, C. M., S. G. Benner, J. Neiss, A. Dohnalkova, R. K. Kukkadapu and S. Fendorf. 2003. Secondary mineralization pathways induced by dissimilatory iron reduction of ferrihydrite under advective flow *Geochim. Cosmochim. Acta* 67: 2977–2992.
17. Hazemann, J. L., J. F. Berar and A. Manceau. 1991. Rietveld studies of the aluminium-iron substitution in synthetic goethite. *Material Science Forum*. 79: 821.
18. Hiemstra, T. and W. H. Van Riemsdijk. 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *Journal of Colloid and Interface Science*. 179(2): 488-508.
19. Hiemstra, T. and W. H. van Riemsdijk. 2006. Biogeochemical speciation of Fe in ocean water. *Marine Chemistry*. 102: 181-197.
20. Hiemstra, T. and W. H. van Riemsdijk. 2007. Adsorption and surface oxidation of Fe(II) on metal (hydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 71: 5913-5933.
21. Hiemstra, T., W. H. van Riemsdijk and G. H. Bolt. 1989. Multisite proton adsorption modeling at the solid /solution interface of (hydr)oxides: A new approach I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants *J. Colloid Interface Sci*. 133: 91.
22. Hohl, H. and W. Stumm. 1976. Interaction of Pb-2+ with Hydrated Gamma-Al-2O-3. *Journal of Colloid and Interface Science*. 55(2): 281-288.

23. Jang, J.-H., B. A. Dempsey and W. D. Burgos. 2008. Reduction of U(VI) by Fe(II) in the presence of hydrous ferric oxide and hematite: Effects of solid transformation, surface coverage, and humic acid. *Water Research*. 42: 2269-2277.
24. Jeffrey, G. H., J. Bassett, J. Mendham and R. C. Denney. 1989. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. Wiley & Sons.
25. Jeon, B.-H., B. A. Dempsey, W. D. Burgos and R. A. Royer. 2001. Reactions of ferrous iron with hematite. *Colloids and Surfaces*. 191: 41-55.
26. Jeon, B. H., B. A. Dempsey, W. D. Burgos and R. A. Royer. 2003. Sorption kinetics of Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Mn(II) onto hematite. *Water Research*. 37: 4135-4142.
27. Larese - Casanova, P. and M. Scherer. 2007. Fe(II) Sorption on Hematite: New Insights Based on Spectroscopic Measurements. *Environmental Science & Technology*. 41: 471-477.
28. Liger, E., L. Charlet and P. Van Cappellen. 1999. Surface catalysis of uranium(VI) reduction by iron(II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 63: 2939-2955.
29. Lindsay, W. L. 1979. *Chemical equilibria in soils*. John Wiley & Sons, Inc.
30. Maithreepala, R. A. and R. A. Doong. 2004. Synergistic effect of copper ion on the reductive dechlorination of carbon tetrachloride by surface-bound Fe(II) associated with goethite. *Environmental Science & Technology*. 38(1): 260-268.
31. Mettler, S., M. Wolthers, L. Charlet and U. Gunten. 2009. Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 73: 1826-1840.
32. Nano, G. V. and T. J. Strathmann. 2006. Ferrous iron sorption by hydrous metal oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 297: 443-454.
33. Ottley, C. J., W. Davison and W. M. Edmunds. 1997. Chemical catalysis of nitrate reduction by iron(II) *Geochim. Cosmochim. Acta*. 61: 1819-1828.
34. Rahnemaie, R., T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk. 2006. Inner- and outer-sphere complexation of ions at the goethite-solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 297(2): 379-388.
35. Rahnemaie, R., T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk. 2006. A new surface structural approach to ion adsorption: Tracing the location of electrolyte ions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 293(2): 312-321.
36. Rahnemaie, R., T. Hiemstra and W. H. van Riemsdijk. 2007. Geometry, charge distribution and surface speciation of phosphate on goethite. *Langmuir*. 23: 3680.
37. Royer, R. A., W. D. Burgos, A. S. Fisher, B.-H. Jeon, R. F. Unz and B. A. Dempsey. 2002. Enhancement of hematite bioreduction by natural organic matter 36 *Environmental Science & Technology*. 36: 2897-2904.
38. Schwertmann, U. and R. M. Taylor. 1989. Iron oxides In J. B. Dixon and S. B. Weed (eds.) *Minerals in soil environments*. SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, WI.
39. Silvester, E., L. Charlet, C. Tournassat, A. Gehin and J.-M. Greneche. 2005. Redox potential measurements and Mössbauer spectrometry of FeII adsorbed onto FeIII (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69: 4801-4815.
40. Strathmann, T. J. and A. T. Stone. 2003. Mineral surface catalysis of reactions between FeII and oxime carbamate pesticides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 67(15): 2775-2791.
41. Stumm, W. and B. Sulzberger. 1992. The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 56: 3233-3257.
42. Sverjensky, D. A. 2005. Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 69(2): 225-257.

43. Tanwar, K. S., S. C. Petitto, S. K. Ghose, P. J. Eng and T. P. Trainor. 2008. Structural study of Fe(II) adsorption on hematite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72: 3311-3325.
44. WHO (2004).
45. Williams, A. G. B. and M. M. Scherer. 2004. Spectroscopic evidence for Fe (II)–Fe(III) electron transfer at the iron oxide–water interface. *Environmental Science & Technology*. 38: 4782–4790.
46. Zachara, J. M., C. E. Cowan, R. L. Schmidt and C. C. Ainsworth. 1988. Chromate adsorption by kaolinite *Clays Clay Miner.* 36: 317-326.
47. Zhang, Y., L. Charletb and P. W. Schindlerb. 1992. Adsorption of protons, Fe(I1) and Al(III) on lepidobocite (γ -FeOOH). *Colloids and Surfaces*. 63: 259-268.

Archive of SID