

РАСТВОРИМОСТЬ  $\text{CdCO}_3$  И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ  
КАДМИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

© 2009 г. А. В. Савенко\*, В. С. Савенко\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Геологический факультет\*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Географический факультет

119991 Москва, Ленинские горы

e-mail: Alla\_Savenko@rambler.ru

Поступила в редакцию 29.01.2008 г.

Сведения о физико-химическом состоянии растворенного кадмия в морской воде основаны, главным образом, на результатах термодинамических расчетов форм нахождения. Считается, что хлоридные комплексы составляют свыше 90% суммарного содержания растворенного кадмия и на долю свободных ионов  $\text{Cd}^{2+}$  приходится всего лишь 2–3% [1, 2]. Представляет интерес экспериментальная проверка расчетных оценок.

Для определения характеристик физико-химического состояния растворенного неорганического кадмия в морской воде были проведены эксперименты по изучению растворимости карбоната кадмия с целью нахождения общего коэффициента активности ионов  $\text{Cd}^{2+}\gamma_{\text{Cd}^{2+}}^*$ , связанного с долей ( $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ ) и коэффициентом активности ( $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}$ ) свободных ионов соотношением

$$\gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* = \alpha_{\text{Cd}^{2+}} \gamma_{\text{Cd}^{2+}} \quad (1)$$

Согласно (1), задавшись определенным значением  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}$ , по экспериментальной величине  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}}^*$  можно найти  $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$  и затем верифицировать результаты расчетов форм нахождения кадмия путем сравнения теоретической и экспериментальной оценок доли свободных ионов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В экспериментах использовался карбонат кадмия, приготовленный следующим образом. В пластиковой бутылки объемом 1.5 л смешивали 1 л 0.5 М раствора  $\text{NaHCO}_3$  и 200 мл 1.25 М раствора  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Затем бутылку герметично закрывалась и выдерживалась в течение суток, после чего избыток  $\text{CO}_2$ , образовавшийся в ходе реакции



медленно стравливался, осадок многократно промывался дистиллированной водой на воронке Бюхнера и высушивался при 105°C.

Было проведено две серии опытов, в одной из которых растворимость  $\text{CdCO}_3$  изучалась в 0.05 М растворах  $\text{NaNO}_3\text{--HNO}_3$ , в другой – в нормальной морской воде с соленостью 35‰. Величина pH морской воды варьировалась в интервале 7.6–7.9 добавлением небольших аликвот кислой морской воды, в которой часть  $\text{NaCl}$  (0.2 М) была замещена эквивалентным количеством  $\text{HCl}$ . Весовое отношение твердая фаза : раствор в обеих сериях экспериментов составляло 1 : 100. Температура в начале экспериментов находилась в пределах 23–25°C; в течение последних двух месяцев была равной  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ . На протяжении 5 мес. – времени достижения постоянных концентраций растворенного кадмия и значений pH – пробы периодически перемешивались при открытой крышке для выравнивания парциального давления  $\text{CO}_2$  в водной среде и атмосферном воздухе. Перед анализом пробы фильтровались через мембранный фильтр 0.45 мкм, после чего в фильтрате определялась концентрация кадмия атомно-абсорбционным методом в ацетилен-воздушном пламени и измерялась величина pH потенциометрическим методом при соответствующих величинах погрешности  $\pm 2\%$  и  $\pm 0.005$  pH.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Как в морской воде, так и в 0.05 М растворе азотно-кислого натрия наблюдается ~100-кратное снижение концентрации растворенного кадмия при увеличении pH на единицу (рисунок), описываемое уравнениями:

$$\lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}] = 11.792 - 2.008\text{pH}, \quad r^2 = 0.9995 \quad (3)$$

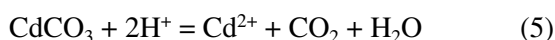
для морской воды и

$$\lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}] = 10.363 - 2.062\text{pH}, \quad r^2 = 0.9993 \quad (4)$$

**Таблица 1.** Растворимость карбоната кадмия в разбавленных растворах NaNO<sub>3</sub> и морской воде с соленостью 35‰ при 25°C

[ΣCd <sup>2+</sup> ], мкМ	lg[ΣCd <sup>2+</sup> ], М	pH	[ΣCd <sup>2+</sup> ], мкМ	lg[ΣCd <sup>2+</sup> ], М	pH
0.05 М раствор NaNO <sub>3</sub>			Нормальная морская вода		
0.60	-6.22	8.05	83.6	-4.08	7.90
0.57	-6.24	8.04	161	-3.79	7.77
0.89	-6.05	7.95	162	-3.79	7.76
1.35	-5.87	7.89	181	-3.74	7.74
1.47	-5.83	7.86	224	-3.65	7.69
5.52	-5.26	7.58	255	-3.59	7.66
7.12	-5.15	7.52	259	-3.59	7.66
9.43	-5.03	7.46	319	-3.50	7.62
18.8	-4.73	7.32	323	-3.49	7.61

для раствора NaNO<sub>3</sub>. Такая величина наклона зависимости lg[ΣCd<sup>2+</sup>] = a + bpH соответствует равновесию



и свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе гидроксильных и карбонатных комплексов кадмия в изученном диапазоне pH ≤ 8.1.

Из выражения для термодинамической константы равновесия реакции (5)

$$K_r^0 = \frac{a_{\text{Cd}^{2+}} P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = \frac{[\Sigma\text{Cd}^{2+}] \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (6)$$

следует, что

$$\lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}] = \lg K_r^0 - 2\text{pH} - \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* - \lg P_{\text{CO}_2}, \quad (7)$$

или

$$\lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}] = A - 2\text{pH} - \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^*, \quad (8)$$

где A = lg K<sub>r</sub><sup>0</sup> - lg P<sub>CO<sub>2</sub></sub>. Поскольку A имеет одно и то же значение в опытах с морской водой и разбавленными растворами NaNO<sub>3</sub>, при одинаковых величинах pH должно соблюдаться равенство

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* (\text{sw}) + \lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}]_{\text{sw}} &= \\ &= \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* (\text{NaNO}_3) + \lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}]_{\text{NaNO}_3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно экспериментально определенным зависимостям (3) и (4),

$$\begin{aligned} \lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}]_{\text{NaNO}_3} - \lg[\Sigma\text{Cd}^{2+}]_{\text{sw}} &= \\ &= -1.429 - 0.054\text{pH}, \end{aligned} \quad (10)$$

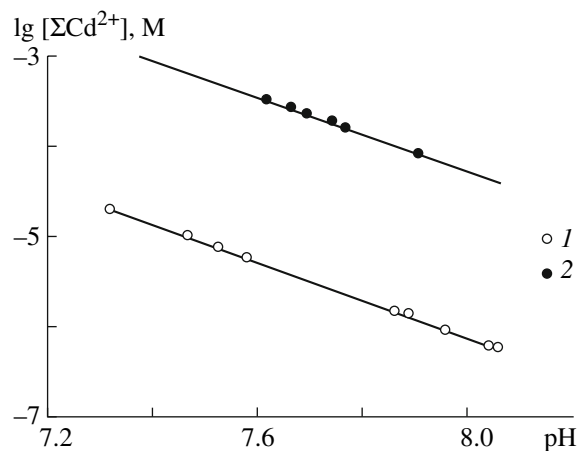
и для нахождения γ<sub>Cd<sup>2+</sup>(sw)</sub>\* необходимо знать только γ<sub>Cd<sup>2+</sup>(NaNO<sub>3</sub>)</sub>\*:

$$\lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* (\text{sw}) = \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}}^* (\text{NaNO}_3) - 1.429 - 0.054\text{pH}. \quad (11)$$

По данным ионометрии [3], при ионной силе ≤ 0.7 коэффициенты активности свободных ионов с хорошим приближением описываются полуэмпирическим уравнением Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -\frac{0.5115 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.1 z_i^2 I, \quad (12)$$

где I – ионная сила; z<sub>i</sub> – заряд иона i; 0.5115 – значение константы при 25°C. В растворах с I = 0.05 коэффициенты активности свободных одно- и двухзарядных ионов равны соответственно 0.816 и 0.443. Наряду с этим, часть кадмия в растворах NaNO<sub>3</sub> находится в форме нитратных комплексов CdNO<sub>3</sub><sup>+</sup>,



Зависимость суммарной концентрации кадмия в 0.05 М растворе NaNO<sub>3</sub> (1) и морской воде с соленостью 35‰ (2) от величины pH.

**Таблица 2.** Значения общего коэффициента активности и доли свободных ионов кадмия в морской воде с соленостью 35‰ при 25°C

pH	$\gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})}^*$	$\alpha_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})}, \%$
7.6	0.0061	2.73
7.8	0.0059	2.66
8.0	0.0058	2.60
Среднее значение	$0.0059 \pm 0.0002$	$2.66 \pm 0.07$

**Таблица 3.** Логарифмы термодинамических констант устойчивости комплексов кадмия в водных растворах при 25°C [4]

Лиганд	Лигандное число			
	1	2	3	4
OH <sup>-</sup>	3.92	7.65	8.70	8.65
F <sup>-</sup>	0.30	0.53	1.20	–
Cl <sup>-</sup>	2.05	2.60	2.40	1.70
Br <sup>-</sup>	2.23	3.00	2.83	2.93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.46*	3.6*	–	–
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.1*	3.6*	–	–
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	6.1*	9.6*	–	–
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.40	–	–	–

\* По данным [5].

**Таблица 4.** Распределение форм нахождения кадмия в морской воде при 25°C

Форма нахождения	Доля от суммы всех форм, %		
	pH = 7.0	pH = 7.5	pH = 8.0
Cd <sup>2+</sup>	3.37	3.33	3.24
CdCO <sub>3</sub> <sup>0</sup>	0.47	1.47	4.15
CdSO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	0.64	0.63	0.62
Cd(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	0.10	0.10	0.10
CdCl <sup>+</sup>	43.35	42.92	41.75
CdCl <sub>2</sub> <sup>0</sup>	37.33	36.95	35.95
CdCl <sub>3</sub> <sup>-</sup>	12.12	12.00	11.67
CdCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.63	2.60	2.53
Сумма	100.01	100.00	100.01

для которых термодинамическая константа устойчивости  $K_{\text{CdNO}_3}^0 = 2.5$  [4]. В этом случае доля свободных ионов Cd<sup>2+</sup> в 0.05 М растворе NaNO<sub>3</sub> составляет 95% и  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{NaNO}_3)}^* = 0.421$ . После подстановки данного значения  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{NaNO}_3)}^*$  в уравнение (11) получим выражения для расчета общего коэффициента активности и доли свободных ионов кадмия в морской воде:

$$\lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})}^* = -1.805 - 0.054 \text{pH}, \quad (13)$$

$$\lg \alpha_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})} = \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})}^* - \lg \gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})}, \quad (14)$$

где  $\gamma_{\text{Cd}^{2+}(\text{sw})} = 0.223$  – коэффициент активности свободных ионов Cd<sup>2+</sup> в морской воде.

Вычисленные по экспериментальным данным значения общего коэффициента активности и доли свободных ионов Cd<sup>2+</sup> в морской воде в интервале pH 7.6–8.0 представлены в табл. 2.

Интересно сравнить экспериментальные данные с результатами расчетных оценок степени комплексованности кадмия в морской воде. Используемые значения констант устойчивости комплексов кадмия приведены в табл. 3; величины термодинамических констант Генри для CO<sub>2</sub>, а также первой и второй ступеней диссоциации угольной кислоты были приняты равными 10<sup>-1.46</sup>, 10<sup>-6.37</sup> и 10<sup>-10.33</sup> [6]. Активности ионов Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, согласно ионометрическим измерениям [3], принимались равными соответственно 0.354, 1.6 × 10<sup>-5</sup>, 5.5 × 10<sup>-4</sup> и 3.0 × 10<sup>-3</sup> М. Активности ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> рассчитывались по величине pH при атмосферном парциальном давлении диоксида углерода  $P_{\text{CO}_2} = 0.00034$  атм. Результаты вычислений (табл. 4) свидетельствуют о близком соответствии расчетных (3.28 ± 0.05%) и экспериментальных (2.66 ± 0.07%) значений доли свободных ионов Cd<sup>2+</sup> при pH 7.5–8.0. В этом интервале pH расчеты показывают небольшое (на 0.1%) снижение доли свободных ионов кадмия, вызванное возрастанием содержания карбонатного комплекса CdCO<sub>3</sub><sup>0</sup> с 1.5 до 4.2%. Экспериментальные данные подтверждают наличие такого тренда  $\alpha_{\text{Cd}^{2+}}$ .

Таким образом, экспериментальные данные по изучению растворимости карбоната кадмия и результаты расчета форм нахождения растворенного кадмия в морской воде согласованно свидетельствуют, что доля свободных ионов Cd<sup>2+</sup> составляет около 3%. Основная масса кадмия в морской воде присутствует предположительно в форме хлоридных комплексов.

## ВЫВОДЫ

По данным экспериментального изучения растворимости  $\text{CdCO}_3$  в разбавленных растворах  $\text{NaNO}_3$  и нормальной морской воде при  $25^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении  $\text{CO}_2$  в интервале pH 7.3–8.1 установлено ~100-кратное снижение концентрации растворенного кадмия при увеличении pH на единицу, указывающее на пренебрежимо малый вклад карбонатных и гидроксильных комплексов.

Определены значения общего коэффициента активности ( $0.0059 \pm 0.0002$ ) и доли свободных ионов  $\text{Cd}^{2+}$  ( $2.66 \pm 0.07\%$ ) в морской воде при pH 7.6–8.0. Экспериментально найденная величина степени закомплексованности кадмия в морской воде хорошо согласуется с результатами физико-химических расчетов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 07–05–00804).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Н.И., Федоров К.Н., Орлов В.М. Морская вода. М.: Наука, 1979. 327 с.
2. Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atm pressure // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 1981. V. 45. № 6. P. 855–881.
3. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 77 с.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 447 с.
5. Волков Г.А., Соломин Г.А. Оценка значений констант устойчивости комплексных соединений в связи с вопросами миграции элементов в подземных водах // *Гидрогеология и инженерная геология. Экспресс-информация*. 1983. Вып. 3. С. 1–24.
6. Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М.: Атомиздат, 1971. 240 с.