

海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的一种新的化学模型*

张正斌 刘莲生 郑士淮 钟兆魁 薛 军
(山东海洋学院, 青岛)

提 要

本文在海水中锌与三种形式的水合氧化铁相互作用之 pH 曲线和等温线两方面取得如下主要结果: (1) 实验发现了一类有一个“拐点”或两个“平台”的海洋化学上的新型等温线; (2) 用分级离子交换理论解释了这类等温线; (3) 基于上述理论导出了与实验结果吻合的等温线方程式; (4) 用作图法求出了相应的平衡常数 K_1 和 K_2 ; (5) 由离子交换率(%)—pH 曲线知, 镉以 CdCl^+ 的形式在水合氧化铁上进行阳离子交换。并详细研究了实验条件的变化对曲线的影响。

海洋中的固体粒子由粘土矿物(高岭土、伊利石、蒙脱石等)、金属氧化物和有机物等三类物质所组成, 它们对海水中的微量元素均有一定的离子交换作用。Krouskopf 报道^[17] 锌在各种海洋悬浮粒子上的交换能力以水合氧化铁最为重要, 交换率为 95%。因此, 在海水中锌与各种无机离子交换剂相互作用的一系列的研究中, 我们首先报道锌在水合氧化铁上的液-固分配的规律。

据文献报道^[15], 对海水中微量锌起交换作用的各种类型的水合氧化铁中, 主要是针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)。为了获得锌-水合氧化铁体系比较全面的数据, 除针铁矿外, 我们还制备了赤铁矿和无定形水合氧化铁。在 Krouskopf 的论文中只是笼统地提了“ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ”, 其结论对针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁三者是否都成立? 这是大家都关心的一个问题。

尾方升^[8]对海水中 Zn(II) -水合氧化铁体系的离子交换率(%)与 pH 关系作过实验研究, 认为该体系 $\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = 5-7$ 。他在实验中只使用了无定形水合氧化铁为交换剂, 而实验点仅 5—6 个, 误差较大。该结果与海水中锌的溶存形式明显差异, 故值得商榷。Benjamin-Leckie^[10] 亦研究了锌在无定形水合氧化铁上作用的离子交换率与 pH 的关系, 但实验点也仅 6—10 个, 没有得到完整的曲线(缺少了关键的上、下两拐弯处的实验点)。为此, 本文对这一方面研究将作较系统的报告。

* 中国科学院科学基金资助课题。

本文部分内容曾在“庆祝中国化学会成立五十周年论文报告会”(1982年9月南京)上报告。

收稿日期: 1983年2月1日。

关于海水中微量元素与固体粒子作用的等温线,在海洋化学上常见者有^[6]: (1)用经验的 Freundlich 公式 $\epsilon = a(M)^b$ 表达; (2)用相应的 Langmuir 公式 $\epsilon = \frac{\epsilon_m a(M)}{1 + a(M)}$ 表达; (3)用兼具上两公式特点的较普遍的等温式^[5] $\theta = \frac{\epsilon}{\epsilon_m} = \frac{a(M)^b}{1 + a(M)^b}$ 表达,此式近来又推广成 $\theta = \frac{(M)_R^{b_1}}{1 + (M)_R^{b_1} - (M)_R^{b_2}}$, 式中 $(M)_R = \frac{(M)}{(M)_0}$, b_1 和 b_2 为系数; (4)用相应的 BET 公式 $\frac{1}{\epsilon[1 - (M)_R]} = \frac{1}{\epsilon_m} + \frac{1}{\epsilon_m c} \frac{1 - (M)_R}{(M)_R}$ 表达。与这些等温式相应的理论主要有: (1)化学吸附理论^[16,19]; (2)表面络合理论^[12,13,22]; (3)表面分级离子交换理论^[3,4]。具体对海水中锌在水合氧化铁上液-固分配的等温线,文献上亦有报道。Takematsu^[23] 报道 Zn 在水合氧化铁上液-固分配等温线遵循 Langmuir 等温式。Benjamin 和 Leckie^[4] 报道锌在无定形氢氧化物上的液-固分配等温线遵循 Freundlich 等温式,但证明存在着“多位吸附”,这一观点与我们 1974 年提出的“分级离子交换”观点实质上是相同的。然而“分级离子交换”与简单的 Freundlich 等温式显然并不相同。

我们在海水中钍(VI)-水合氧化钛相互作用研究中首先发现了具有两个“平台”和一个“拐点”的,两个 S 型曲线连接而成的新型等温线。鉴于水合氧化铁和水合氧化钛在结构和性质上具有相似性,因此微量元素-水合氧化铁体系是否亦存在同样的新型等温线,乃广大海洋化学家关心所在。综观文献上关于等温线的报道,似有下述不足之处: (1)低浓度的工作较少,低浓度而又跨有几个数量级浓度范围的工作则未见有报道。因此,所报道的等温线,有的没有反映低浓度体系的特征;有的仅是适用某一狭窄范围的“部分的”等温线,没有反映出等温线的全貌; (2)实验点太少,一般仅几个数据点,加上低浓度范围元素的分析误差又较大,因此,有些实验结果原本不能用 Freundlich 或 Langmuir 公式表达的,前人却认为是实验误差所致,仍用 Freundlich-Langmuir 公式描述。故没有发现图 7 那样的新型等温线。本文克服了上述几点不足之处,发现了新型等温线。应用离子分级交换理论解释了上述实验现象,导出了相应的等温式,并提出了用两种符合曲线法来求算分级离子交换常数 $\mathcal{K}_i (i = 1, 2)$ 。

一、实验部分

1. 试剂和仪器

(1) 试剂: 本实验所用试剂均为优级纯以上,天然海水系高潮时取自山东省青岛市鲁迅公园附近海面,静止一定时间后使用。海水比重为 1.025; $S = 31.80\%$ 。试剂配制均用去离子二次蒸馏之水。

(2) 实验装置和仪器: 自制大型恒温水浴震荡平衡装置, 801 型 pH 计(中山大学), pH5-2 型酸度计(上海第二分析仪器厂); FWD-Y₂ 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂); 锌灯(北京真空仪器厂)。实验用玻璃仪器,在使用前均用 5% HCl 浸泡数天,然后洗净烘干后待用。

2. 分析方法

采用原子吸收分光光度法^[20]。我们对标准液(高纯锌用浓盐酸溶解、二次蒸馏水稀释

而得, $\text{pH} = 2.10$)、天然海水、1:9 海水与蒸馏水、1:9 浓盐酸与蒸馏水和各种离子交换解析液进行了实验,发现无论 Cu, Zn, Cd 混合在一个体系中,或是单一锌的体系,其吸光值和所含金属浓度均有良好的线性关系。测定锌的工作条件为: 波长 $2138 \text{ \AA}$, 狭缝 0.1 mm , 灯电流 10 mA , 空气流速 5.0 l/min 。在介质(1)天然海水;(2)1:9 的海水与蒸馏水;(3)1:9 浓盐酸与蒸馏水三种条件下所得标准曲线如图 1 所示。

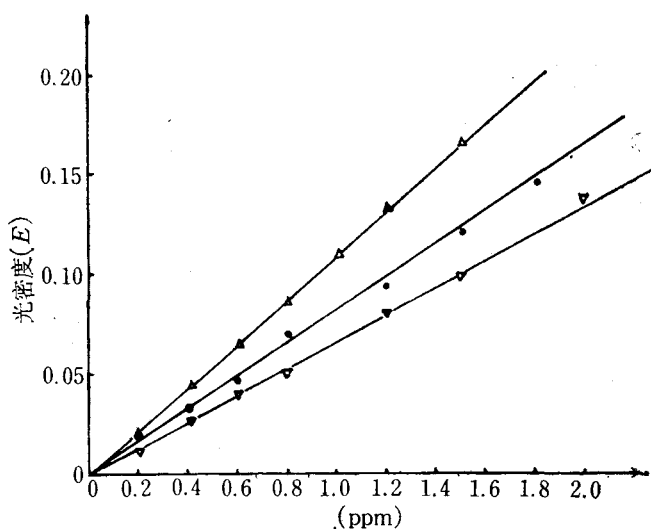


图 1 原子吸收工作曲线

●天然海水 ▲1:9 的浓盐酸与蒸馏水 ▼1:9 的海水与蒸馏水

3. 水合氧化铁的制备

(1) $\alpha\text{-FeOOH}$ (针状): 根据文献[9], 在含有 $50 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 825 ml 溶液中, 在电动搅拌下缓慢滴加 $200 \text{ ml } 2.5 \text{ N}$ 的 KOH 溶液, 反应终点 pH 为 12, 然后在 60°C 下陈化 24 小时, 抽滤, 用 $\text{pH} = 9$ 的 KOH 溶液洗涤沉淀。在 110°C 下干燥 24 小时后, 碾碎过筛, 取 40—60 目和 80—100 目的备用。

(2) 赤铁矿: 根据文献[9], 称 $250 \text{ g Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于 2500 ml 蒸馏水中, 加热回流 18 天 (420 小时), 反应终点 pH 为 1, 冷却后抽滤, 用蒸馏水洗涤沉淀至滤液 pH 为 6 后, 在 110°C 下干燥 24 小时, 碾碎过筛, 取 40—80 目、80—100 目的备用 (最后产品只得 16 g)。

(3) 无定形水合氧化铁: 根据文献[23], 称 $145.2 \text{ g FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 15 l 蒸馏水中, 所得溶液的铁浓度相当于 2 g/l , 其 $\text{pH} = 5$ 。在搅拌下以大约 20 ml/min 的速度加入 1 N 的 NaOH 约 750 ml , 此时整个溶液的 $\text{pH} = 8$ 。继续搅拌 30 分钟后, 静置分层抽滤, 再用 $\text{pH} = 8$ 的 NaOH 溶液约 900 ml 洗涤滤渣 3 次, 得红棕色胶体, 在 110°C 下干燥 24 小时, 碾碎过筛取 40—80 目和 100 目的备用。

4. 离子交换率 (%)— pH 关系^[1,2,7]

实验方法和步骤如下:

(1) 平行准确称取 30 份交换剂 (针铁矿和无定形称 $0.1 \times \times \times \text{ g}$, 赤铁矿称 $0.05 \times \times \text{ g}$) 于 250 ml 带塞锥形瓶中。

(2) 加入适量海水,用 NaOH 和 HCl 调至适当 pH 值(在 $\text{pH} = 1-10$ 间均匀布 30 个点),取适量标准液,调 pH 与上述相一致,而后并入一起,总体积为 100ml (针铁矿和无定形体系)或 50ml (赤铁矿体系)。

(3) 将各样品在 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 下恒温振荡二小时。

(4) 过滤分取平衡液和淋洗液。滤液即平衡液用蒸馏水稀释 10 倍后测定;对交换剂用 10ml 1:1HCl 分两次淋洗,而后用蒸馏水稀释至体积为 50ml 测定。

(5) 测定平衡液(稀释前的) pH, 即为平衡后 pH。

5. 海水中锌在水合氧化铁上液-固分配的等温线

实验方法和步骤如下: 固定水合氧化铁的量,将各试液的 pH 调至相同,加浓海水中 $\text{Zn}(\text{II})$ 的浓度由 $50-5000\mu\text{g}/100\text{ml}$ (共 30 个点),恒温振荡 2 小时,过滤,用 10ml 1:1 HCl 淋洗交换剂,测定平衡后溶液的 pH 值,用原子吸收分别测定平衡液中 $\text{Zn}(\text{II})$ 的浓度及从水合氧化铁上淋洗下来的 $\text{Zn}(\text{II})$ 的浓度。

二、海水中锌与水合氧化铁作用机理

本实验所得锌-针铁矿、锌-赤铁矿、锌-无定形水合氧化铁三体系的离子交换率(%)与 pH 的关系如图 2 所示。

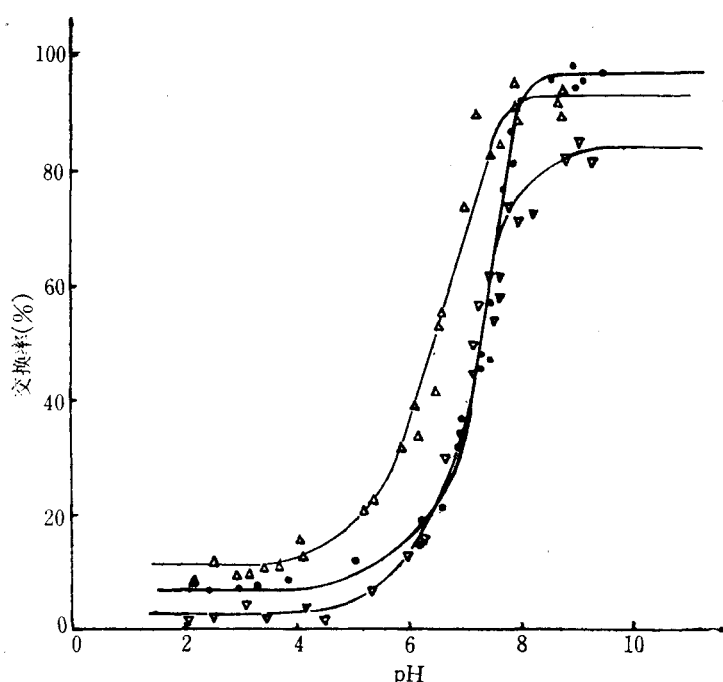


图 2 离子交换率 (%)—pH 关系图

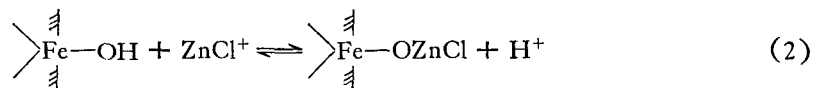
● 针铁矿 ▲ 无定形水合氧化铁 ▼ 赤铁矿

1. 图中曲线均属 S 型,表明在海水中锌与针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁相互作用的复杂过程中,其中“反应”^[6]一步为阳离子交换反应。

$$2. \text{按文献[3]的公式 } \text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = -\log [K(RB)]^{\frac{1}{m}} + \frac{2}{m} \quad (1)$$

和图 2 所得 $\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = 4$, 得 $m = 1$ 。

3. 进而可推断锌在海水介质中与针铁矿、赤铁矿、无定形水合氧化铁的作用机理, 可能是 ZnCl^+ 与三种离子交换剂 $\text{R}-\text{OH}$ 上的 H^+ 进行阳离子交换:



4. 按文献[14,18]报道, 海水中 Zn(II) 主要以 ZnCl^+ 形式存在。本实验的实验现象与此完全一致。亦有文献报道^[11,21], 海水中锌的主要存在形式为 Zn(OH)^+ , 故亦可能

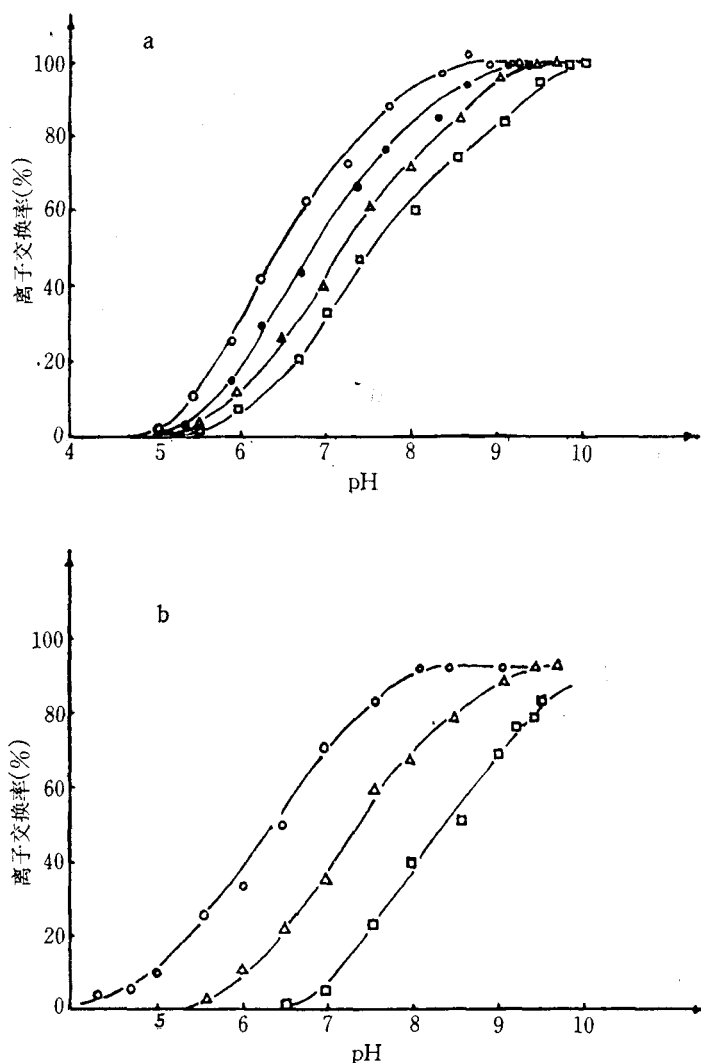


图 3 锌-针铁矿体系

a. 0.1000g Fe 交换剂 Zn (总) 浓度 $\circ$ — $1.0 \times 10^{-6} \text{M}$ $\bullet$ — $5.0 \times 10^{-6} \text{M}$ $\triangle$ — $2.0 \times 10^{-5} \text{M}$ $\square$ — $1.0 \times 10^{-4} \text{M}$
b. $8.0 \times 10^{-5} \text{M}$ Zn (总) $2 \times 10^{-5} \text{M}$ Fe 交换剂 $\circ$ — 1.0000g $\triangle$ — 0.1000g $\square$ — 0.0100g

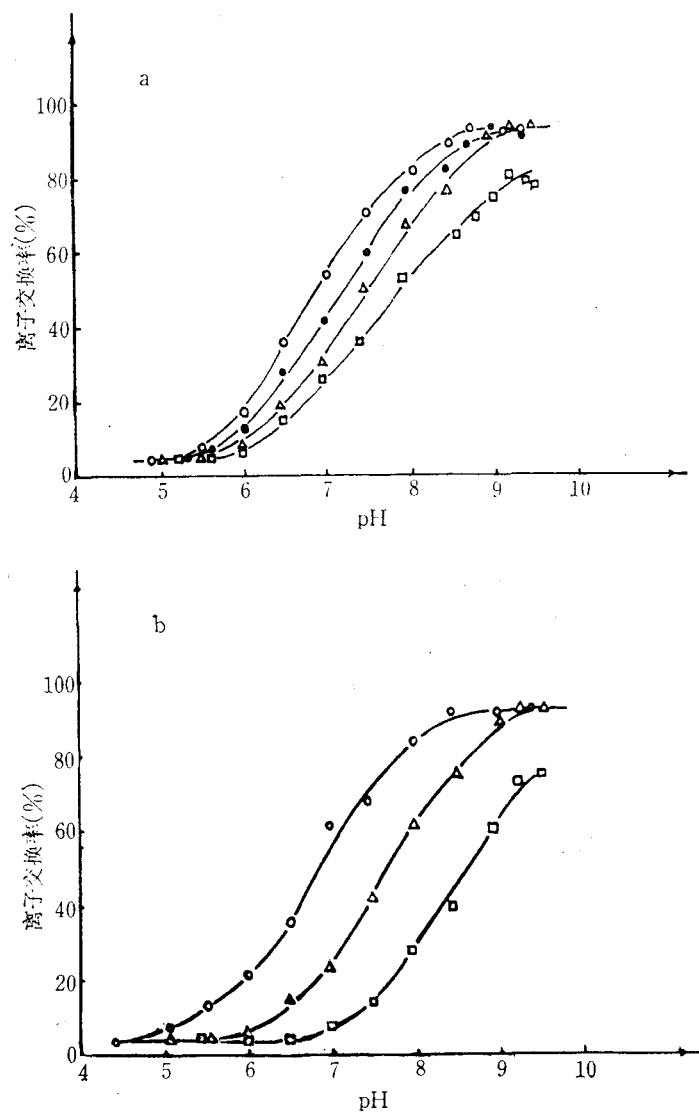
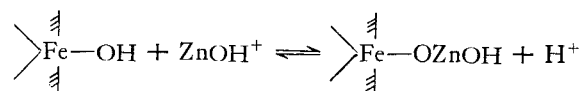


图4 锌-赤铁矿体系

0.1000g Fe 交换剂 Zn (总)

- a. $\circ$ — $\circ$ $1.0 \times 10^{-5} M$ $\bullet$ — $\bullet$ $5.0 \times 10^{-5} M$ $\triangle$ — $\triangle$ $2.0 \times 10^{-5} M$
 $\square$ — $\square$ $8.0 \times 10^{-5} M$ b. Zn (总) $2 \times 10^{-5} M$ Fe 交换剂
 $\circ$ — $\circ$ 1.0000g $\triangle$ — $\triangle$ 0.1000g $\square$ — $\square$ 0.0100g

按下述反应:

这一结果与 Davis 相似^[13]。

5. 研究了锌在三种水合氧化铁上的离子交换作用(离子交换率(%))与pH, $\text{Fe}_{\text{总}}$, $\text{Zn}_{\text{总}}$ 的函数关系, 分别如图 3—5 所示。

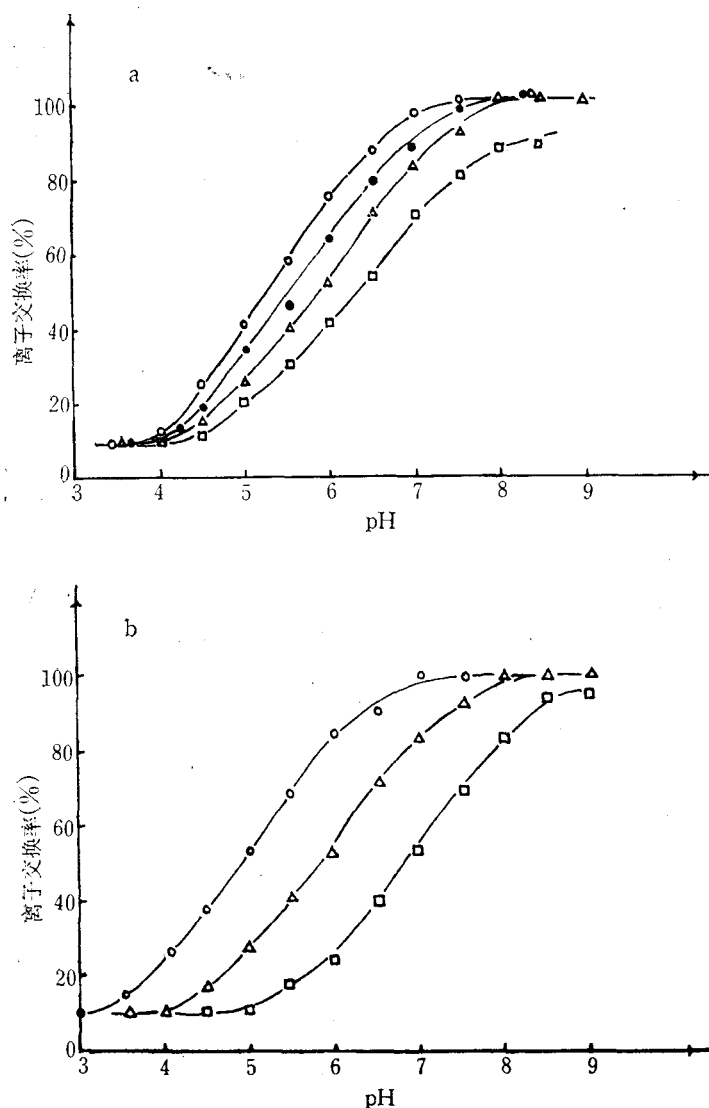


图5 锌-无定形水合氧化铁体系

a. 0.1000g Fe 交换剂 Zn (总)

○——○ $1.0 \times 10^{-6} M$ ●——● $5.0 \times 10^{-6} M$ △——△ $2.0 \times 10^{-5} M$ □——□ $8.0 \times 10^{-5} M$ b. Zn (总) $2 \times 10^{-3} M$ Fe 交换剂

○——○ 1.0000g △——△ 0.1000g □——□ 0.0100g

由图可见：(1)凡图中之“b”，离子交换剂 $Fe_{总}$ 增大一个数量级，曲线向左平移一个 pH 单位；(2)凡图中之“a”，随 $Zn_{总}$ 量的增大，曲线向右“扇形”平移。以上两点与文献 [3] 中的公式 (即本文中公式 (1)) 描述相一致的。

三、新型等温线和等温方程式

1. 海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的新型等温线

本实验所得的海水中锌在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁上液-固分配的等温线如图 6 所示。其图形与我们在海水中铀在水合氧化钛上液-固分配作用研究中发现的(图 7) 类似(但在低浓度时两者不同), 是海洋化学文献上没有报道过的新型等温线。其特点是: (1) 低浓部分的非线性关系, 而呈指数关系; (2) 等温线由两条“S 型”曲线所组成, 中间为一“平台”; (3) 第二个“平台”的高度约为第一个“平台”高度的两倍。

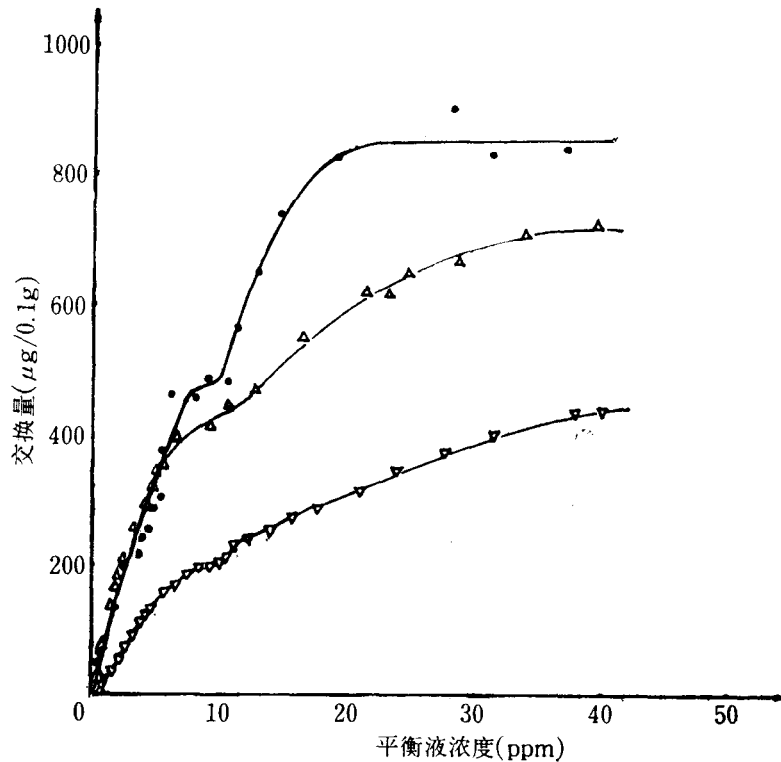


图 6 海水中锌-针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁体系的等温线

● 针铁矿 △ 无定形水合氧化铁 ▼ 赤铁矿

2. 固体表面分级离子交换等温式和应用曲线符合法求 $\mathcal{K}_i$

本文报道的新型等温线, 可按固体表面分级离子交换理论导出^[3,4]下式

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i (M)^i}{1 + \sum_{i=0}^N \mathcal{K}_i (M)^i} \quad (3)$$

当 $i = 1, 2$ 时, (即 (M) 不很大的本文所采用 (M) 浓度之海水体系条件下) 则得

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1 (M) + 2 \mathcal{K}_2 (M)^2}{1 + \mathcal{K}_1 (M) + \mathcal{K}_2 (M)^2} \quad (4)$$

作 θ 对 (M) 图可得新型等温线那样的曲线。如果设

$$\left. \begin{aligned} \zeta &= \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} = \frac{\mathcal{K}_1}{\mathcal{K}_2^{1/2}} \\ \varrho &= \mathcal{K}_2^{1/2} (M) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

则得

$$\theta = \frac{\zeta Q + 2Q^2}{1 + \zeta Q + Q^2} \quad (6)$$

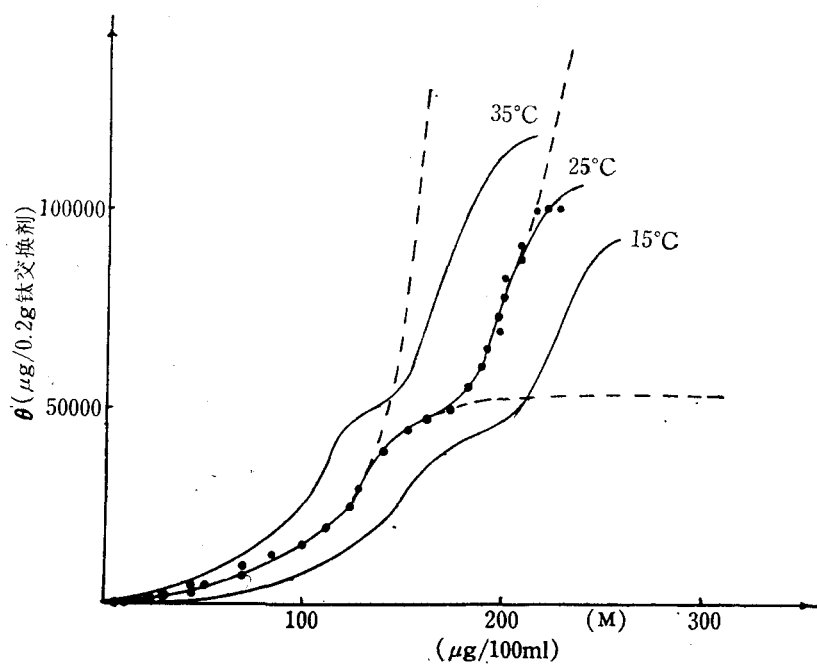


图7 海水体系中的一种新型等温线
(U(VI)-水合氧化钛体系)

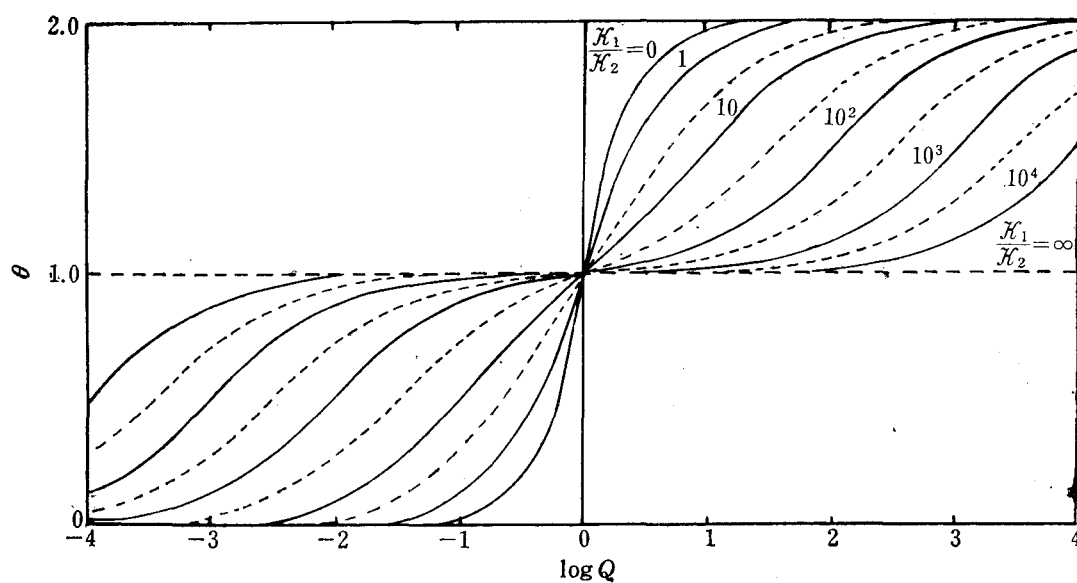


图8 不同 $\frac{K_1}{K_2}$ 比值下的 θ - $\log Q$ 关系之标准曲线

选用不同 ζ 值时所得标准曲线如图 8 所示。

应用曲线符合法^[4,5],即可求出 ζ 和 $\mathcal{K}_2$ 值。此法要点如下: (1) 先绘出标准曲线 (一般绘在透明纸上); (2) 在与标准曲线有相同比例的坐标纸上作 θ 对 $\log Q$ 图得实验曲线; (3) 把标准曲线置叠在实验曲线上找 ($\theta = 1, \log Q = 0$) 出点,由此可求出 $\mathcal{K}_2$:

$$\left. \begin{aligned} \log Q_0 &= \log [\mathcal{K}_2^{1/2}(M)] = 0 \\ \log \mathcal{K}_2 &= -2 \log(M) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

(4) 由相符的两曲线求出 ζ (即 $\mathcal{K}_1$) 值。用上述方法得结果见表 1 (参考图 9)。

表 1

体 系	$\mathcal{K}_1$	$\mathcal{K}_2$
锌-针铁矿体系	66	66
锌-无定形水合氧化铁体系	70	70
锌-赤铁矿体系	106	85

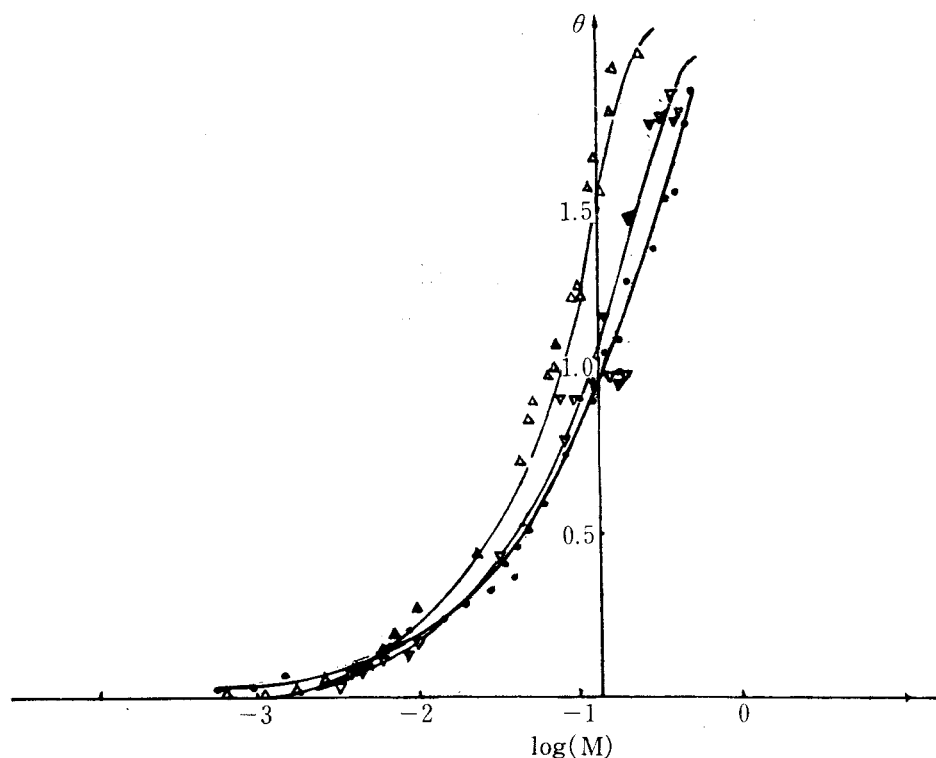


图 9 海水中锌-赤铁矿、无定形水合氧化铁、针铁矿三个体系的 θ - $\log(M)$ 图

● 赤铁矿 ▲ 无定形水合氧化铁 ▼ 针铁矿

四、结果讨论

1. 通过本文的离子交换率(%) - pH 实验,证明海水中锌以一价正离子的络离子形式与针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化物发生阳离子交换。这一结果与海水中锌主要是

ZnCl^+ 形式存在相一致, 并与锌在水合氧化钛、水锰矿、 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 $\gamma\text{-MnOOH}$ 等水合氧化物上的反应机理相一致。

按公式 $\text{pH}_{\text{阳离子交换范围}} = -\log [K(RB)]^{1/m} \mp \frac{2}{m}$, 当 $m = 1$ 的场合下, 离子交换剂浓度增加一个数量级 (例如从 1×10^{-3} 增加到 1×10^{-2}), 则 S 型曲线向 pH 值小的方向 (在图 3—5 中向左) 移动一个单位, 本实验确证了这一预料。当 $m = 2$ 时, 离子交换剂浓度同样增加一个数量级时, 曲线只向 pH 值小的方向移动 1/2 个 pH 单位, 图 10 即证明了这一点。

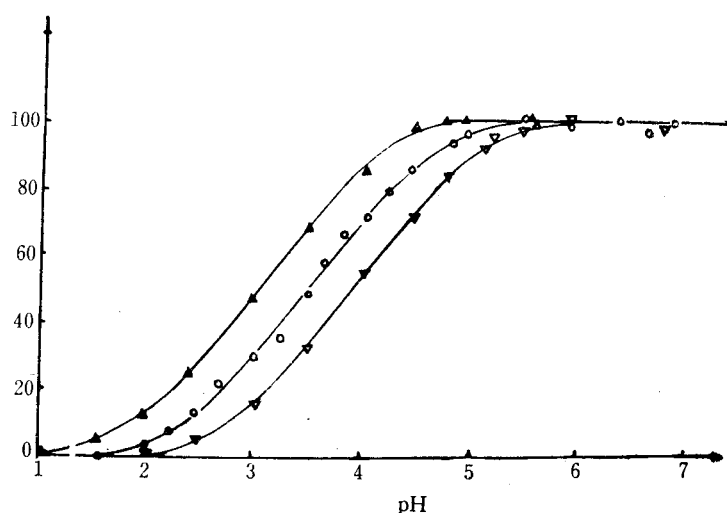


图 10 海水中铀(天然海水)在水合氧化钛上的离子交换率-pH 关系
水合氧化钛量 ▲1.0000g ○0.1000g ▽0.0100g

在不同 $\text{Zn}_{\text{总}}$ 浓度下, 离子交换率-pH 曲线呈“扇形”平移的原因可能是: (1) 在一定离子交换剂量条件下, 一般说来离子交换率随 $\text{Zn}_{\text{总}}$ 量增加, 初随之增加较快, 随后则增加渐慢, 到达某 $\text{Zn}_{\text{总}}$ 浓度后则变化不大; (2) 活度系数效应。

2. 在实验测定等温线时, pH 的确定是至关重要的。对阳离子交换, 因离子交换率-pH 关系曲线为 S 型, pH 选得过高或过低, 都将得不到合适的等温线。在本实验中, 一般为了对比各种不同元素在同一交换剂上的交换能力, 将选用离子交换率相同的 pH 值, 例如皆为 50%。如果两者离子交换率不同, 则应校正后方可比较。

3. 本实验中我们制备的针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁, 从电子显微镜观察和离子交换实验皆可见是三种不同的水合氧化铁。按文献^[5], 海洋中水合氧化铁主要以针铁矿形式存在。因此本文研究结果适用于海洋化学。

海水中锌在三种水合氧化铁上一级饱和交换量的大小顺序是: 针铁矿 > 无定形水合氧化铁 > 赤铁矿。虽然 Krauskopf 报道了海水中锌与无定形水合氧化铁的结果, 因针铁矿与无定形水合氧化铁相比跟锌作用的能力不尽相同, 故该结果不能代表海水体系的情况; 但因针铁矿与无定形水合氧化铁跟锌作用能力差别不大, 故在粗糙的研究中, 尚不至引起大的差错。

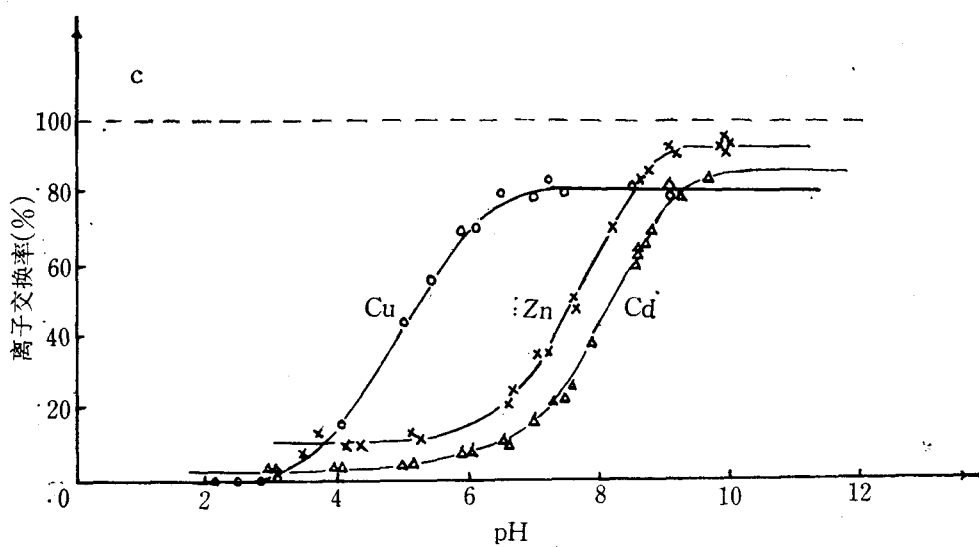
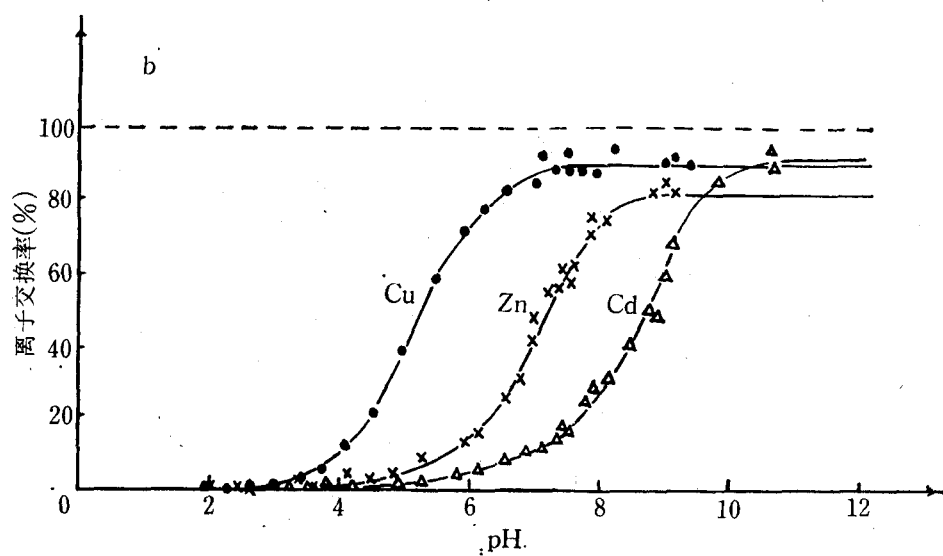
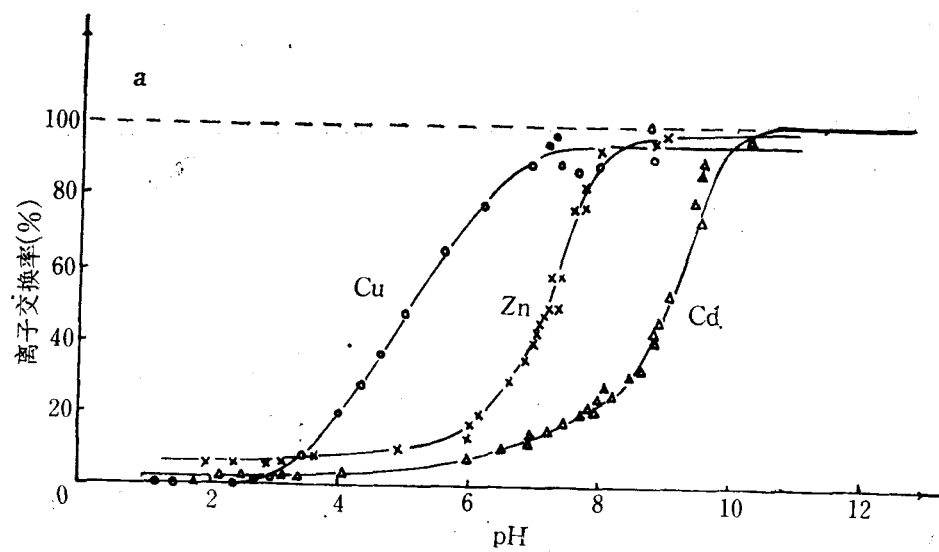


图 11 海水中微量元素-三种水合氧化铁-pH 关系
a. 针铁矿体系； b. 赤铁矿体系； c. 无定形水合氧化铁体系

4. 由本文的离子交换率-pH关系曲线可见,在河口海域的pH从7变至8的条件下,对无定形水合氧化铁,锌的离子交换量没有大的变化;对针铁矿则有一定的变化,这与锌的浓缩比 $C = \frac{\text{锌在海水中含量}}{\text{锌在河水中含量}} = 1.66$ (实测值)基本一致。亦与我国长江口的实测总锌量结果一致。

5. 本实验室中我们除锌之外,还进行了铜和镉在针铁矿、赤铁矿和无定形水合氧化铁三者上离子交换作用的研究,离子交换能力大小顺序为: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$ (参看图 11a—c)。离子交换等温线之 e_m (一级饱和离子交换量)的大小顺序为:

针铁矿上: $\text{Cu}(1000) > \text{Zn}(500) > \text{Cd}(400)$

赤铁矿上: $\text{Cu}(500) > \text{Zn}(200) > \text{Cd}(130)$

无定形水合氧化铁上: $\text{Cu}(450) > \text{Zn}(400) \sim \text{Cd}(400)$

与文献[10,23]等的结果一致。

参 考 文 献

- [1] 刘莲生、张正斌、李可维等, 1980. 海水中无机离子交换互不相干作用. 山东海洋学院学报 **10**(2): 63—79.
- [2] 刘莲生、张正斌、孙承曦等, 1981. 海水中铜与水合氧化钛无机离子交换反应的研究. 山东海洋学院学报 **11**(4): 22—31.
- [3] 张正斌、刘莲生, 1974. A study of the theory of stepwise equilibrium of inorganic ion exchange in seawater. *Scientia Sinica* **17**(4): 486—503.
- [4] 张正斌、刘莲生, 1978. 海水中元素液-固分配理论研究. 海洋与湖沼 **9**(2): 151—167.
- [5] 张正斌、刘莲生, 1974. 海水中微量元素在水合金属氧化物上的吸着. 科学通报 **19**(11): 514—520.
- [6] 张正斌、刘莲生, 1977. 海洋中若干化学问题. 科学通报 **22**(4-5): 164—181.
- [7] 张正斌、刘莲生、张东升等, 1982. 海水中镉与水合氧化钛无机离子交换反应的研究. 山东海洋学院学报 **12**(1): 53—64.
- [8] 尾方 昇, 1965. The Effects of pH on collection of minor constituents in sea water with coagulation. 日本海水学会誌 **19**(3): 158—163.
- [9] Atkinson, R. J., A. M. Posnel and J. P. Quisk, 1967. Adsorption of potential-determining ion at ferrioxide aqueous electrolyte interface. *J. phys. Chem* **71** (3): 551.
- [10] Benjamin, M. M. and J. O. Leckic, 1981. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. *J. Colloid Interf. Sci* **79**(1): 209—221.
- [11] Brewer, P. G., 1975. Minor elements in seawater. In Chemical Oceanography, Vol. 1, 2nd edition J. P. Riley and G. Skirrow ed. Academic press, pp. 415—496.
- [12] Davis, J. A., R. O. James and J. O. Leckie 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes. *J. Colloid Interf. Sci.* **63**: 480—499.
- [13] Davis, J. A. and J. O. Leckic, 1978. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron and oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interf. Sci.* **67**: 90—105.
- [14] Dyrssen, D. and M. Wedborg, 1964. Equilibrium calculation of the speciation of elements in seawater. In The sea, Vol. 5, E. D. Goldberg ed. Wiley-Interscience, pp. 181—195.
- [15] Elderfield, H., 1976. Hydrogenone Material in Marine Sediments; Excluding Manganese Nodules. In Chemical Oceanography, Vol. 5, edited by J. P. Riley and Chester. New York, pp. 137—215, 401.
- [16] James, R. O., R. J. Stiglich and T. W. Healy, 1975. Analysis of models of adsorption of metal ions at oxide/water interface. Faraday Discussions of the Chemical Society. **59**: 142—156.
- [17] Krauskopf, K. B., 1956. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **12**: 64—84.
- [18] Mantoura, R. F. C., A. Dickson and J. P. Riley, 1978. The complexation of metals with humic materials in natural water. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* **6**: 387—408.
- [19] Parks, G. A., 1975. Adsorption in the marine environment. In Chemical Oceanography, Vol. 1,

- 2nd edition. J. P. Riley and G. Skirrow eds. Academic press, pp. 241—308.
- [20] Riley, J. P. and P. Taylor, 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta.* **40**: 479—485.
- [21] Stumm, W. and P. A. Brauner, 1975. Chemical Speciation. In *Chemical Oceanography*, Vol. 1, 2nd edition, J. P. Riley and G. Skirrow ed. Academic press, pp. 173—239.
- [22] Stumm, W., C. P. Huang and S. R. Jenkins, 1970. Specific Chemical Interaction affecting the stability of dispersed systems. *Cratica Chemical Acta.* **42**: 223—245.
- [23] Takematsu, N., 1979. Sorption of transition metals on manganese and iron oxide and silicate minerals 日本海洋学会誌 **35** (1): 36—42.

A CHEMICAL MODEL OF ZINC LIQUID-SOLID PARTITION- ING ON GOETHITE, HEMATITE AND AMORPHOUS IRON OXIDE IN SEAWATER

Zhang Zhengbin Liu Liansheng Zheng Shihuai Zhong Zhaokui and Xue Jun
(Shandong College of Oceanology, Qingdao)

ABSTRACT

1. This paper deals with a new type of isotherm in seawater systems that has not been represented by the adsorption isotherm equation so far in marine chemistry. It has two characteristics: (1) the non-linear relationship between the amount of ion exchanged particulate matter and the equilibrium concentration in the initial low concentration portion of the curve showing instead an exponential function with slight concave upward; (2) the isotherm being made up of two "S shaped" curves, which intersect each other near the middle with one "knee" and two "plateaus" at the intersection.

2. With a view to explaining theoretically such isotherms as these and as an attempt we suggest using a theory of interfacial stepwise ion exchange for liquid-solid distribution of minor elements on suspended particulate matter to derive a corresponding isotherm equation:

$$\theta = \frac{\sum_{i=1}^N i \mathcal{K}_i(M)^i}{1 + \sum_{i=1}^N \mathcal{K}_i(M)^i} \quad (1)$$

Let $i=1,2$, then from the above equation we have:

$$\theta = \frac{\mathcal{K}_1(M) + 2\mathcal{K}_2(M)^2}{1 + \mathcal{K}_1(M) + \mathcal{K}_2(M)^2} \quad (1)'$$

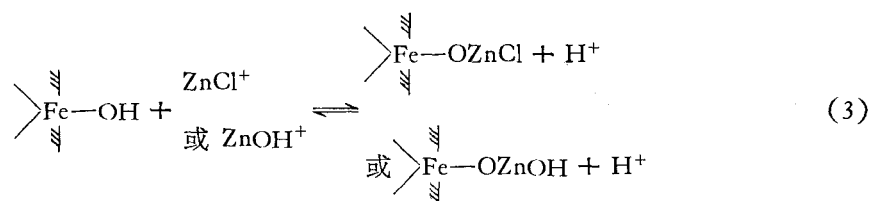
Again let $\zeta = \mathcal{K}_1/\mathcal{K}_2^{1/2}$, $Q = \mathcal{K}_2^{1/2}(M)$, then we get:

$$\theta = \frac{\zeta Q + 2Q^2}{1 + \zeta Q + Q^2} \quad (2)$$

plotting a family of normalized curves for " θ - $\log Q$ " against various values of ζ we got by means of curve fitting method:

	Goethite	Hematite	Amorphous iron oxide
$\mathcal{N}_1$	66	85	70
$\mathcal{N}_2$	66	110	70

3. The mechanism of reaction in seawater between zinc and goethite, hematite and amorphous iron oxide, respectively, has engaged our serious attention. From the fact that the ratio of exchange(%)—pH graph is an “S shaped” curve it is possible to deduce that the step of chemical reaction is a cation exchange and from the resulting $\text{pH}_{\text{range of cation ion exchange}} \approx 4$, a monovalence cation exchange mechanism can be further deduced.



This is in agreement with the speciation of zinc in seawater.

4. The goethite, hematite and amorphous iron oxide used in our experiments were prepared in our own laboratory and confirmed by electron microscope and exchange tests to be three different kinds of hydrous iron oxide. The order of first saturated ion exchange amount of zinc partitioning on these three is:

goethite $\geq$ amorphous iron oxide $>$ hematite

5. Benjamin and Leckie's isotherm of zinc partitioning on amorphous iron oxide can be represented by Freundlich's formula, while Takematsu's isotherm of zinc partitioning on hydrated iron oxide can be represented by Langmuir's formula. However, these results of theirs differ from ours because of (1) too narrow a range of concentration in their experiments; (2) too few of experimental data points; (3) lack of thoroughness in their treatment of experimental data. Consequently, the results they obtained cannot reflect completely the reality.

6. Results obtained here can well serve as a theoretical guidance in marine geochemistry of zinc.