

*На правах рукописи*



**КАЮГИН Аркадий Александрович**

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ,  
СОДЕРЖАЩИХ КАОЛИНИТ И ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ**

Специальность 02.00.04 — физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Тюмень – 2009

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» на кафедре органической и экологической химии.

Научный руководитель: доктор педагогических наук,  
кандидат химических наук, доцент  
**Паничев Сергей Александрович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Пимнева Людмила Анатольевна**

кандидат химических наук  
**Абдрахманов Эльдар Салимчанович**

Ведущая организация: Тюменский государственный  
нефтегазовый университет

Защита состоится «04» декабря 2009 года в 16 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета ДМ212.274.11 при ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, Тюмень, ул. Перекопская, 15, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан 03 ноября 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Ларина Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время разработка адекватных физико-химических моделей, описывающих поведение веществ-поллютантов в экосистемах, является одной из важнейших задач. Надежные оценки экологических рисков могут быть получены только на основе точного знания того, что происходит с веществами-загрязнителями в природной среде. Для получения содержательного ответа на этот вопрос требуется комплексный подход, включающий как экспериментальные исследования, так и моделирование сложных природных систем. Данный подход необходим, в первую очередь, для контроля таких опасных загрязнителей гидроэкосистем, как тяжёлые металлы, которые способны существовать в водоёмах в различных химических формах, отличающихся и по способности к миграции, и по токсическим свойствам.

Связывание металлов с природным органическим веществом, прежде всего с гуминовыми кислотами (ГК), а также с минеральными компонентами почв и донных осадков, в частности, с глинами, оказывает определяющее влияние на миграционную способность металлов и их токсичность. В настоящее время известно несколько моделей, описывающих связывание металлов, как с минеральными поверхностями, так и с органическими макромолекулами (модель поверхностного комплексообразования, модель NISSA-Donnan). Это «химические» модели, учитывающие как собственно химические, так и электростатические взаимодействия. Однако из-за сложности природных систем при описании распределения веществ между минералами и водной фазой широко используется и феноменологический подход (коэффициенты распределения, уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха). Однако применение существующих феноменологических моделей ограничено, прежде всего, тем, что параметры последних сильно зависят от рН системы. Кроме того, эти модели не учитывают неоднородность связывающих центров природного органического вещества. Поэтому разработка феноменологических моделей, учитывающих влияние рН и гетерогенности органического вещества, остаётся высоко актуальной научной задачей.

**Цель работы:** комплексное исследование физико-химических аспектов процессов связывания ионов тяжёлых металлов (на примере кадмия) в широком диапазоне концентраций и рН в системах, содержащих глинистые минералы и гуминовые вещества, а также разработка математической модели, адекватно описывающей эти процессы.

Поставленная цель определила конкретные задачи исследования:

- выделить образцы гуминовых кислот из донных отложений водоёмов; установить физико-химические характеристики гуминовых кислот и каолинитовой глины;
- установить физико-химические закономерности протекания процессов сорбции, осаждения и комплексообразования в системах, содержащих

ионы кадмия, каолинит и гуминовые кислоты (отдельно и в совместном присутствии) в широкой области рН и концентраций металла;

- методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) выявить наноразмерные особенности сорбционных процессов в системе «каолинит + ГК + ионы кадмия»;
- найти явный вид уравнений, описывающих связывание металла с гуминовыми кислотами и поверхностью каолина, а также сорбцию гуминовых кислот каолином, определить параметры разработанных моделей на основе обработки массива экспериментальных данных в широкой области рН и концентраций кадмия; оценить адекватность предложенных моделей.

**Научная новизна.** Предложен новый способ определения характеристик гуминовых веществ на основе расчёта спектральных абсорбционных отношений, в котором вместо абсорбций света при заданных длинах волн находят отношение тангенсов углов наклона линейных участков зависимостей поглощения от концентрации ГК. Это позволяет избавиться от ошибки, связанной с отклонением от закона Бугера-Ламберта-Бера при высоких концентрациях ГК. Кроме того, линейность зависимости логарифмов тангенсов углов наклона градуировочных графиков от логарифма длины волны даёт возможность вычислять все используемые в химии гуминовых кислот абсорбционные отношения на основе одного линейного уравнения, параметры которого можно считать характеристиками данного образца ГК.

Впервые получены диаграммы распределения кадмия между гуминовыми кислотами в осадке и растворе, установлены влияющие на него факторы.

Предложен способ получения диаграмм распределения гуминовых веществ в присутствии минеральной поверхности; установлено, что зависимость адсорбции ГК от рН носит экстремальный характер, обусловленный преобладанием осадкообразования в кислой области рН.

Впервые методом атомно-силовой микроскопии исследована структура адсорбционного слоя гуминовых кислот на поверхности каолинита. Прямым методом подтверждено существование нескольких пространственных форм адсорбированных молекул ГК.

Впервые предложена модель трёхмерной изотермы связывания в форме  $\Gamma = f(C, \text{pH})$ , где  $\Gamma$  – величина сорбции, а  $C$  – равновесная концентрация сорбата в растворе. Данная модель применена к описанию сорбции металлов на минеральной поверхности и, в сочетании с распределением Сипса для учёта гетерогенности связывающих центров, к описанию связывания металлов с гуминовыми кислотами. Показано, что данная модель адекватно описывает сорбцию гуминовых кислот каолинитом. На основе разработанной модели предложен новый способ вычисления диаграмм распределения металла в системе, содержащей глинистый минерал и гуминовые кислоты.

**Практическая значимость работы.** Результаты работы могут быть использованы в гидрохимических расчётах при оценке экологического рис-

ка загрязнения водоёмов кадмием. Предлагаемое в работе комбинирование экспериментальных исследований с моделированием и расчетами дает возможность получения количественной информации о разных формах тяжелых металлов в донных осадках, что представляет интерес для мониторинга поведения тяжелых металлов в природных средах. Разработанная автором схема и методика определения параметров модели может быть распространена и на системы с иными подобными компонентами.

Предложенная модель трёхмерной изотермы сорбции может применяться при описании любых процессов, в том числе и технологических, протекающих в гетерогенных системах и требующих расчётов величин сорбции в широком диапазоне рН и концентраций, в частности при оптимизации систем очистки воды.

**Достоверность результатов.** Проведенные исследования выполнены на поверенном оборудовании, количество параллельных измерений для каждого установленного значения составляло 2-4. Все экспериментальные результаты обработаны методами математической статистики; установленные аппроксимационные зависимости характеризуются коэффициентами корреляции не ниже 0,95-0,98.

**На защиту выносятся:**

1. Закономерности распределения кадмия между связанными и свободными формами в системах, содержащих каолин и гуминовые кислоты отдельно и при совместном присутствии.
2. Закономерности распределения гуминовых кислот между раствором, осадком и сорбированными на поверхности каолинита формами, а также наноструктура адсорбционного слоя.
3. Способ построения трёхмерных изотерм сорбции в форме  $\Gamma = f(C, \text{pH})$ .
4. Способ вычисления концентраций связанных и свободных форм металла в системе, содержащей минеральный сорбент и гуминовые кислоты, на основе данных о бинарных системах «металл + минерал» и «металл + ГК».

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на Международной научно-практической конференции «Биогеохимия элементов и соединений токсикантов в субстратной и пищевой цепях агро- и аквальных систем» (Тюмень, 2007), научном семинаре «Синтез и свойства химических соединений» (Тюмень, 2007), XXI Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Саратов, 2008), Международной конференции молодых учёных в области наук об окружающей среде «Young Environmental Scientists (YES) Meeting» (Ландау, Германия, 2009).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта ТюмГУ для развития и активизации научно-исследовательской и экспедиционной деятельности аспирантов.

**Публикации.** По материалам работы опубликовано 13 печатных работ, из них 5 статей в рецензируемых периодических изданиях, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

**Структура и объём работы.** Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, трёх глав с результатами и обсуждением, заключения, списка цитируемой литературы из 167 источников. Работа представлена на 151 страницах печатного текста, содержит 63 рисунка и 15 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** освещены актуальность работы и сформулированы цели и задачи исследования.

**В первой главе** изложен обзор литературы, касающейся сорбционных свойств каолинита и гуминовых кислот, проанализированы факторы, влияющие на сорбционное поведение металлов в системах, содержащих глину и гуминовые вещества отдельно и при совместном присутствии; приведён обзор существующих феноменологических и химических моделей сорбционных процессов.

**Во второй главе** описан способ выделения гуминовых кислот из образцов донных отложений, дано описание экспериментальных методик, использованных для характеристики гуминовых кислот и каолинита.

Рабочий раствор ГК готовили растворением навески сухого препарата в 20 мл 0,1М раствора гидроксида натрия в ультразвуковой ванне и доведением объёма раствора до 1 л раствором фонового электролита (0,1М  $\text{NaN}_3\text{O}_3$ ).

Исследовали зависимость распределения кадмия между сосуществующими в системе формами в зависимости от pH системы. Готовили системы, содержащие каолин, гуминовые кислоты и ионы кадмия в различных сочетаниях в области pH 3÷10. Исследование проводили в режиме изотерм при постоянных pH и в режиме зависимости сорбции от pH при постоянных начальных концентрациях металла. Значение pH регулировали добавлением 0,1М  $\text{HNO}_3$ . Растворы встряхивали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего центрифугировали в течение 30 мин при 3000 об/мин.

Разделение гуматных комплексов кадмия и свободных форм металла проводили на колонке с катионитом. Преимущества данной методики разделения в сочетании с атомно-абсорбционным анализом заключаются в экспрессности и низком пределе обнаружения. Мешающим фактором является адсорбция ГК и гуматов на катионите. Поэтому была изучена сорбция гуминовых кислот на катионитах Lewatit S 1468 (Германия), КБ-4 и КУ-2-8 (Россия) в Na-форме. Было установлено, что смола КУ-2-8 практически не связывает ГК. Высоту слоя катионита подбирали так, чтобы после пропускания через него 10 мл раствора с  $C(\text{Cd}^{2+}) = 50$  мкмоль/л происходило полное удаление кадмия, а сорбция ГК отсутствовала. Достаточной оказалась высота

слоя 30 см. В условиях эксперимента доля сорбирующихся на колонке гуматных составляющих не превышала 3 %. Концентрацию кадмия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени на приборе Shimadzu AA-6300 (Германия). Концентрацию гуминовых кислот в растворе после наступления равновесия определяли фотометрическим методом. Во всех точках измеряли равновесные значения рН.

Также изучали сорбцию гуминовых кислот каолинитом при разных рН и начальных концентрациях ГК.

**Третья глава** посвящена характеристикам используемых в работе препаратов ГК и каолина. В сорбционных экспериментах использовали препарат ГК, выделенный методом щелочной экстракции из образца озёрного донного отложения (Ямало-Ненецкий АО). Зольность препарата составляла 6,3 %, карбоксильная кислотность (кальций-ацетатный метод) составила 1,86 ммоль/г, общая кислотность (баритовый метод) – 2,47 ммоль/г (в расчёте на беззольную навеску). Элементный состав был определён на анализаторе CNHS-O, модель EA-1108 (Carlo Erba Instruments, Италия) и в пересчёте на беззольную навеску составил: углерод – 50,5±4,6%, водород – 7,1±0,8%, азот – 1,9±0,2%, кислород – 38,8±4,8%, сера – 1,7±0,1%. Атомные отношения O/C и H/C соответственно равны 0,57 и 1,69. Сравнение этих значений с литературными данными показывает среднюю полярность молекул ГК (величина O/C) и высокую степень насыщенности (величина H/C). Средневесовая молекулярная масса, оцененная методом гель-хроматографии, составила 46,5 кДа. Средняя величина радиуса инерции молекул равна 8,7 нм.

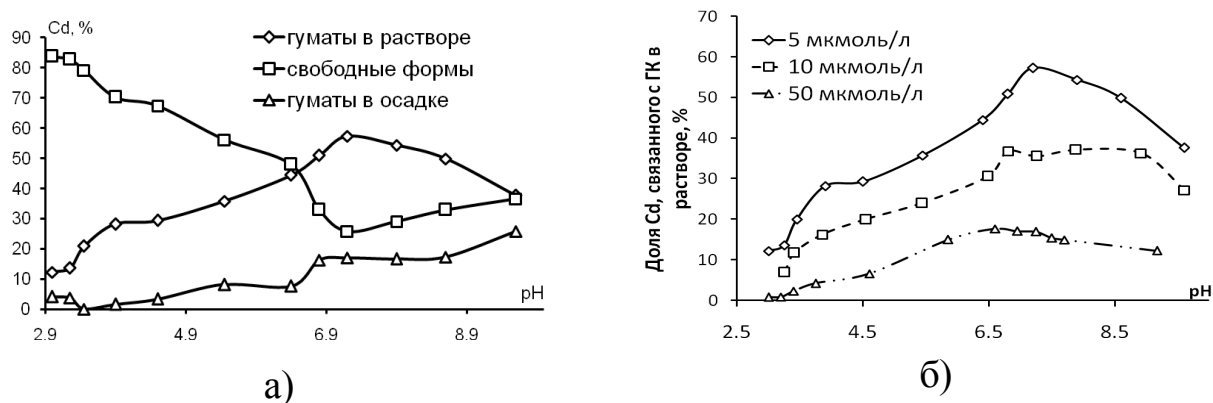
Получены УФ и ИК спектры препарата, которые согласуются с литературными данными. Массовый коэффициент экстинкции при длине волны 280 нм составил 17,6 л·г<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Показано, что длина волны 300 нм является предпочтительной для фотометрического определения концентрации ГК, так как при этой длине волны наблюдается достаточно высокий коэффициент экстинкции и минимальная зависимость абсорбции света от рН.

В эксперименте использовали каолин марки КЕ-2 с площадью удельной поверхности (по адсорбции метиленовой сини) 15,4 м<sup>2</sup>/г. Каолин имел следующий гранулометрический состав: 10-50 мкм – 93,60 %; 5-10 мкм – 2,04 %; 1-5 мкм – 2,54 %; < 1 мкм – 1,82 %. Содержание органического вещества (определено по методу Тюрина) не превышало 0,04 %. Была получена дифрактограмма образца, согласно которой 98 % образца составляет минерал каолинит и 2 % гидрослюда. Индекс кристалличности по Хинкли равен 1,32, что соответствует высокой степени кристалличности, что подтверждено и методом атомно-силовой микроскопии. рН нулевого заряда поверхности каолинита составил 3,3.

**В четвёртой главе** представлены результаты сорбционных экспериментов в системах, содержащих каолин, гуминовые кислоты и ионы кадмия в различных сочетаниях.

Закономерности сорбции металлов, в том числе и кадмия, природным каолинитом достаточно хорошо описаны в литературе, накоплен значительный фактический материал. В кислой области адсорбция кадмия протекает за счет ионного обмена, что связано с замещением натрия на кадмий (реакция обмена  $\text{Na}^+/\text{Cd}^{2+}$  не зависит от pH). В близонейтральной области начинается химическая сорбция на оксидоподобной части поверхности (хорошо заметно при малых концентрациях металла). Химическую сорбцию в данном случае легко отличить по сильной зависимости от pH.

В настоящей работе связывание кадмия было исследовано в системах, содержащих 250 мг/л ГК, в диапазоне pH от 3 до 10 при общих концентрациях кадмия 5, 10, 50 мкмоль/л. Пример диаграммы распределения кадмия в исследуемых системах представлен на рис. 1а. На рис. 1б представлены ветви диаграмм распределения, соответствующие изменению концентрации гуматов кадмия в растворе. На всех графиках отчетливо видны две ступени. Первая из них (pH = 3,5-4), судя по всему, отражает депротонирование карбоксильных групп, связывающих ионы кадмия. Кроме того, в этой области значительно возрастает растворимость ГК, что приводит к увеличению концентрации потенциальных лигандов в растворе. При pH = 4-5 наблюдается незначительный рост связывания, так как в этой области основная часть карбоксильных групп депротонирована, а фенольные группы остаются недиссоциированными. При pH = 5-7,5 происходит постепенное депротонирование фенольных групп, что приводит к возрастанию комплексующей способности гуматов. Дальнейшее снижение концентрации кадмий-гуминовых комплексов обусловлено возрастанием степени гидролиза кадмиевых ионов и выпадением продуктов гидролиза в осадок.



**Рис. 1.** Диаграмма распределения кадмия при  $C(\text{Cd}) = 5$  мкмоль/л в присутствии ГК (а); зависимость связывающей способности ГК в растворе от pH при разных общих концентрациях кадмия (б).

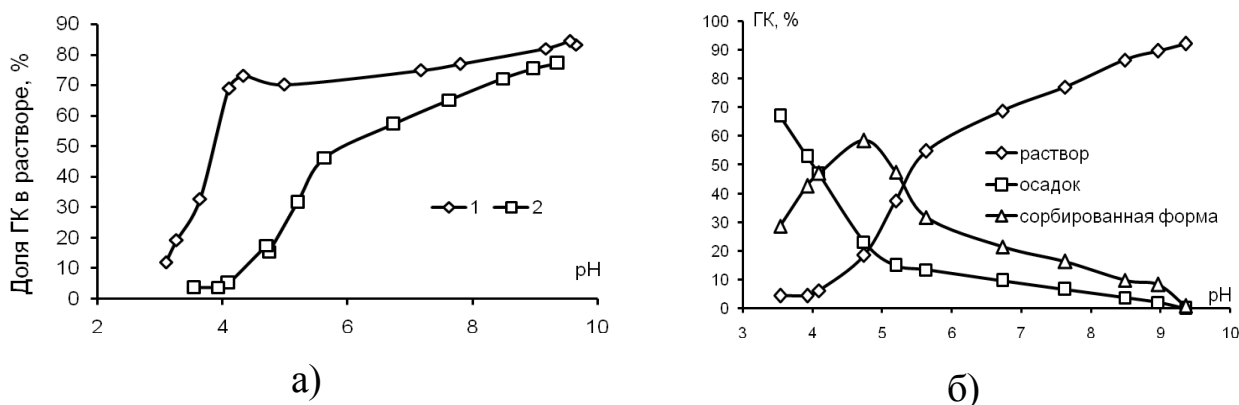
Далее было изучено сродство кадмия к гуминовым кислотам в фазе раствора и в фазе осадка. Для этого количество кадмия, связанного с ГК в растворе и в осадке, а также их сумму, относили к количеству гуминовой кислоты соответственно в растворе, в осадке и суммарно в системе. Показано, что при  $C(\text{Cd}) = 5$  мкмоль/л осадок обеднён кадмием, при  $C(\text{Cd}) = 10$  мкмоль/л происходит равномерное распределение между осадком и ГК в



растворе, а при  $C(\text{Cd}) = 50$  мкмоль/л осадок обогащён кадмием. Такое распределение связано с тем, что при высоких концентрациях кадмия в осадок преимущественно выпадают нерастворимые гуматы кадмия.

Для изучения сорбции кадмия гуминовыми кислотами в режиме изотерм готовили ряд растворов, содержащих ГК (250 мг/л) и  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  ( $1 \div 50$  мкмоль/л) при  $\text{pH} = 3,5; 6,5; 7,5$ . Рассчитывали связывание кадмия в фазе раствора, осадка и суммарно в системе. Зависимость связывания кадмия в осадке и растворе от концентрации имеет разный вид. В фазе раствора она описывается изотермой Ленгмюра, причем в области исследуемых концентраций наблюдается насыщение. Кадмий, связанный в осадок, во всех случаях характеризуется S-образной изотермой. На изотермах сорбции можно выделить три участка: при малых концентрациях связывание идет преимущественно в растворе, в области концентраций около 1 мг/л связывание в растворе идет одновременно со связыванием в осадке, а при повышении концентрации увеличивается сорбционная емкость осадка. С увеличением  $\text{pH}$  количество связанного кадмия в осадке при данной равновесной концентрации возрастает. Таким образом, можно заключить, что связывание кадмия с гуминовой кислотой увеличивается с ростом  $\text{pH}$ . Связанный кадмий может существовать в форме растворимых и нерастворимых гуматов. Соотношение этих форм зависит от  $\text{pH}$  и концентрации металла: доля нерастворимых гуматов увеличивается с ростом концентрации металла и с понижением  $\text{pH}$ . Связывание металла происходит в две ступени: в кислой области в процессе участвуют только карбоксильные группы, а при  $\text{pH} > 7$  — и карбоксильные, и фенольные группы.

Было исследовано распределение гуминовой кислоты между раствором и каолинитом. Прежде всего, была установлена зависимость между долей ГК в растворе и  $\text{pH}$  при начальной концентрации ГК 250 мг/л.

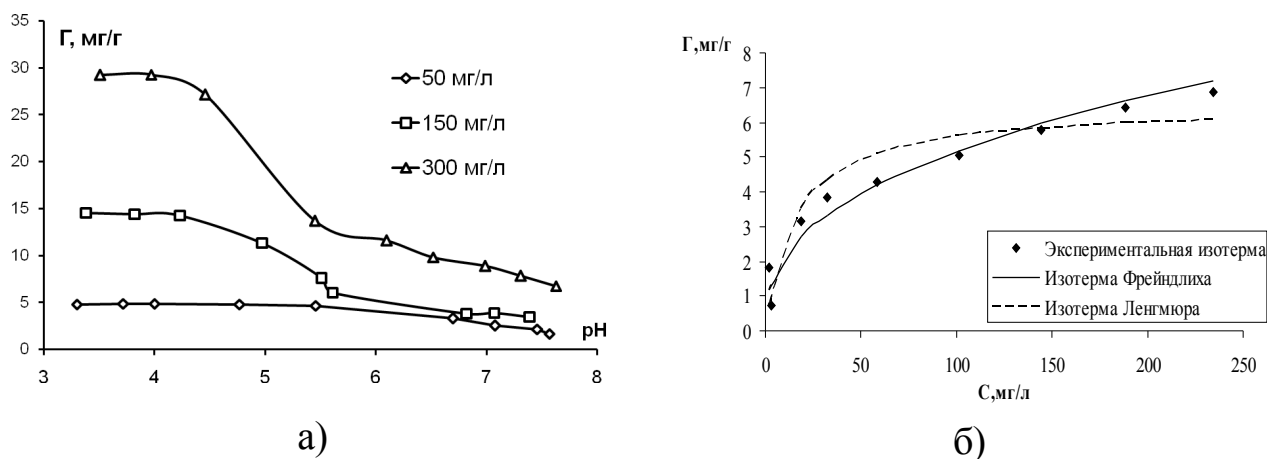


**Рис. 2.** Доля ГК в растворе в отсутствие (ветвь 1) и в присутствии (ветвь 2) каолина (а); диаграмма распределения ГК в присутствии каолина (б).

Из графика (рис. 2а, ветвь 1) видно, что при понижении  $\text{pH}$  до 4 происходит плавное уменьшение растворимости ГК, а при  $\text{pH} = 4$  наблюдается резкое снижение растворимости. При  $\text{pH} < 2,5$  в растворе остаётся лишь небольшое количество гуминовых веществ, вероятно, представляющих собой не полностью отделённые фульвокислоты.

Так как со снижением рН уменьшается растворимость и увеличивается адсорбция гуминовых веществ, то возникает вопрос – какая часть их выпадает в осадок, а какая сорбируется на поверхности? Для ответа на этот вопрос в настоящей работе была предпринята попытка расчёта диаграмм распределения. В качестве исходного предположения мы принимали, что разница между концентрацией насыщенного раствора ГК и равновесной концентрацией в присутствии каолина при данном значении рН обусловлена только адсорбцией. Исходя из этого, была построена диаграмма распределения ГК в системе (рис. 2б). При значениях рН ~ 4,7 отчетливо виден пик, который соответствует максимуму адсорбции. Дальнейшее снижение рН приводит к снижению адсорбции, так как практически все гуминовые кислоты выпадают в осадок.

Исследовали влияние начальной концентрации ГК на характер зависимости адсорбции ГК от рН (рис. 3а). Установлено, что зависимость сорбции от рН носит S-образный характер, при этом точка перегиба кривой с ростом концентрации ГК сдвигается в сторону более низких рН. Таким образом, при увеличении концентрации ГК достижение максимально возможной при данной начальной концентрации сорбции происходит при более низких рН.



**Рис. 3.** Зависимость сорбции гуминовых кислот от рН при разных начальных концентрациях (а); изотермы адсорбции ГК при рН=6,7 (б).

Далее исследовали зависимость сорбции гуминовых кислот от концентрации при постоянном рН (3,3; 6,7; 9,6). Пример изотермы представлен на рис. 3б. По виду изотерм можно предположить, что с изменением рН меняется механизм сорбции ГК. В кислой области в результате протонирования поверхности каолинита, на ней появляется конечное число адсорбционных центров, что приводит к ленгмюровскому виду изотермы. В щелочной области сорбция ГК происходит, прежде всего, за счёт дисперсионного взаимодействия, которое характеризуется линейной изотермой. Нейтральная область характеризуется переходом от изотермы ленгмюровского типа к линейной изотерме; данная область адекватно описывается уравнением Фрейндлиха.

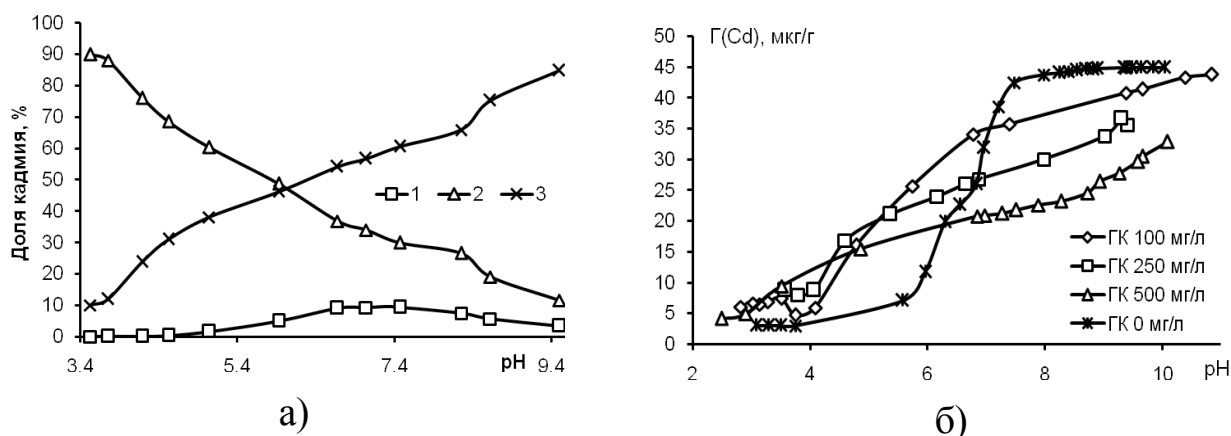
Было изучено влияние присутствия ионов кадмия на растворимость и сорбируемость гуминовых кислот. Установлено, что до  $pH \sim 4$  растворимость ГК в присутствии ионов кадмия выше, чем в его отсутствие. При  $pH > 4$  в системах, содержащих кадмий, происходит некоторое уменьшение растворимости ГК. Адсорбция ГК на каолине в присутствии кадмия, наоборот, снижается при  $pH < 4$  и незначительно повышается при больших  $pH$ . Данный факт можно объяснить тем, что в кислой области образуются комплексы кадмия только с карбоксильными группами ГК, а при более высоких значениях  $pH$  могут образовываться фенолятные комплексы. Концентрация кадмия почти не влияет на растворимость и сорбируемость гуминовых кислот.

Была исследована адсорбция ГК и связывание кадмия в тройной системе «ГК-каолин-кадмий», содержащей 250 мг/л ГК, 25 г/л каолина в диапазоне  $pH$  от 3 до 10 при начальной концентрации кадмия 5, 10 и 50 мкмоль/л.

С ростом  $pH$  уменьшается концентрация свободного кадмия, в тоже время возрастает концентрация кадмия, связанного с каолином и ГК. При этом на зависимости концентрации гуматов кадмия в растворе от  $pH$  наблюдается максимум в области  $pH = 6-8$  (рис. 4а), так как дальнейшее повышение  $pH$  приводит к гидролизу ионов кадмия. За исключением сильнокислой области, кадмий преимущественно оказывается в форме осадка, который включает в себя кадмий, адсорбированный каолином; гуматы кадмия, сорбированные из раствора; кадмий, связанный ГК, предварительно адсорбированными поверхностью каолина; а также нерастворимые гуматы кадмия. Однако экспериментально эти формы разделить не удается.

Далее была исследовано связывание кадмия с твёрдой фазой при различных концентрациях ГК. Исследуемые системы содержали 10 мкмоль/л кадмия, 25 г/л каолинита и гуминовые кислоты с концентрациями 0, 100, 250, 500 мг/л в интервале  $pH$  от 3 до 10 (рис. 4б).

При  $pH < 3$  присутствие ГК не оказывает влияния на адсорбцию кадмия, так как в этой области молекулы ГК полностью протонированы, и находятся в нерастворимой форме, поэтому не могут связывать кадмий. При  $pH = 3,5-4$  наблюдается минимум, который объясняется тем, что происходит депротонирование карбоксильных групп ГК, то есть ГК из осажённой формы переходит в раствор, где образует растворимые гуматы кадмия. При повышении  $pH$  до 5 происходит заметное увеличение адсорбции кадмия на каолине в присутствии ГК, при этом с повышением концентрации ГК адсорбция возрастает. Это связано с увеличением числа активных центров на поверхности за счёт адсорбированной ГК. При дальнейшем повышении  $pH$  увеличение количества ГК оказывает противоположное действие. Это происходит по той причине, что при  $pH > 5$  основная часть ГК находится в растворе, и увеличение концентрации ГК приводит к росту количества гуматов кадмия в растворе, следовательно, снижению адсорбции кадмия на поверхности.

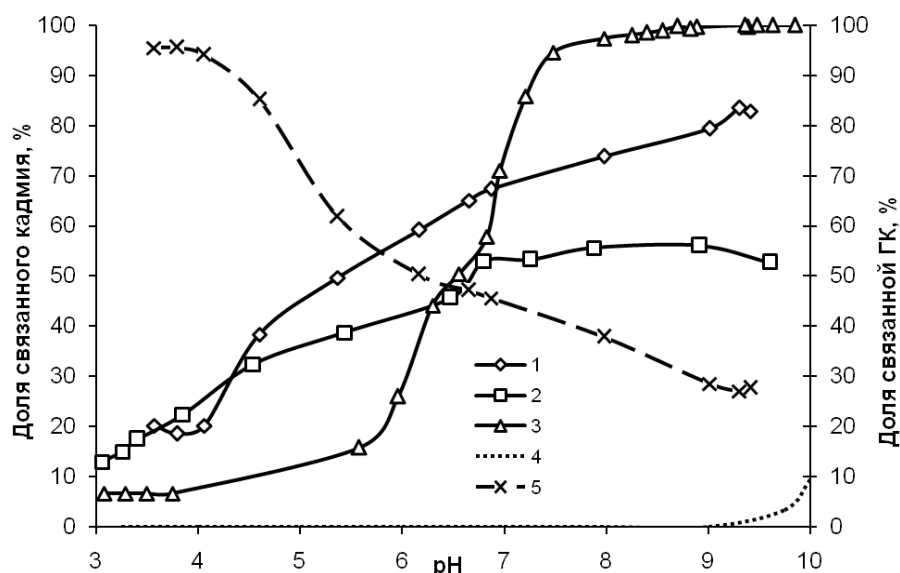


**Рис. 4.** Диаграмма распределения кадмия в присутствии ГК и каолина при исходной  $C(\text{Cd}) = 50$  мкмоль/л (а), где цифрами обозначены: растворимые гуматы кадмия (1), несвязанный кадмий (2), нерастворимые гуматы и кадмий, связанный с каолином (3); связывание кадмия с твёрдой фазой в присутствии 25 г/л каолинита при различных концентрациях ГК (б).

При сравнении адсорбции кадмия на каолине в присутствии и в отсутствие ГК видно, что в кислой и нейтральной областях, когда депротонирована лишь малая доля поверхностных  $-\text{OH}$  групп каолина, гуминовые кислоты увеличивают сорбцию металла за счёт создания на поверхности новых активных центров. При дальнейшем повышении pH значительно возрастает адсорбция на чистом каолине, и присутствие ГК будет препятствовать ей, как за счёт образования слабо сорбируемых комплексов в растворе, так и за счёт блокирования адсорбционных центров на поверхности.

Сравнение связывания кадмия в двойных и тройной системе проводилось при  $C(\text{Cd}) = 10$  мкмоль/л и  $C(\text{ГК}) = 250$  мг/л. Учитывалась доля металла, связанного с гуминовыми кислотами в растворе, в осадке и на поверхности каолина. Полученные зависимости доли связанного кадмия от pH для различных систем показаны на рис. 5 (левая ось).

В кислой и нейтральной области pH преобладает связывание кадмия с гуминовыми кислотами, так как в этой области поверхность каолина содержит незначительное количество депротонированных гидроксильных групп. При  $\text{pH} > 7$  наблюдается насыщение комплексообразующих центров ГК и увеличение адсорбции кадмия каолином. На кривой, отвечающей изменению связывания кадмия в тройной системе, можно выделить несколько участков. Так, при  $\text{pH} = 3,5-4,6$  связывание кадмия в системе, содержащей каолин и ГК, снижено, по сравнению с системой без каолина, за счёт того, что практически все гуминовые кислоты будут находиться на поверхности каолина (это видно на кривой 4), и, следовательно, часть функциональных групп ГК будет недоступна для кадмия.



**Рис. 5.** Сравнительная характеристика связывания кадмия в двойных и тройной системах. 1) связывание кадмия в присутствии каолина и ГК, 2) связывание кадмия в присутствии ГК, 3) связывание кадмия в присутствии каолина, 4) доля продуктов гидролиза ионов кадмия в системе в отсутствие ГК и каолина, 5) связывание ГК в присутствии каолина и кадмия (по правой оси).

При  $\text{pH} > 4,6$  понижается адсорбция ГК каолином, и доля кадмия, связанного в тройной системе, представляет собой суммарное связывание кадмия в двойных системах. Такая закономерность наблюдается вплоть до  $\text{pH} = 5,8$ . Далее снова начинается отклонение от аддитивности. Этот факт можно объяснить тем, что гуминовые кислоты будут блокировать адсорбционные центры на поверхности каолина, вносящего наибольший вклад в сорбцию кадмия в данной области  $\text{pH}$ . Образование осадка продуктов гидролиза ионов кадмия будет влиять на концентрацию свободного кадмия в системе только при  $\text{pH} > 9$  (кривая 5). Можно заключить, что описание системы, содержащей кадмий, гуминовые кислоты и каолин, как суммы индивидуальных двойных систем адекватно только в узкой ( $5,2 \pm 0,6$ ) области  $\text{pH}$ , и в общем случае требуется учёт взаимного влияния глинистых и гуминовых веществ на связывание металлов в системе.

**В пятой главе** приведены результаты исследования структуры адсорбированного слоя гуминовых кислот на поверхности каолинита методом атомно-силовой микроскопии.

Для этого готовили ряд образцов каолино-гуминовых композиций при различных  $\text{pH}$ , концентрациях ГК и ионов кадмия. 0,5 г каолина помещали в пробирку для центрифугирования, прибавляли растворы ГК, нитрата кадмия и азотной кислоты в нужной пропорции и доводили объём до 10 мл 0,1М раствором  $\text{NaNO}_3$ . Пробирки встряхивали в течение 24 часов, после чего осадок отделяли центрифугированием. Определяли равновесные значения  $\text{pH}$ , концентрации ГК и кадмия. Осадки диспергировали в 0,1М  $\text{NaNO}_3$  с  $\text{pH}$ ,

близким к равновесному значению для данного образца, во избежание десорбции. Аналогично готовили суспензию исходного каолина.

В табл. 1 представлена характеристика каолино-гуминовых композиций, использованных в исследовании.

По одной капле полученных суспензий наносили на свежееотслоенные пластинки слюды, которые после этого помещались на 3 минуты в муфельную печь, нагретую до 360°C. Частицы, слабо связанные с поверхностью слюды, сдувались струей азота.

Исследование образцов проводили с помощью атомно-силового зондового микроскопа «Интегра Аура» (фирма NT-MDT, Россия) полуконтактным методом.

Таблица 1.

Характеристика каолино-гуминовых композиций

№ образца	C(ГК), мг/л	C(Cd), мкмоль/л	pH равновес.	Г(ГК), мг/г	Г(ГК), мг/м <sup>2</sup>
1	250	0	2,56	9,32	0,61
2	250	0	7,01	4,21	0,27
3	250	0	9,42	3,34	0,22
4	250	1	6,79	4,55	0,29
5	250	100	6,51	5,22	0,34
6	100	0	6,69	2,21	0,14
7	500	0	7,50	13,27	0,86

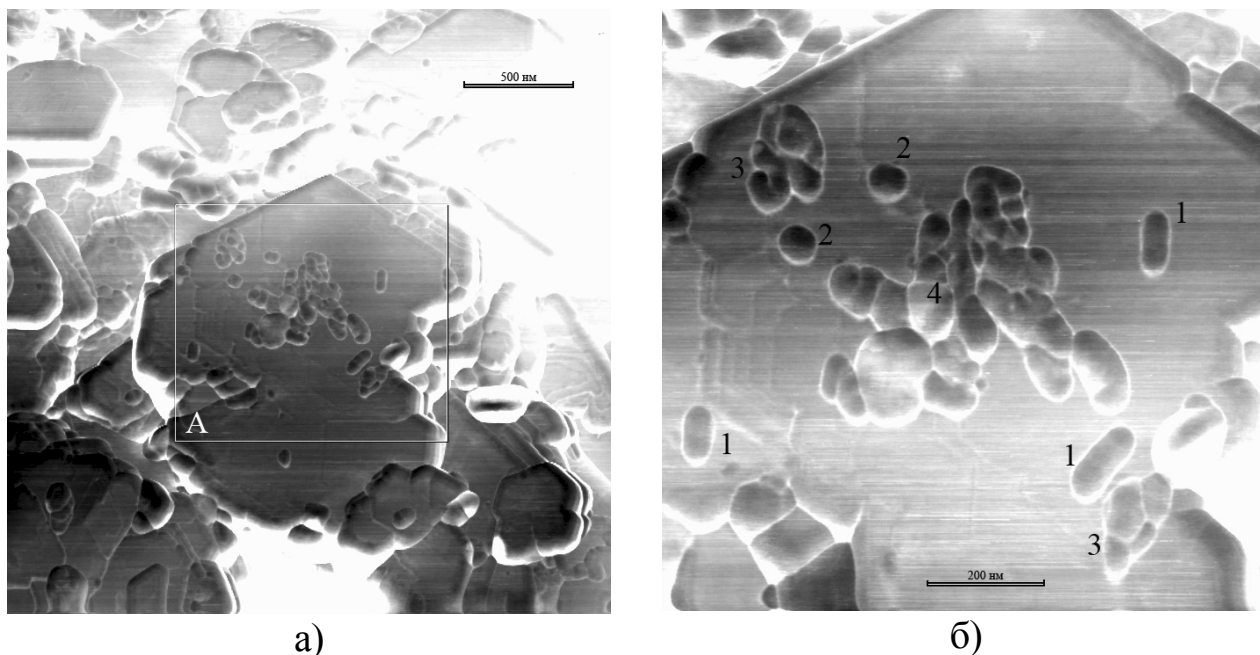
Образцы крепили с помощью двустороннего скотча на поликоровую пластинку и выдерживали при комнатной температуре в закрытом сосуде в течение 1–2 часов до прекращения дрейфа клейкого слоя скотча. Сканирование образцов проводилось в областях от 14×14 мкм до 0,6×0,6 мкм с разрешением 512 точек на сторону. При сканировании снимали рельеф образца, распределение амплитуды и фазы колебаний зонда по области сканирования. Амплитуда колебаний зонда (по току) в свободном состоянии составляла 25–27 нА, сканирование проводили при вдвое меньшей амплитуде. Латеральное разрешение сканирования микроскопа составляет не менее 1 нм, разрешение по высоте – не менее 0,5 нм.

Было обнаружено, что, заполнение поверхности каолинита гуминовыми кислотами происходит неравномерно: наблюдаются участки с высоким, средним и низким уровнем заполнения, а также свободные участки. Размеры молекул ГК лежат в интервале от 10 до 150 нм, наибольшее число молекул имеет размеры от 25 до 50 нм. Эти данные согласуются с величинами радиуса инерции, определенными из данных гель-хроматографии.

На рис. 6 представлены сканы образца номер 2 в режиме фазового изображения. Картина фазового сдвига определяется распределением силового взаимодействия по поверхности, в большей степени силами адгезии и Ван-дер-Ваальсовыми силами. Вследствие этого фазовое изображение мо-

жет быть использовано для областей с различными свойствами, в частности минеральной поверхности и молекул ГК.

На рис. 6б хорошо видны различия в формах молекул. Одновременно присутствуют одиночные цилиндрические и сферические молекулы, а также средние и крупные агрегаты молекул различной формы. Диаметр сферических молекул составляет около 65 нм, диаметр цилиндрических молекул – 40÷50 нм, а длина – 80÷150 нм. Высота над поверхностью каолинита в обоих случаях составляет 7÷10 нм.

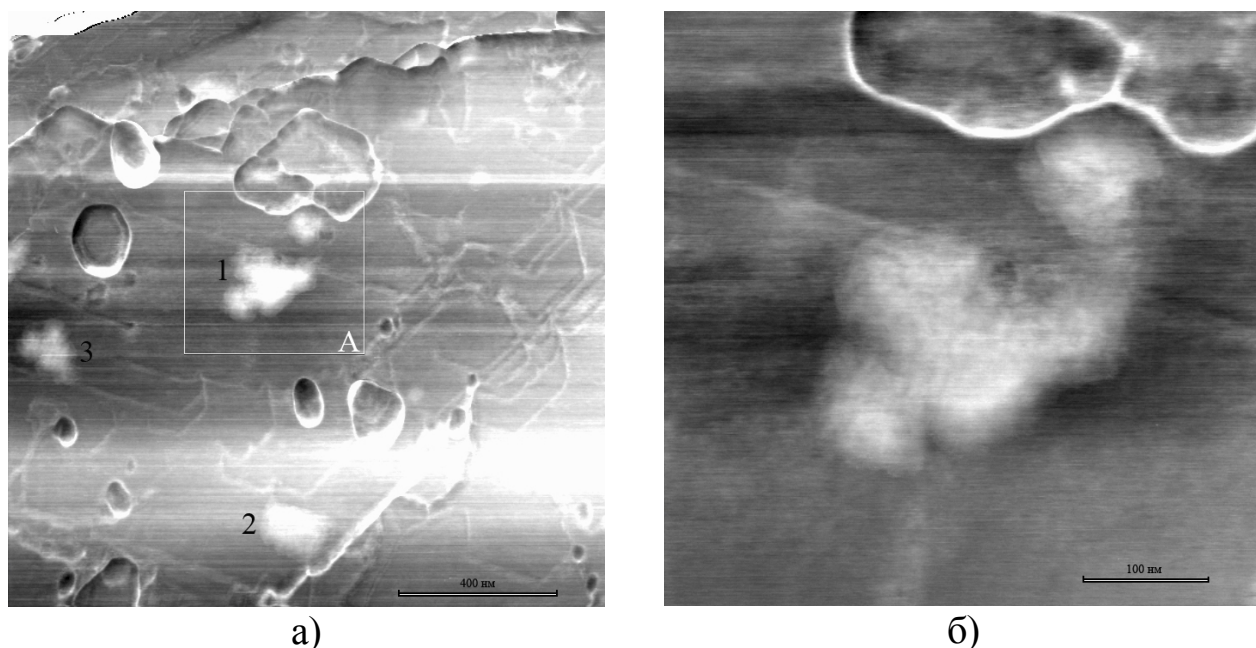


**Рис. 6.** Формы адсорбированных молекул ГК. а) поле сканирования 2,8×2,8 мкм; б) поле сканирования 1×1 мкм (квадрат А). 1 – цилиндрические молекулы, 2 – сферические молекулы, 3 – агрегаты из нескольких молекул, 4 – агрегаты из большого числа молекул.

На рис. 7. представлены сканы поверхности образца номер 2 в режиме фазового изображения. Хорошо заметные светлые пятна (обозначены цифрами 1, 2 и 3 на рис. 7а), не являются артефактами съёмки и были получены в нескольких повторениях. Перепад рельефа в области пятен не превышает долей нанометра, тогда как на фазовом изображении наблюдается высококонтрастная картина. Данный факт можно объяснить тем, что на этих участках молекулы гуминовой кислоты растягиваются по поверхности, образуя тонкий слой. Уплотненная молекула располагается практически целиком на базальной поверхности каолинита, пересекая разлом слоёв кристалла (наклонная линия на рис. 7б). Уплотнение молекулы может произойти, например, за счёт образования мостиков между несколькими функциональными группами ГК и поверхности. Для образца 5, приготовленного при высокой концентрации кадмия, число таких светлых пятен на поверхности каолинита максимально. Вероятно, это связано с образованием кадмиевых мостиков между функциональными группами ГК и поверхности.



Значимых различий в структуре адсорбционного слоя при изменении рН и концентрации ГК не наблюдалось. Различалась только относительная доля областей с высоким и низким заполнением поверхности. Для образцов 1 и 7 наблюдалось максимальное покрытие.



**Рис. 7.** Уплотненные молекулы гуминовой кислоты. а) поле сканирования  $1,5 \times 1,5$  мкм; б) поле сканирования  $485 \times 485$  нм (квадрат А).

**Шестая глава** посвящена построению математической модели, описывающей связывание ионов кадмия с каолинитом и гуминовыми кислотами отдельно и при совместном присутствии.

На основе ряда уравнений изотерм адсорбции, используемых в литературе, нами было получено обобщённое уравнение феноменологической изотермы адсорбции:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot K \cdot C^{\beta} / (C_H^{\chi} + K \cdot C^{\beta}). \quad (1)$$

Здесь  $\Gamma$  и  $\Gamma_{\infty}$  – равновесная и предельная адсорбция соответственно,  $K$  – кажущаяся константа адсорбции,  $C$  и  $C_H$  – равновесные концентрации адсорбата и ионов водорода соответственно,  $\beta$  – показатель дентатности (кажущееся число молей адсорбата, занимающее один моль адсорбционных центров на поверхности),  $\chi$  – кажущееся число молей протонов, выделившихся при сорбции  $\beta$  молей адсорбата.

Схема сорбционной реакции в общем случае запишется так:



где  $M$  – адсорбат, а  $S$  – адсорбционный центр на поверхности.

Из уравнения (1) можно получить уравнения основных используемых на практике изотерм адсорбции.

В случае гуминовых кислот, характеризующихся высокой степенью гетерогенности, уравнение (1) необходимо записать в интегральной форме:



$$\Gamma_{Me,HA} = \Gamma_{\infty,Me,HA} \left( \alpha \int \frac{q_1(K_1) \cdot C^{\beta_1}}{C_H^{\chi_1} + q_1(K_1) \cdot C^{\beta_1}} dK_1 + (1-\alpha) \int \frac{q_2(K_2) \cdot C^{\beta_2}}{C_H^{\chi_2} + q_2(K_2) \cdot C^{\beta_2}} dK_2 \right), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – доля карбоксильных, а  $(1 - \alpha)$  – доля фенольных функциональных групп в общей кислотности гуминовых кислот;  $q_i(K_i)$  – функция распределения констант сродства функциональных групп (индекс 1 соответствует карбоксильным, а 2 – фенольным группам).

Если принять, что распределение констант сродства описывается распределением Сипса, и выразить константы через их отрицательные логарифмы, то уравнение (3) можно переписать так:

$$\Gamma_{Cd,HA} = \Gamma_{\infty,Cd,HA} \left( \alpha \frac{(10^{-p\bar{K}_1} \cdot C^{\beta_1})^{p_1}}{10^{-pH \cdot \chi_1} + (10^{-p\bar{K}_1} \cdot C^{\beta_1})^{p_1}} + (1-\alpha) \frac{(10^{-p\bar{K}_2} \cdot C^{\beta_2})^{p_2}}{10^{-pH \cdot \chi_2} + (10^{-p\bar{K}_2} \cdot C^{\beta_2})^{p_2}} \right), \quad (4)$$

где  $\bar{K}_i$  и  $p_i$  – соответственно среднее значение констант и ширина распределения. Величину  $\Gamma$  в этом случае удобнее выражать в единицах мкмоль/г.

Методом Левенберга-Марквардта, инкорпорированного в систему компьютерной алгебры *Mathematica 5.0*, вычисляли параметры уравнения (5), описывающего связывание кадмия с каолинитом. Общее число точек 91.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot 10^{-pK} \cdot C^{\beta} / (10^{-pH \cdot \chi} + 10^{-pK} \cdot C^{\beta}). \quad (5)$$

Поверхностная концентрация адсорбционных центров была принята равной 2,35 центров/нм<sup>2</sup> (по литературным данным), что составляет 3,90 мкмоль/м<sup>2</sup>. Вычисленные параметры модели представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Параметры модели системы «каолинит + кадмий»

$\Gamma_{\infty}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$pK$	$\beta$	$\chi$
3,9*	5,74±0,96	0,87±0,17	0,36±0,08

\*На основе независимой оценки.

На рис. 8а представлена трёхмерная изотерма сорбции кадмия каолинитом. Видно, что в сильноокислой области сорбция практически не протекает, что обусловлено полным протонированием адсорбционных центров на поверхности. Зависимость адсорбции от рН носит S-образный характер. Параметр  $\beta$  близок к единице, что приводит к ленгмюровскому типу изотерм. При этом условная (зависимая от рН) константа сорбции

закономерно возрастает с ростом pH (это видно из увеличения крутизны начального участка разреза СОГ). Параметр  $\chi$  характеризует стехиометрию обмена протонов. Так, при адсорбции 0,87 моль кадмия выделяется 0,36 моль протонов или 0,41 моль/моль.

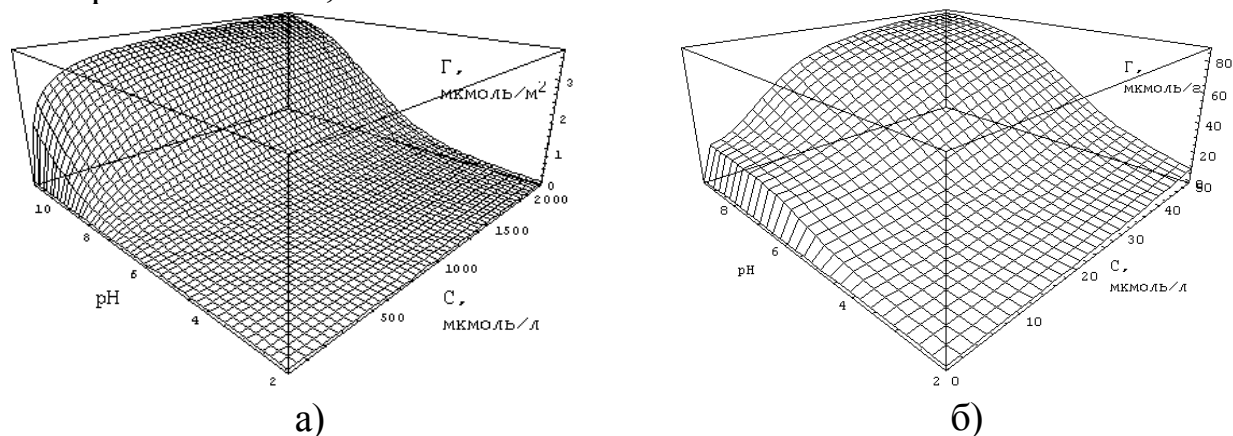


Рис. 8. 3D-изотермы связывания кадмия каолинитом (а) и ГК (б).

Таблица 3.

Параметры модели системы «ГК – кадмий»

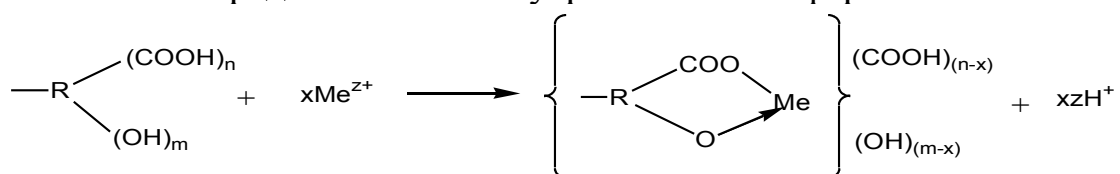
$A$	0,75*	$\Gamma_{\infty}$ , мкмоль/г	88,9±8,6
$p\bar{K}_1$	4,60±0,12	$p\bar{K}_2$	7,50±0,08
$\beta_1$	2,0±0,3	$\beta_2$	1**
$\chi_1$	0,30±0,15	$\chi_2$	0,61±0,16
$p_1$	1,2±0,5	$p_2$	0,47±0,37

\* Отношение карбоксильной кислотности к общей

\*\* Статистически незначимая величина

Для вычисления параметров модели системы «ГК-кадмий» (уравнение б) использовали 69 экспериментальных точек. Параметр  $\alpha$  определяли независимо как отношение карбоксильной и общей кислотности. Начальные значения подбирались экспериментально так, чтобы достичь сходимости решения. Параметры представлены в табл. 3. Полученная 3D-изотерма представлена на рис. 8б.

Константа связывания кадмия с карбоксильными группами оказывается выше константы связывания с фенольными группами; это подтверждается тем, что связывание металла с карбоксильными группами начинается при более низких pH. Величина  $\beta_1$  свидетельствует о том, что одна карбоксильная группа способна связывать два иона металла. Данный факт можно объяснить на основе представления о внутри- и внешнесферных комплексах.



В таких комплексах в ионном обмене участвуют только катионы внешней сферы, а часть карбоксильных групп прочно блокирована катиона-

ми Me и не влияет на значение обменной катионной ёмкости. То есть на одну функциональную группу может приходиться два иона металла.

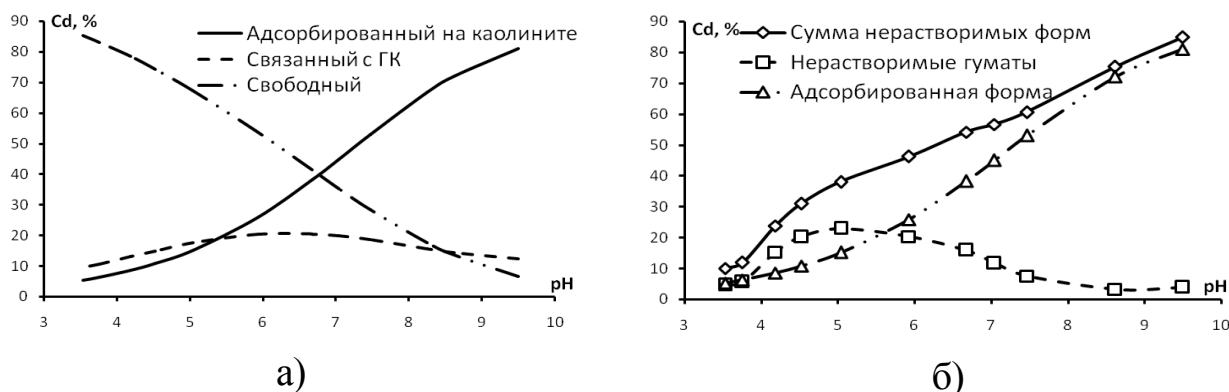
Для расчёта связывания металла в тройной системе использовали аддитивное приближение, то есть пренебрегали взаимным влиянием гуминовой кислоты и минеральной поверхности. Для этого решали систему:

$$n_{Cd,S} = S_0 \cdot \Gamma_{\infty,Cd,S} \cdot 10^{-pK} \cdot C^{\beta} / \left( 10^{-pH \cdot \chi} + 10^{-pK} \cdot C^{\beta} \right), \quad (6)$$

$$n_{Cd,HA} = C_{HA} \cdot V \cdot \Gamma_{\infty,Cd,HA} \left( \alpha \frac{\left( 10^{-p\bar{K}_1} \cdot C^{\beta_1} \right)^{p_1}}{10^{-pH \cdot \chi_1} + \left( 10^{-p\bar{K}_1} \cdot C^{\beta_1} \right)^{p_1}} + \right. \\ \left. + (1 - \alpha) \frac{\left( 10^{-p\bar{K}_2} \cdot C^{\beta_2} \right)^{p_2}}{10^{-pH \cdot \chi_2} + \left( 10^{-p\bar{K}_2} \cdot C^{\beta_2} \right)^{p_2}} \right), \quad (7)$$

$$n_{Cd,S} + n_{Cd,HA} + C \cdot V = C_0 \cdot V. \quad (8)$$

Здесь  $n_{Cd,i}$  – количество вещества кадмия, связанного с глиной и ГК соответственно, мкмоль,  $C_0$  – начальная концентрация металла, мкмоль/л,  $V$  – объём системы, л. Система уравнений (6)–(8) решается относительно  $n_{Cd,S}$ ,  $n_{Cd,HA}$  и  $C$  методом Ньютона в программе *Mathematica 5.0*.



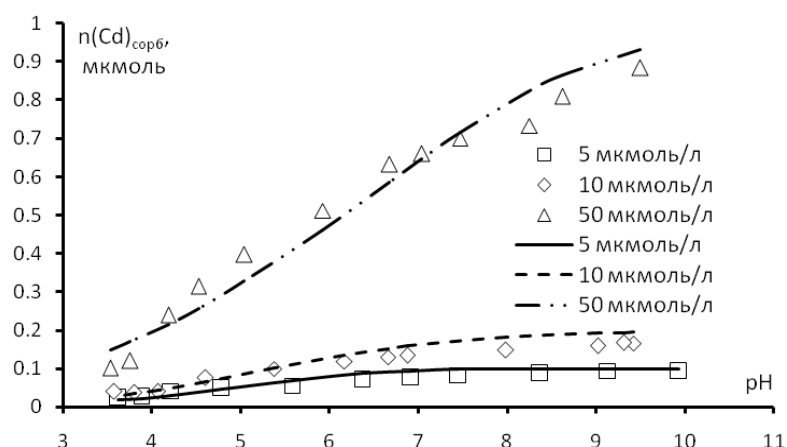
**Рис. 9.** Диаграмма распределения кадмия (а) и соотношение нерастворимых форм кадмия (б) в системе «каолинит + ГК» при  $C(Cd) = 50$  мкмоль/л.

На рис. 9а изображен пример вычисленной диаграммы распределения кадмия между свободными формами, гуминовой кислотой и поверхностью каолина при концентрации ГК 250 мг/л и концентрации каолина 25 г/л. Значительное отличие положения ветвей, отвечающих за связывание металла с ГК и каолином, от аналогичной экспериментальной диаграммы (рис. 4а) обусловлено тем, что ветвь 3 на диаграммах 4а соответствует не только связыванию металла с каолинитом, но и отражает долю нерастворимых гуматов. Существенно то, что предлагаемый способ расчёта позволяет оценить соотношение долей металла, связанного в минеральную и органическую формы осадка при данных условиях. На рис. 9б представлена диаграмма, полученная методом комбинации расчётных и экспериментальных данных.

Так, сумма нерастворимых форм была найдена экспериментально, доля адсорбированной формы (то есть кадмия, связанного непосредственно с поверхностью глины) при этих условиях получена расчётным путём, а доля нерастворимых гуматов, к которым отнесли как выпавшие в осадок гуматы кадмия, так и гуматы, связанные с поверхностью каолинита, вычислена по разности. Таким образом, дополнение экспериментальных исследований моделированием и расчетами дает количественную информацию о разных формах тяжелых металлов в донных осадках, что представляет интерес для мониторинга поведения тяжелых металлов в природных средах.

Обнаружено, что начальная концентрация кадмия сильно влияет на распределение металла между гуминовыми кислотами и каолинитом. Так, при малых концентрациях кадмия гуминовые кислоты связывают практически весь металл, тогда как при высоких концентрациях кадмия большая часть металла оказывается адсорбированной на каолините. Данный факт объясняется тем, что кадмий имеет большее сродство к ГК по сравнению с каолинитом, однако при высоких концентрациях металла наступает насыщение функциональных групп ГК.

Установлено, что суммарная доля нерастворимых форм при трёх изученных концентрациях примерно одинакова. Тем не менее, соотношение долей металла, связанного с органической и минеральной составляющей осадка, значительно изменяется с концентрацией. Прежде всего, это связано с насыщением связывающих центров гуминовых кислот при высоких концентрациях металла. В области pH ~5 (максимум на кривой зависимости доли нерастворимых гуматов от pH, рис. 9б) нарастание связывающей способности у ГК с ростом pH происходит быстрее, чем у поверхности глины, тогда как при дальнейшем росте pH наблюдается противоположный эффект.



**Рис. 10.** Расчётные (линии) и экспериментальные (точки) зависимости количества связанного кадмия в системе «каолинит-ГК» от pH раствора при разных начальных концентрациях кадмия.

Для сравнения экспериментальных и расчётных значений связывания кадмия в тройной системе использовали суммарное количество связанного металла в системе. В случае экспериментальных данных, вычисляли сумму

долей металла, связанного с ГК в растворе и выпавшего в осадок, а в случае расчётных значений – сумму долей металла, связанного с ГК и каолинитом. Соответствующие зависимости от рН представлены на рисунке 10.

Можно утверждать, что аддитивный подход даёт положительные результаты в широкой области концентраций и рН. Удовлетворительные результаты также были получены и при других концентрациях ГК (100 и 500 мг/л).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе исследования связывания кадмия с гуминовыми кислотами, выделенными из образца озёрного донного отложения, проведенного в диапазоне концентраций металла 1÷50 мкмоль/л и диапазоне рН 3÷10, установлено, что связывание кадмия с ГК увеличивается с ростом рН. Связанный кадмий может существовать в форме растворимых и нерастворимых гуматов. Соотношение этих форм зависит от рН и концентрации металла: доля нерастворимых гуматов увеличивается с ростом концентрации металла и с понижением рН. Связывание металлов происходит в две ступени: в кислой области в процессе участвуют только карбоксильные группы, а при  $\text{pH} > 7$  карбоксильные и фенольные группы.
2. В результате изучения зависимости адсорбции гуминовых кислот каолинитом в широком диапазоне рН показано, что адсорбция гуминовых кислот на каолине возрастает со снижением рН и имеет максимум при рН 4-5. При более низких рН основная доля ГК находится в осадке и, как следствие, снижается адсорбция ГК на глине. В разных областях рН сорбция может протекать за счёт различных механизмов, что проявляется в разных типах изотерм.
3. Методом АСМ установлено, что распределение молекул ГК по поверхности каолинита происходит неравномерно. Молекулы располагаются как на базальной поверхности, так и на рёбрах кристаллитов. Одновременно на поверхности присутствуют как агрегаты молекул различной формы, так и индивидуальные сферические и цилиндрические молекулы, а также молекулы, растянутые по поверхности каолинита. Относительная доля последних возрастает в присутствии ионов кадмия вследствие образования катионных мостиков между ГК и поверхностью.
4. В системе, содержащей каолин и гуминовые кислоты, с ростом рН возрастает доля связанного кадмия, при этом основная часть оказывается в форме осадка, включающего как адсорбированные формы, так и нерастворимые гуматы. Расчётным методом показано, что соотношение долей адсорбированных форм и нерастворимых гуматов значительно меняется с изменением концентрации металла и отношения «ГК : каолин» в системе.
5. Впервые предложен способ построения трёхмерных изотерм связывания в форме  $\Gamma = f(C, \text{pH})$ , где  $\Gamma$  – величина сорбции, а  $C$  – равновесная концентрация сорбата. Показана применимость данного подхода для описания связывания кадмия с каолинитом и ГК, с учётом высокой гетерогенности

функциональных групп последней. Рассчитаны параметры изотерм. Данный метод успешно применён к описанию сорбции ГК каолинитом.

6. Получена и решена система уравнений, описывающих распределение кадмия в системе, содержащей совместно каолин и ГК; показано хорошее соответствие расчётных и экспериментальных данных.

### ПУБЛИКАЦИИ ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ

1. Каюгин, А.А. Вид изотерм сорбции тяжёлых металлов донными отложениями водоёмов / Каюгин А.А., Хритохин Н.А. // В сб. Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-20: сб. трудов XX Межд. научн. конф. Ярославль: Изд-во Яросл. гос. техн. ун-та, 2007. Т. 5. С. 242-243.
2. Каюгин, А.А. Возможности корреляционного анализа при оценке факторов формирования химического состава донных отложений / А.А. Каюгин, О.Р. Черкасова, Г.Н. Шигабаева // Вестник ТюмГУ. 2007. № 3. С. 119-124.
3. Каюгин, А.А. Гранулометрический состав донных отложений водоёмов как фактор формирования их химического состава / А.А. Каюгин, Н.А. Хритохин // Биогеохимия элементов и соединений токсикантов в субстратной и пищевой цепях агро- и аквальных систем: сб. матер. Межд. научно-практ. конф., 4-5 октября 2007 г. Тюмень: ТГСХА, 2007. С. 104-107.
4. Каюгин, А.А. Термодинамика сорбции ионов свинца, кадмия и меди донными отложениями водоёмов из модельных растворов / А.А. Каюгин, Н.А. Хритохин // Известия вузов. Химия и химическая технология\*. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 62-67.
5. Каюгин, А.А. Влияние рН, ионной силы и природы макроионов на формы существования тяжёлых металлов в растворе / А.А. Каюгин, Н.А. Хритохин, С.А. Паничев // В сб. Синтез и свойства химических соединений. Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2007. С. 175-183.
6. Каюгин, А.А. К вопросу об общем виде феноменологической изотермы адсорбции / А.А. Каюгин, Н.А. Хритохин // В сб. Математические методы в технике и технологиях – ММТТ-21: сб. трудов XXI Межд. науч. конф. Саратов: Сарат. гос. тех. ун-т, 2008. Т. 5. С. 44-45.
7. Михалкина, О.Г. Сорбционные процессы в системе «гуминовые кислоты – ионы кадмия – каолин» / О.Г. Михалкина, Г.Н. Шигабаева, А.А. Каюгин // В сб. Проблемы органической и экологической химии. Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2008. С. 42-43.
8. Распопова, А.И. Адсорбция кадмия на каолине в присутствии гуминовых кислот / А.И. Распопова, Т.А. Кремлева, А.А. Каюгин // В сб. Проблемы органической и экологической химии. Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2008. С. 49.
9. Черкашина, Л.В. Состав и сорбционные свойства гуминовых кислот / Л.В. Черкашина, Г.Н. Шигабаева, А.А. Каюгин // В сб. Проблемы органической и экологической химии. Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2008. С. 55.

10. Каюгин, А.А. Спектроскопическая характеристика гуминовых кислот донных отложений / А.А. Каюгин, Л.В. Черкашина, Г.Н. Шигабаева // Вестник ТюмГУ. 2008. № 3. С. 153-160.
11. Каюгин, А.А. Адсорбция кадмия на каолините в присутствии гуминовых кислот / А.А. Каюгин, А.И. Распопова, Т.А. Кремлева // Вестник ТюмГУ. 2008. № 3. С. 138-146.
12. Каюгин, А.А. Сорбция кадмия на каолините при различных рН / А.А. Каюгин, В.Б. Харитонцев, Н.А. Хритохин // В сб. Физико-химический анализ природных и технических систем: сб. статей. – Тюмень: изд-во ТюмГУ, 2008. С. 65-73.
13. Каюгин, А.А. Распределение кадмия в модельной системе, содержащей каолин и гуминовые кислоты / А.А. Каюгин, Н.А. Хритохин, С.А. Паничев // Химия в интересах устойчивого развития\*. 2009. Т. 17. № 4. С. 429-434.

---

\*) – издания, рекомендованные ВАК РФ