As(V)在 TiO₂ 表面的吸附机理

张美一 何广智 丁程程 陈 灏 潘 纲*

(中国科学院生态环境研究中心, 环境水质学国家重点实验室, 北京 100085)

摘要: 用延展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱和密度泛函理论(DFT)研究了 As(V)-TiO₂ 体系的吸附机理. 离子强度变化对 As(V)-TiO₂ 体系吸附无显著影响, 表明吸附后形成了内层络合物. EXAFS 结果表明, As(V)原子主要通过—AsO₄上的O原子结合到TiO₂表面上, 平均As-O原子间距(R)在吸附前后无明显变化, 保持在(0.169±0.001) nm. As-Ti 层的 EXAFS 分析结果与 DFT 计算的吸附构型的 As-Ti 原子间距对照表明, 体系存在两种主要亚稳平衡吸附(MEA)结构, 即对应于 R_1 =(0.321±0.002) nm 的双角(DC)强吸附构型和 R_2 =(0.360±0.002) nm 的单角(SC)弱吸附构型. 而且随着吸附量由 9.79 mg·g⁻¹ 增加至 28.0 mg·g⁻¹, 吸附样品中双角构型配位数与单角构型配位数的比值(CN₁/CN₂)从 3.3 降低到 1.6, 说明双角亚稳平衡吸附结构在低覆盖度时占优势, 而在高表面覆盖度时单角亚稳平衡吸附结构占优势, 即在表面覆盖度较大时, As(V)在 TiO₂ 表面上倾向于形成单角构型.

关键词: TiO₂; As(V); 吸附; 延展 X 射线吸收精细结构; 密度泛函理论; 微观吸附构型

中图分类号: O647

Mechanism of Arsenate (V) Adsorption on TiO₂ Surfaces

ZHANG Mei-Yi HE Guang-Zhi DING Cheng-Cheng CHEN Hao PAN Gang*

(State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, P. R. China)

Abstract: Adsorption of arsenate on TiO₂ surfaces was investigated using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy and density functional theory (DFT) calculation. The adsorption process was independent of ion strength, indicating the formation of inner-sphere complexes of arsenate on TiO₂ surfaces. EXAFS analysis showed that the —AsO₄ tetrahedral geometry remained relatively rigid before and after adsorption with an As-O distance (R) of (0.169±0.001) nm. When —AsO₄ approached TiO₂ surfaces, the As—O—Ti bond formed through the O atoms in —AsO₄ clusters. Furthermore, based on the combined results from EXAFS and DFT, As(V) in the “equilibrium” adsorption samples was in at least two metastable equilibrium adsorption (MEA) states: double corner (DC) linkage mode (R_1 =(0.321±0.002) nm, stronger adsorption) and single corner (SC) linkage mode (R_2 =(0.360±0.002) nm, weak adsorption). The proportion of coordination number between DC and SC MEA states (CN₁/CN₂) decreased from 3.3 to 1.6 as the surface coverage increased from 9.79 to 28.0 mg·g⁻¹. This result indicated that at low surface loading arsenate was adsorbed in more stable DC MEA state, but As(V) tended to be adsorbed in SC MEA state as surface coverage increased.

Key Words: TiO₂; As(V); Adsorption; Extended X-ray absorption fine structure; Density functional theory; Microscopic adsorption mode

砷是一种毒性很强的类金属元素, 主要通过自然活动和人类活动进入水体, 水环境是砷产生和释放毒性的主要介质^[1,2]. 为了减轻砷对人类健康的危害, 世界卫生组织及很多国家都纷纷提高了饮用水

Received: April 13, 2009; Revised: June 4, 2009; Published on Web: July 14, 2009.

*Corresponding author. Email: gpan@rcees.ac.cn; Tel: +86-10-62849686.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20777090, 20621703).

国家自然科学基金(20777090, 20621703)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

中砷的标准^[3]. 通常除砷所用的吸附剂主要有天然铁矿石、水铝矿、活性炭、铁锰矿、二氧化钛等^[4-6]. 二氧化钛(TiO₂)是近年来受到广泛重视的一种新兴功能材料, 对砷酸根离子具有很强的吸附能力^[3,7]. 然而, 由于固-液界面体系的复杂性, 其吸附研究主要停留在宏观的动力学和热力学水平上, 对其微观机理及可逆性的研究却鲜有报道. 砷在颗粒物表面吸附-解吸的微观机理及吸附可逆性直接决定着其在水环境中的浓度、生物可利用性与毒性. 深入研究砷在颗粒物界面的吸附行为不仅能为阐明砷在水环境中的滞留、分布、迁移、转化及归宿规律提供重要的依据, 而且能够为新型吸附剂的开发和应用提供有效的指导.

砷在环境中的毒性很大程度上决定于其在界面上的微观结构. 近年来, 基于同步辐射的延展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)光谱技术在环境科学中得到了重要的应用. 通过 EXAFS 分析可以直接得到室温、常压条件下吸附产物的微观结构信息, 包括中心原子与周围配位原子间的原子间距以及配位数等. 然而, EXAFS 的实验结果是一种结构平均化的结果, 在单独提取吸附产物中单个吸附构型的结构信息方面存还在理论和技术上的困难. 量子化学计算是从理论角度研究分子吸附行为的重要方法^[8,9], 可帮助理解实验手段难以测定表面吸附结构的问题. EXAFS 与量化计算相结合已经成为分子环境科学研究的重要研究手段.

Pan 等^[10-12]提出的亚稳平衡吸附(MEA)理论指出: 吸附反应结束时, 吸附态分子会以不同的微观结构和能量状态的亚稳平衡态结合在固体表面. 吸附反应的亚稳平衡终态受反应过程影响, 不同亚稳吸附状态之间的比例关系又决定着吸附体系的可逆性. 这一理论把宏观的吸附行为与微观的吸附产物结构有机地联系在一起, 并且已在金属阳离子在矿物表面的吸附研究中起到重要的指导作用^[13,14]. 本文以水溶液中 As(V)-TiO₂ 吸附体系为研究对象, 将 EXAFS 技术、DFT 理论计算结果^[9,15]与宏观的吸附实验相结合, 研究了该体系的吸附机制和不同吸附量下各亚稳平衡吸附状态的微观结构及其转化规律.

1 实验与理论计算部分

1.1 实验材料及分析测试仪器

实验用 TiO₂ 由北京化学试剂公司提供. 经

XRD 鉴定为纯的锐钛矿型 TiO₂, 对其进行粒度分析(Mastersizer 2000, 英国马尔文公司), 所得体积平均粒径为 0.979 μm. BET 比表面法测得该 TiO₂ 颗粒物的比表面积为 201.3 m²·g⁻¹.

称取 4.164 g Na₂HAsO₄·7H₂O(98.0%–102.0%, Alfa Aesar China) 溶于 1 L 超纯水中, 配成 1 g·L⁻¹ 的 As(V)储备液. 吸附实验时, 再以去离子水稀释至所需浓度并进行实测. pH 值由 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节, 全部试剂均为分析纯.

砷的测定采用原子荧光光度法测定(AF-610A, 北京瑞利分析仪器公司), 所有实验用玻璃器皿都在使用前经 HNO₃(1+2)溶液(即, 一体积硝酸兑两体积水稀释)浸泡 24 h, 用去离子水冲洗 3 次, 烘干备用.

1.2 吸附实验

选取 pH 7.00、0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 为支持电解质, 颗粒物浓度为 1.0 g·L⁻¹, 温度为 25 °C 下测定 As(V) 在 TiO₂ 的吸附等温线. 在 50 mL 聚丙烯塑料离心管中, 依次加入 TiO₂ 悬浊液, 0.1 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液和 As(V)溶液, 总体积为 30 mL, 得到一系列固体颗粒物浓度为 1.0 g·L⁻¹、As(V)初始浓度不同的悬浊液. 在 25 °C 下振荡 24 h, 其间用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 或 0.1 mol·L⁻¹ HCl 调节 pH 到 7.00±0.05. 然后, 离心 20 min(9000 r·min⁻¹), 用 0.22 μm 滤膜过滤, 取滤液, 用原子荧光光度法测定反应结束时 As(V) 的平衡浓度, 由总初始浓度与平衡浓度之差计算吸附量得到吸附等温线. 离心之后选取初始 As(V)浓度(C₀)分别为 10.0、30.0 和 70.0 mg·L⁻¹ 的三个含水样品 S₁、S₂ 和 S₃ 用于 EXAFS 测定.

1.3 EXAFS 样品制备及数据采集

将用于 EXAFS 测试的含水吸附样品装入有机玻璃小槽中, 用胶带将小槽固定在 EXAFS 测定器上测定. 对于液体参照物(Na₂HAsO₄·7H₂O 溶液), 用微量进样器将液体注入一个有机玻璃容器中测定; 对于固体参照物(TiO₂), 将研磨之后的固体粉末均匀地涂于胶带上, 折叠之后用于 EXAFS 测定. EXAFS 实验在中国科学院高能物理研究所(BSFR)4W1B 束线进行. 储存环电子束能量 2.5 GeV, 平均电流 200 mA. 采用 Si(111)双晶单色器, 充氩电离室为探测器. 在室温下, 用荧光模式测试吸附样品上 As 原子 K 吸收边(11875 eV)的 EXAFS 谱, 能量扫描范围为吸收边前 200 eV, 边后 1000 eV; 参照样品 TiO₂ 固体和 Na₂HAsO₄·7H₂O 溶液采用透射模式分别测试 Ti 原子和 As 原子的 K 吸收边.

1.4 量子化学计算微观吸附构型

理论计算由Gaussian 03量子化学计算软件^[16]提供的DFT-B3LYP方法完成. 计算采用低自旋限制性闭壳层策略及全几何优化方法. 固定表面簇与全优化方法的计算结果表明, 全优化方法计算得到的As-O和As-Ti距离等结构参数更接近于EXAFS实验的测定值, 因而本文选择全几何优化的计算方法. H、O原子采用6-31+g(d)基组, As原子采用6-311+g(d)基组, Ti原子采用过渡金属原子计算常用的Lan12dz基组. 含有两个Ti原子的 $[\text{Ti}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 表面簇模型被用来模拟 TiO_2 表面结构. 为了消除边界效应, 降低簇电荷, TiO_2 簇中O原子的悬空键被加H饱和. 考虑 TiO_2 矿物自身的晶体结构特点, 氧原子分为2配位和3配位两种^[17], 被簇以外的1个Ti原子共用的O原子加1个H原子饱和; 被簇以外的2个Ti原子共用的O原子加2个H原子饱和. 因而整个簇的结构为 $\text{Ti}_2(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_4$, 带+2价电荷. 在带正电荷的簇表面进行阴离子吸附计算是文献中常用的处理方法^[8,18,19].

2 结果与讨论

2.1 吸附动力学

在As(V)的初始浓度(C_0)为 $43.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 的固体浓度(C_p)为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=7.00$, $T=25^\circ\text{C}$ 时, 吸附剂对As(V)吸附量(q_t)随反应时间的变化如图1所示. 采用Elovich吸附动力学模式^[3]对此进行拟合, 可以得到很好的拟合效果(相关系数 $R^2=0.979$). 结果表明, 吸附量随时间首先呈指数快速增长, 3 h后随表面覆盖度的增加和活性表面位的迅速减少而逐渐趋于平缓, 直至达到吸附饱和. 此后, 吸附趋于稳定, 继续延长反应时间, 吸附量几乎无增加.

2.2 吸附等温线

图1 As(V)- TiO_2 体系的吸附动力学曲线

Fig.1 Adsorption kinetic curve in As(V)- TiO_2 system

图2 As(V)- TiO_2 Freundlich 型吸附等温线
Fig.2 Adsorption Freundlich isotherm in As(V)- TiO_2 system

C_e : equilibrium concentration of As(V); q_e : equilibrium adsorption density

$\text{pH}=7.00 \pm 0.05$, $T=25^\circ\text{C}$ 下 As(V)- TiO_2 体系的吸附等温线如图2所示(TiO_2 浓度 $C_p=1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$). 结果表明, 随着初始 As(V)浓度的增大, 体系吸附量迅速增加并渐趋平缓. 实验数据采取 Freundlich 型吸附等温线^[20]进行拟合, 拟合参数如图2所示. Freundlich 等温线方程可表示为: $q_e = K_F C_e^\beta$. 其中 K_F 为 Freundlich 吸附平衡常数, 常数 β 介于 0–1 之间. q_e 为平衡吸附量, C_e 为吸附质平衡浓度. 图2中星号所示即为 EXAFS 样品点位置, 实验条件见表1.

2.3 pH 值及离子强度对吸附行为的影响

含氧阴离子吸附在矿物质表面形成内层络合物或外层络合物可以从离子强度对吸附 pH 边曲线的影响效果区别出来^[21,22]. pH 值及离子强度对 As(V) 在 TiO_2 表面吸附的影响见图3, 结果显示 pH 值是影响吸附效果的重要因素. pH 值在 4.00–9.00 的范围内, 吸附量随 pH 值的升高而逐渐降低. 溶液离子强度从 0.001 到 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaNO_3 三个数量级变化时, 在 pH 值 4.00–9.00 的范围内, 吸附 pH 边曲线不随离子强度改变而发生明显改变, 表明 As(V) 吸附在 TiO_2 表面上主要形成内层络合物.

2.4 EXAFS 结果

EXAFS 数据采用 Winxas 3.1 软件^[23]进行分析处理. 扣除背景, 归一化处理后的 EXAFS 数据通过

表1 EXAFS 吸附样品的热力学实验条件
Table 1 Thermodynamic experimental conditions of EXAFS samples

Sample	pH	$C_p/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_0/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$C_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
S ₁	7.00	1.0	10.0	0.21	9.79
S ₂	7.00	1.0	30.0	10.2	19.8
S ₃	7.00	1.0	70.0	42.0	28.0

C_p : TiO_2 particle concentration; C_0 : initial concentration of As(V)

图3 离子强度和 pH 值对 As(V)-TiO₂ 体系吸附的影响
Fig.3 Adsorption of As(V) on TiO₂ surfaces as functions of ion strength and pH value
 $C_p=1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_0=10.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Fourier 变换得到径向分布函数. 利用 FEFF 8.20 软件包^[24]将 Ti 原子替换臭葱石($\text{FeAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中的 Fe 原子后, 计算得到 As-O、As-Ti 单次散射路径及 As-O-O-As 多次散射的相移和振幅^[25]. 然后, 用于拟合得到每个配位层中配位原子的种类、数目、配位原子与中心原子间距等结构参数.

吸附样品的 Fourier 变换图(图 4)表明, As-O 配位峰在 0.16 nm 附近, As-Ti 配位峰在 0.26–0.32 nm 附近(没有经过相移校正). 第一配位峰后的小峰同时存在于吸附样品和 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的谱图中, 表明该峰并非来自吸附基底的信号而是由 As-O-O-As 多重散射效应造成的. 用曲线拟合法得到的结构参数见表 2, 其中 As-Ti 层包含两个亚层, 分别对应于 As-Ti 原子间距为 (0.321 ± 0.002) 和 (0.360 ± 0.002) nm.

2.5 DFT 计算结果

利用 DFT 方法计算的单角(single corner, SC)和双角(double corner, DC)两种吸附结构的结果见图 5 及表 3. 计算结果表明, 吸附后两种吸附构型的 As—

图4 Fourier 变换(FT)后的径向分布函数
Fig.4 Radial distribution functions obtained by Fourier transformation (FT)

表 2 As-TiO₂ 吸附样品 EXAFS 结果

Table 2 EXAFS results of As-TiO₂ complexes

Sample	As-O		As-Ti				Res. CN ₁ /CN ₂	
	CN	R/nm	double corner		single corner			
			CN ₁	R ₁ /nm	CN ₂	R ₂ /nm		
S ₁	4.1	0.169	2.3	0.319	0.7	0.358	9.8	3.3
S ₂	3.9	0.169	2.1	0.321	1.1	0.361	10.5	1.9
S ₃	3.9	0.169	1.9	0.323	1.2	0.359	11.4	1.6
Na ₂ HAsO ₄ ·7H ₂ O	4.1	0.169					5.3	

R is the interatomic distance. CN, coordinate number, is the number of atoms in a shell at distance R from the central atom. Errors are usually about 5%–15% for the coordinate numbers. Res. (residual) gives a measure of the agreement between experimental and theoretical EXAFS curves. All Res. <15 indicates very good fit.

O键依然为4配位结构, 且平均键长都为0.170 nm, 与 EXAFS 实验值(0.169 nm)很好地吻合. 两种典型吸附模式的As-Ti原子间距为0.350及0.325 nm, 分别对应于实验值的 (0.360 ± 0.002) 和 (0.321 ± 0.002) nm. As-Ti 原子间距计算值与实验值的差别主要可能是由于全优化计算过程中簇结构的过分驰豫及没有考虑外层水分子的影响造成的. 进一步结合 EXAFS 的 As-Ti两个亚层的配位数结果(表2)可以判断As(V)在 TiO₂ 表面主要形成单角和双角两种内层吸附构型.

2.6 As(V)在 TiO₂ 上的吸附机理

吸附前后—AsO₄ 的几何结构没有发生显著改变, 表明吸附反应没有明显影响—AsO₄ 的结构.

图5 As(V)-TiO₂ 体系的单角(a)和双角(b)吸附构型
Fig.5 Optimal geometries of single corner (a) and double corner (b) adsorption structures of As(V)-TiO₂ system
bond length and atomic distance in nm

表 3 DFT 计算的 As(V)-TiO₂ 吸附结构参数值
Table 3 DFT calculated structural parameters of As(V)-TiO₂ adsorption complexes

	As-O		As-Ti	
	CN	R/nm	CN	R/nm
double corner	4.0	0.170	2.0	0.325
single corner	4.0	0.170	1.0	0.350

当 AsO_4 靠近 TiO_2 表面时, TiO_2 通过表面Ti原子与As原子共用O原子形成As—O—Ti内层络合物. EXAFS分析结果进一步表明,在距中心原子As 0.321和0.360 nm左右分别存在两个As—Ti配位亚层,通过与DFT计算结构对照可知,它们分别对应着双角吸附和单角吸附两种结合方式.这两种结合方式同样存在于As(V)在铁氧化物表面的吸附产物中^[26,27].双角构型通过两个Ti—O键与表面结合,对应着较强的固-液界面作用(即强吸附),吸附较不可逆;而单角构型只通过一个Ti—O键与表面结合,对应着较弱的固-液界面作用(即弱吸附)^[28].As(V)在 TiO_2 表面上的两种结合方式对应的能量状态是不同的,当两种结合方式之间的比例发生变化时必然导致宏观吸附行为(如吸附密度、吸附可逆性)发生改变.

等温线上吸附量不同的三个样品(S_1 、 S_2 、 S_3)的EXAFS结果(表2)表明,随着吸附量的增大,强吸附位与弱吸附位的配位数之比 CN_1/CN_2 从3.3降至1.6.由于单角吸附占用一个吸附位而双角吸附占用两个吸附位,从 CN_1/CN_2 变化的结果可以推测出在表面覆盖度较低时,即 TiO_2 表面上可利用的活性吸附位较多时,As(V)在 TiO_2 表面上倾向于形成双角构型,固-液界面相互作用力即体系不可逆性较大;而当 TiO_2 表面上可利用的活性吸附位较少,即表面覆盖度较大时,As(V)在 TiO_2 表面上倾向于形成单角构型,体系不可逆性较小.这一微观吸附机理不仅揭示了As(V)污染物在金属氧化物表面上的吸附本质,而且可以用于预测其在环境中的吸附行为及迁移转化规律.

3 结 论

As(V)在 TiO_2 表面的吸附是由 TiO_2 通过表面Ti原子与砷酸根的O原子形成As—O—Ti键而实现的.As(V)在 TiO_2 表面主要存在两种结合方式,即吸附力较强的双角方式和吸附力较弱的单角方式.在相同的 TiO_2 浓度条件下,两种亚稳平衡吸附构型的比例与体系的可逆性受表面覆盖度,即吸附量的影响.随着表面覆盖度的增加,双角构型与单角构型的比例减小,体系的不可逆性降低.

量子化学计算和EXAFS实验手段相结合,不仅为揭示表面吸附状态及规律提供有力的证据,而且对于分子环境科学的发展及预测环境中污染物的迁移转化规律具有重要的方法学意义.

References

- 1 Cullen, W. R.; Reimer, K. J. *Chem. Rev.*, **1989**, *89*(4): 713
- 2 Sparks, D. L. *Elements*, **2005**, *1*(4): 193
- 3 Pena, M. E.; Korfiatis, G. P.; Patel, M.; Lippincott, L.; Meng, X. *Water Res.*, **2005**, *39*(11): 2327
- 4 Bang, S.; Patel, M.; Lippincott, L.; Meng, X. G. *Chemosphere*, **2005**, *60*(3): 389
- 5 Borah, D.; Satokawa, S.; Kato, S.; Kojima, T. J. *Colloid Interface Sci.*, **2008**, *319*(1): 53
- 6 Jain, A.; Raven, K. P.; Loeppert, R. H. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33*(8): 1179
- 7 Meng, X. G.; Dadachov, M.; Korfiatis, G. P.; Christodoulatos, C. Method of preparing a surface-activated oxide product and of using same in water treatment processes. US Patent, 6919029. 2005
- 8 Paul, K. W.; Kubicki, J. D.; Sparks, D. L. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*(24): 7717
- 9 Xia, S. W.; Ma, X. N.; Yu, L. M.; Pan, G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2008**, *29*(9): 1804 [夏树伟, 马晓楠, 于良民, 潘纲. 高等学校化学学报, **2008**, *29*(9): 1804]
- 10 Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*(1): 71
- 11 Pan, G.; Liss, P. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*(1): 77
- 12 Pan, G. *Acta Sci. Circum.*, **2003**, *23*(2): 156 [潘纲. 环境科学学报, **2003**, *23*(2): 156]
- 13 Li, X. L.; Pan, G.; Qin, Y. W.; Hu, T. D.; Wu, Z. Y.; Xie, Y. N. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *271*(1): 35
- 14 Li, W.; Pan, G.; Zhang, M.; Zhao, D.; Yang, Y.; Chen, H.; He, G. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *319*(2): 385
- 15 Zhu, M. Q.; Pan, G. *Environ. Chem.*, **2005**, *24*(5): 497 [朱孟强; 潘纲. 环境化学, **2005**, *24*(5): 497]
- 16 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. Gaussian 03, Revision C.01wis2. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- 17 Onal, I.; Soyer, S.; Senkan, S. *Surf. Sci.*, **2006**, *600*(12): 2457
- 18 Sherman, D. M.; Randall, S. R. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2003**, *67*(22): 4223
- 19 Zhang, N.; Blowers, P.; Farrell, J. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, *39*(13): 4816
- 20 Dutta, P. K.; Ray, A. K.; Sharma, V. K.; Millero, F. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *278*(2): 270
- 21 Hayes, K. F.; Papelis, C.; Leckie, J. O. *J. Colloid Interface Sci.*, **1988**, *125*(2): 717
- 22 Wiesner, A. D.; Katz, L. E.; Chen, C. C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, *301*(1): 329
- 23 Ressler, T. J. *Synchrotr. Radiat.*, **1998**, *5*(2): 118
- 24 Newville, M. J. *Synchrotr. Radiat.*, **2001**, *8*(2): 322
- 25 Pena, M.; Meng, X. G.; Korfiatis, G. P.; Jing, C. Y. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *40*(4): 1257
- 26 Waychunas, G. A.; Rea, B. A.; Fuller, C. C.; Davis, J. A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1993**, *57*(10): 2251
- 27 Manning, B. A.; Fendorf, S. E.; Goldberg, S. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*(16): 2383
- 28 Ladeira, A. C. Q.; Ciminelli, V. S. T.; Duarte, H. A.; Alves, M. C. M.; Ramos, A. Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2001**, *65*(8): 1211