



## 腐殖酸与锕系金属离子相互作用的研究进展

王 会 柴之芳 王东琪\*

(中国科学院核辐射与核能技术重点实验室, 中国科学院高能物理研究所多学科中心, 北京 100049)

**摘要:** 本文从腐殖酸的结构和存在形式、与锕系金属离子相互作用等两方面简要总结了近年来相关实验和理论研究进展。研究显示, 腐殖酸主要通过羧基与锕系离子形成配位复合物, 进而影响锕系离子在环境中的迁移。地质环境中的 pH、离子强度、矿物表面等都会对腐殖酸与锕系离子的相互作用产生影响, 尤以 pH 的影响最为显著。在较低的 pH 条件下, 腐殖酸的出现一般会促进锕系离子在一些矿物表面的吸附; 而在中性或者碱性条件下, 则会减弱锕系离子在矿物表面的驻留。腐殖酸对具有氧化活性的锕系离子表现出来的还原性主要来自于还原态的醌式结构单元以及酚羟基。在还原态硫含量较高的腐殖酸中, 硫也会参与氧化还原反应。论文还从实验和理论两方面展望了未来腐殖酸与锕系相互作用的研究前景。

**关键词:** 腐殖酸; 金属离子; 锕系金属离子; 配位化学

中图分类号: O615; O641.4; X591

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2014)01-0037-16

DOI: 10.11862/CJIC.2014.084

## Interactions between Humic Acids and Actinides: Recent Advances

WANG Hui CHAI Zhi-Fang WANG Dong-Qi\*

(CAS Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Techniques, and Multidisciplinary Initiative Center,  
Institute of High energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Recent advances on the experimental and computational studies of interactions between humic acids (HAs) and actinides are briefly reviewed. It appears that HAs are able to form coordination complexes with actinide cations ( $An^{n+}$ ) mainly via their carboxylate groups, and as a consequence, influence the migration of  $An^{n+}$ . In geomedias, many factors may affect the interactions between HA and  $An^{n+}$ , including pH, ionic strength, mineral surfaces, among which the effect of pH is the most significant. In general, at low pH, HA may enhance the adsorption of  $An^{n+}$  on the surface of minerals, while when pH is around or larger than 7, HA plays an opposite role. In addition, HAs may reduce high valent oxidative actinide cations, and the reductivity originates from their quinoid and phenol groups. In those HAs with high presence of reduced sulfur, HAs may become more redox sensitive due to the participation of S in the redox reactions. The paper is concluded with an outlook.

**Key words:** humic acids; metallic ions; actinide cations; coordination chemistry

### 1 腐殖酸

腐殖酸(Humic Acid, 简写 HA)又称胡敏酸, 是一种结构和组成非常复杂的大分子有机物质,

是自然界有机质的主要构成部分, 能够调控土壤和水中金属离子和微量元素的含量, 对植物营养和生态平衡有重要意义。这些物质通过动植物和微生物的降解在水体和陆地环境中形成(图 1), 广

收稿日期: 2013-10-09。收修改稿日期: 2013-10-28。

国家自然科学基金(No.91026000, 91226105), 中国科学院百人计划(No.Y2291810S3)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: dwang@ihep.ac.cn, Tel: 010-88236606

泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋以及泥炭、褐煤、风化煤中,并已确认在深层地质结构<sup>[1]</sup>中也有分布。对腐殖酸的提取、表征方法等,可参阅刘宁等的综述文章<sup>[2]</sup>。

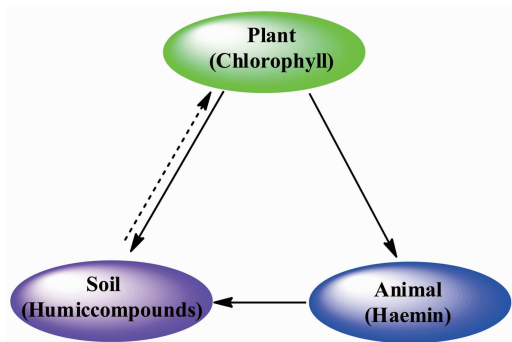


图 1 自然界生物循环三要素

Fig.1 Humic acids as one of the three components in the biological cycle of natural compounds

由于腐殖酸对环境中金属离子迁移行为的重要性,很早就有关注腐殖酸与金属离子相互作用的研究。陶祖贻和陆长青<sup>[3]</sup>从腐殖酸的分子量、与金属离子相互作用的性质、电位滴定行为、络合物的稳定常数及其还原作用等方面,讨论了腐殖酸对地质介质中核素迁移的影响。近年来,有多位学者对相关工作进行了整理总结<sup>[4-5]</sup>,比如刘宁等从腐殖质与铀和超铀元素相互作用、腐殖质对铀和超铀元素化学形态的影响、腐殖质对铀和超铀元素在环境中迁移的影响等方面进行了概括。

### 1.1 腐殖酸组成

腐殖酸是氧化有机物的多相混合物,有数千种之多。按存在环境分类,可以分为土壤腐殖酸、水体腐殖酸和煤炭腐殖酸三类。一般认为,腐殖酸的原子数从几百到几千,分子量在 25 000 到 100 000 之间,但也有研究显示腐殖酸的分子量可能不超过 2 000~3 000 Da,传统认为的分子量高的体系只是多个腐殖酸分子与金属离子作用导致凝聚而形成的复合物。腐殖酸化学结构复杂多样,没有重复结构,有多种分子集团和官能团。已有的研究,包括采用荧光和溶液傅氏转换红外光谱分析(FTIR)、高效液相色谱(HPLC-MS)、傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-MS)、核磁共振(NMR)等分析手段尚未能解析出确切的腐殖酸结构,但显示腐殖酸主要由 C、H、N、O、S、P 及其它

多种元素组成,元素组成较为固定,其中各元素的百分比分别为 C:52~62,H:3.0~5.5,O:30~33,N:3.5~5.0。N 含量反映了 HA 的蛋白含量,而氧含量和 O/C 比例分别反映了 HA 的糖和羧酸含量,H/C 比反映了 HA 的脂肪含量。

一般认为腐殖酸的结构具有两个基本特征:一是含有具有芳香性的中心并有较高度度的交联(strong cross linkage),二是侧链官能团之间通过桥联(bridge binding)而联结在一起。在腐殖酸中,芳香基团的链上带有氨基酸、氨糖、肽和脂肪。图 2 给出了腐殖酸中可能存在的脂肪和芳香结构单元及不同类型的官能团<sup>[6-8]</sup>。

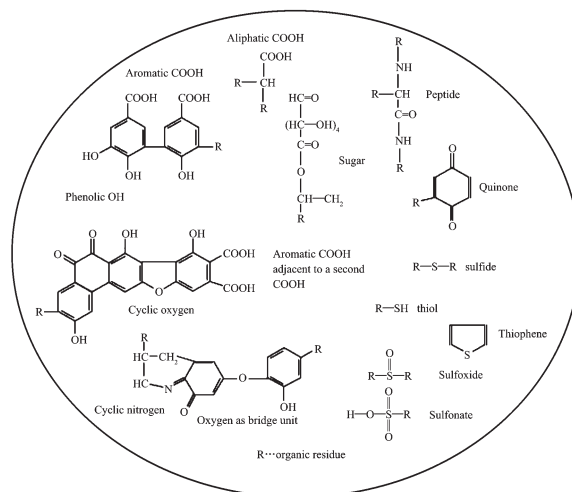


图 2 腐殖酸中可能存在的脂肪和芳香结构单元及不同类型的官能团(图选自文献<sup>[6]</sup>)

Fig.2 Selected hypothetical aliphatic and aromatic structural elements of humic acids and various types of functional groups based on a HA structure of Stevenson<sup>[7]</sup> and data in ref.<sup>[8]</sup> (figure from ref.<sup>[6]</sup>)

在长期的研究中,人们提出了许多解释土壤腐殖酸化学和分子结构的模型。根据建立模型的方法,大致可分为传统的(conventional)、确定性的(deterministic)和随机性的(stochastic)模型三类<sup>[9]</sup>。传统的方法是基于实验数据反复的试错(trial-and-error)过程,耗时且难以从大量可能的异构体中选出合适的结构。确定性的方法将过程自动化,基于输入的定性和定量数据,寻找所有可能的结构。这种方法的计算量随着体系的变大而呈指数式增加。基于这种方法的程序<sup>[10-17]</sup>泛称 CASE (computer-assisted structure elucidation) 并在不断

的优化<sup>[16-17]</sup>中。随机方法<sup>[18,19]</sup>类似于随机搜索的 Monte Carlo 方法,基于与 SMILES<sup>[19]</sup>相似的分子代码体系 (molecular codification system) 的 signature 描述符(signature descriptor)。

已报道的 HA 分子或结构单元的模型多采用传统方法来建立,比如 Stevenson 考虑了 HA 关键结构特征的 2D 模型<sup>[7]</sup>;Schluten 和 Schnitzer<sup>[20]</sup>结合元素分析、<sup>13</sup>C NMR、热解质谱 (pyrolysis mass spectrometry) 和氧化降解(oxidative degradation)数据的方法;Steelink 结合元素分析和滴定实验而发展的 HA 结构单元模型<sup>[21]</sup>,Engbretson 和 von Wandruszka 的 HA 特征结构<sup>[22]</sup>,Jansen 等<sup>[23-24]</sup>基于实验结果和生物逆合成对 Steelink 的模型进行改进,提出了 Temple-Northeastern-Birmingham (TNB) HA 结构单元模型。

2003 年 Diallo 等<sup>[9]</sup>提出了一种结合实验和计算给出腐殖酸 3D-结构模型的方法。这个方法整合了实验表征、计算机辅助结构解析(CASE)和分子模拟等方法,进而获得与实验体系热力学和结构性质一致的 HA 模型。采用该方法建立的模型具有以下特征:(1) 所有分子构成与实验表征结果一致但结构不同;(2) 分子中含有不同类型的键结构单元,如由芳香化合物衍生的木质素(lignin)、糖、氨基酸、多酚等;(3) 分子较小(平均分子量约为 1 016 Da);(4) 具有能与有机/无机溶质、金属离子、矿物表面作用的羧基、羟基等多种官能团;(5) 在水溶液中可通过氢键、范德华力等作用形成超分子聚集体 (supramolecular aggregates);(6) 在土壤中可通过化学交联 (chemical cross linking) 等共价作用(matrix assisted covalent interactions) 形成高分子量的超分子 (supramolecular assemblies);(7) 采用该模型计算得到的体相密度(bulk densities)和溶解度与实验值<sup>[25-28]</sup>吻合。在此前工作中,Diallo 等<sup>[29]</sup>已将该方法与 Flory-Huggins 溶液理论相结合,在不使用任何经验参数的情况下获得 18 种疏水有机化合物 (HOCs) 与溶解的 Chelsea 土壤 HA 的结合能的较好的估计。

由于缺乏腐殖酸晶体结构,一般理论计算只能采用简化模型,甚至仅研究特征的官能团的化学行为。比如 Minofar 等<sup>[30]</sup>讨论了甲酸、乙酸、苯甲

酸、苯酚阴离子等的钠盐在液(水)/气界面的化学行为。测量的表面张力和 MD 模拟确定甲酸钠的行为与溶液表面电解质行为的经典理论是一致的。同时,MD 的结果表明醋酸钠、苯甲酸钠和酚钠聚集在溶液-蒸气界面,而甲酸钠则分布在溶液中,并提出腐殖酸的表面活性主要源于醋酸根、苯甲酸根、酚基等官能团。这项工作体现出了实验与理论工作的相辅相成,说明借助于理论模拟,可以获得化学体系在分子水平上的动力学信息。

## 1.2 腐殖酸与金属离子的相互作用

腐殖酸的活性基团和特殊的结构使其能够与金属离子发生离子交换、表面吸附、配位络合等作用,尤其是羧基、酚和氨基可以与金属键合,从而影响重金属元素在环境中的种态和分布,调控重金属离子在土壤和地下水中的迁移、转化和生物效应<sup>[31]</sup>。据文献报道<sup>[32]</sup>,腐殖质对重金属离子的捕获容量很大,1 g 腐殖质可与数克金属离子络合。腐殖酸也能够与矿物质结合,形成一类配位能力和吸附能力更强的微球囊,可以捕获重金属离子,从而消除重金属离子污染。由于重金属在环境系统中的种态和分布决定了重金属在环境中可能的迁移和转化行为、潜在毒性和生物活性,因此,要想诠释重金属在环境中的迁移转化规律和长期污染风险,需要从金属的种态及影响其种态的作用机制出发,研究土壤和水环境中腐殖酸和金属离子的相互作用。

从结构上看,腐殖酸含有羧基、羟基等多种官能团,可与金属离子建立多种形式的相互作用。Schnitzer<sup>[33]</sup>提出 4 种可能的模式(图 3):1 个羧基与金属离子 M 形成有机盐或单齿络合物;1 个羧基和 1 个酚羟基(即水杨酸型官能团)与 M 形成二齿配合物;2 个羧基(即苯二酸型官能团)与 M 形成配合物;游离羧基与水合金属离子  $M(H_2O)_x$

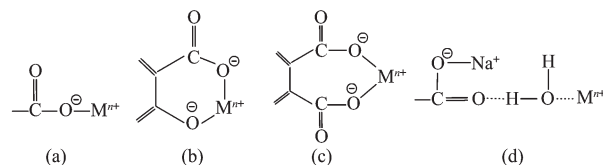


图 3 几种可能的 HA 与金属离子的作用模式

Fig.3 Several possible interaction mode of HA and metal ions

的静电相互作用等作用形式<sup>[34]</sup>。

这些复杂的作用模式有可能使单个高聚物分子通过金属离子产生稳定的折叠结构,或者多个高聚物分子与 1 个或几个金属离子联结而发生凝聚。一般认为<sup>[3]</sup>金属离子被限制在结合位点(1 个或 2 个阴离子位置)附近(位置结合)。但也有认为<sup>[35]</sup>金属离子可以在与聚合物表面相邻的一聚集层内作平行于表面的平移运动(区域结合)。这些结合模式均受到多种因素的影响,如聚电解质分子上金属离子荷载程度、聚电解质分子荷电量以及络合作用时的空间位阻等。另外,溶液环境也会造成影响,比如增加离子强度会改变腐殖酸的构象而改变络合作用;溶液中的阴离子如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等之间以及阳离子之间对阴离子的竞争等。

通过络合作用,腐殖酸不仅可以改变金属离子的化学种态,而且能够改变吸附剂胶体的稳定性和表面性质。此外,腐殖酸也会参与氧化性较强的金属离子的还原过程。因此腐殖酸对金属离子的吸附和迁移的影响是很复杂的。考虑到地质处置的核废物长远的安全性,掌握关于放射性和有毒金属离子在环境条件下的详细信息是非常必要的,包括相关的反应机理、热力学和动力学数据等。下面对腐殖酸与锕系金属的相互作用的若干研究进行总结。多年来,国内外多个研究组围绕腐殖酸对锕系在环境中的迁移行为的影响开展了大量工作,极大丰富了我们的知识。因篇幅所限,本文无法涵盖所有的工作,而仅涉及其中的若干工作,并侧重于近期进展。

## 2 腐殖酸与锕系金属离子的相互作用

锕系(actinide 或 actinoid, An)是指从锕(Ac)到镅(Lr)的一组原子序数 89~103 的重金属元素构成的过渡系,最初由 Seaborg 提出,其中从 Ac 到钷(Pm)具有未充满的  $5f$  轨道,而镎(Np)和 Lr 具有充满的  $5f$  轨道。这些元素大多为人工制造,且具有放射性。钍和铀是自然界存在的含量较丰富的锕系元素,在地壳中的含量分别为 10~15 和 2~4 ppm。多数锕系元素,尤其是 Pu、Np、Am 和 Cm,会通过多种途径进入环境体系。同时 Np、Pu、Am、Cm 也是乏燃料放射性毒性的主要来源<sup>[36]</sup>。因此,研究这些元素的吸附、迁移、氧化还原、以及与环

境中有机物质的相互作用等行为与核废料的安全处置息息相关。而较重的锕系元素(97~103)寿命短,产量少,对环境不构成潜在威胁。

腐殖酸可与有较强配位能力的锕系离子形成可溶性的复合物和稳定的胶体,并能够影响锕系离子的氧化态及吸附行为。这些都会对锕系离子在环境中的迁移产生影响<sup>[37-42]</sup>。比如腐殖酸具有较强的与三价锕系金属离子配位的能力,可影响锕系离子的吸附<sup>[43-49]</sup>。在较低 pH 时,会有大量的有机物质吸附在矿物表面,一般会导致金属离子吸附的增加;在较高 pH 时,由于金属离子与有机物质的配位以及后者在矿物表面吸附的减少,三价金属离子在矿物表面的吸附显著减少<sup>[48]</sup>。这些工作表明腐殖酸与锕系离子的相互作用受多种因素的影响,而尤以 pH 的影响更为显著<sup>[50]</sup>。

腐殖酸结构的复杂性和多样性使得研究腐殖酸与锕系离子相互作用的准确的分子机制十分困难,即使是采自同一地点而深度不同的土壤中的腐殖酸对  $\text{UO}_2^{2+}$  的吸附行为<sup>[51]</sup>也有明显的差异。因此,深入研究腐殖质与锕系元素的地球化学行为对放射性污染区域的风险评估和核废料的深层地质处置的长期安全评估至关重要。

### 2.1 腐殖酸对锕系金属离子的吸附及其运输的影响

HA 是具有亲脂性和亲水性的两亲分子体系,可通过分子内的活性基团如羧基、酚羟基等之间的氢键形成有较大比表面积的网状结构,提供束缚锕系等金属离子的受限空间,并能通过这些官能团与锕系离子进行化学键合。另外,在  $\text{pH} > 5$  的范围内,HA 一般为载有负电荷的胶体。这些结构特征使 HA 对阳离子表现出很强的吸附能力并能使复合体系稳定存在,因而被认为是金属离子的良好的吸附载体,进而影响其在环境中的迁移。

一般来说,对吸附行为的研究多采用 Freundlich 或 Langmuir 经验公式进行拟合。Freundlich 方程的形式为  $\lg C_s = \lg K + (1/n) \lg C_{eq}$ ,其中,  $K$  是与吸附能力有关的常数;  $1/n$  是吸附能或吸附强度;  $C_{eq}$  是溶液中吸附剂的浓度;而 Langmuir 经验公式可表达为  $c/Q = 1/(k \cdot b) + c/b$ ,式中,  $k$  和  $b$  是 Langmuir 常数,分别表示吸附系数

和吸附容量的大小,  $Q$  是每单位重量吸附质对吸附剂的吸附量,  $c$  是溶液中被吸附物的浓度。Langmuir 经验公式描述的吸附作用仅限于固体表面吸附位与吸附物分子间, 而忽略被吸附物种分子间作用力, 因此吸附是单分子层的。Langmuir 经验公式对 Freundlich 经验公式的改进在于考虑了吸附过程的动态平衡。两种模型均基于被吸附物较低分压或浓度的情况, 而对于较高浓度 (压力) 下发生多层吸附的体系, 则需要采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程处理。

在没有 HA 出现时, 金属离子可直接与矿物表面通过<sup>[52]</sup>外层吸附 (outer-sphere sorption)、内层表面络合 (inner-sphere surface complexation)、锕系胶体附着 (actinide colloid attachment)、表面沉积 (surface precipitation)、表面诱导氧化还原反应 (surface induced redox reaction)、共沉积/固溶体形成 (coprecipitation/solid solution formation) 等过程与表面相互作用 (图 4)。不同的机制的制约因素不同, 比如外层吸附过程因依赖于静电相互作用而受制于溶液的离子强度, 而内层表面络合过程则会受到 pH 的较大影响<sup>[53-57]</sup>。从动力学的角度, Ren 等<sup>[56]</sup>发现 U(VI) 在 MX-80 膨润土上的吸附是一个熵控制的自发过程, 在 303 K 时吸附自由能计算为  $20.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 并提出该吸附过程可描述为准二级反应, 焓变为正值, 故升高温度有利于 U(VI) 的吸附。

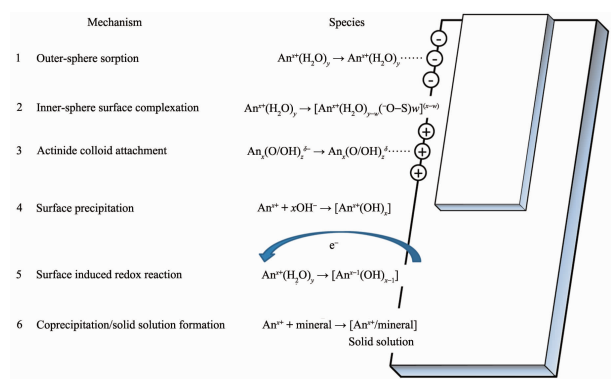


图 4 铜系离子在矿物质表面的可能的吸附机制 (图选自文献<sup>[52]</sup>)

Fig.4 Possible mechanisms for actinide sorption on mineral surface (figure from ref.<sup>[52]</sup>)

在有 HA 出现时, 由于铜系离子与 HA 的相互作用, 铜系元素在矿物表面的吸附会发生改

变, 因此不能忽略 HA 的影响。在环境中, HA 的尺寸在胶体大小范围之内, 至少在一个维度上, 其大小在 1~100 nm 之间, 可形成亲水胶体, 对水有高度亲和力, 在水溶液中溶剂化<sup>[58]</sup>。腐殖酸分子的形状与水中腐殖酸浓度、盐分浓度和 pH 有关。浓度由低到高, 或者在浓度低时, 电解质浓度由低到高, 分子由线形变为球形。在较低浓度时, 若  $\text{pH} > 6.5$ , 分子均为线形。2010 年, Iskrenova-Tchoukova 等<sup>[59]</sup>采用 MD 方法研究了天然有机物 (NOM, 或腐殖物) 在溶液环境中有形成胶体的倾向, 发现溶液中阳离子物种的组成和浓度、pH、温度和 NOM 自身的组成起重要作用。NOM 的羧基与溶解的金属阳离子之间较强的相互作用被认为是 NOM 大分子聚集的主要的化学作用。对于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  与 NOM 模型羧基及溶液中醋酸阴离子作用的 MD 研究加深了人们对羧基与金属阳离子相互作用的结构、能量、动力学、络合以及金属阳离子对于 NOM 聚合的影响的认识。

地质环境中的腐殖酸可以吸附在矿物表面。Sposito 提出<sup>[60]</sup>矿物表面吸附有机物是一个复杂的过程, 其机理有阳离子交换、质子化、阴离子交换、水桥、阳离子桥、配体交换、氢键、范德华力等。一般认为, 腐殖酸在无机胶体表面上的吸附及形成表面覆盖层的机理是配体交换<sup>[61]</sup>, 如图 5 所示<sup>[62]</sup>。

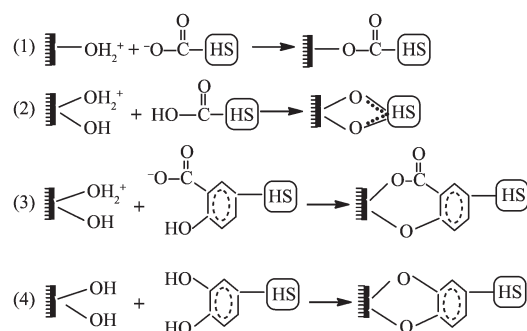


图 5 腐殖酸在矿物表面的吸附机制<sup>[62]</sup>

Fig.5 HA sorption reaction mechanisms on mineral surfaces<sup>[62]</sup>

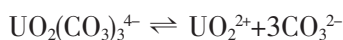
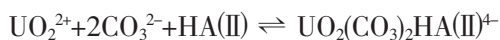
在自然环境中当铜系离子与腐殖酸共存时, 二者能够通过络合反应和氧化还原反应形成新的复合物胶体。在研究腐殖酸对地下水中  $^{237}\text{Np}$ 、 $^{238}\text{Pu}$  和  $^{241}\text{Am}$  的存在形态以及在黄土上的吸附时, 发现采自大亚湾 3 m 以下深土中的 HA 经提

纯处理后 90% 以上的 HA 分子达到胶体粒子大小的范围,并表现出胶体特性,可以与  $\text{Np(V)}$  形成假胶体(pseudocolloid),其形成几率随 HA 浓度增加而上升,并会与同时存在的 Pu 和 Am 结合形成假胶体。这种胶体的形成削弱了这些锕系离子在黄土上的吸附能力<sup>[63]</sup>。

这种复合物胶体对锕系离子迁移行为的影响取决于其尺寸大小和所带电荷。董文明等<sup>[62]</sup>将其总结为 4 个方面:(1) 胶体尺寸( $r$ )与地质介质孔径( $R$ )的匹配性;若  $r < R$ ,则胶体可随地下水运动;(2) 胶体所带电荷与基质表面电荷的相互作用;若两种电荷相反,则胶体将因为静电相互作用而沉积在基质表面;(3) 复合胶体的生成是一个可逆的过程,即以分子或水合离子形式迁移的离子不能忽略;(4) 腐殖酸在无机矿物上的吸附通常随 pH 及离子强度上升而下降<sup>[61]</sup>,胶体的稳定性也随地下水条件的改变而变化,所以研究锕系离子在环境中的迁移行为需综合考虑多种因素。

铀酰离子由于其高的稳定性和扩散能力而在理论与实验研究中引起广泛关注。为了研究铀酰离子在 HA 和碳酸根离子( $\text{CO}_3^{2-}$ )存在时的化学种态,Steudtner 等<sup>[64]</sup>运用低温时间分辨激光诱导荧光光谱(cryo-TRLFS)发现, $\text{U(VI)}$ /碳酸/HA 组成的三元配合物对  $\text{U(VI)}$  在环境条件下的分布有重要影响。在  $\text{pH}=8.5$  时, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  转化为  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{HA(II)}]^{4-}$ ,其稳定常数为  $\lg K=2.83 \pm 0.17$ 。

该研究考虑了以下 3 个可能的复合反应,发现随着 HA 浓度的增加, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$  逐渐转化为  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2\text{HA(II)}]^{4-}$ (图 6)。



Plaschke 等<sup>[65]</sup>采用扫描透射 X 射线显微镜(Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM)和  $\text{Cl}1s$  的近边 X 射线吸收精细结构谱学(NEXAFS)研究了不同 pH 条件下铀酰和  $\text{Eu(III)}$  与腐殖酸的相互作用,发现在  $\text{pH}=9$  时铀酰与 HA 形成的复合物比更高或者较低 pH 下的复合物稳定,且铀酰主要与 HA 的羧基作用。在较高或较低 pH 时,铀酰与 HA 的配位能力会受到限制,并且在碱性环境中, pH 继续升高( $>9$ ),会引起  $\text{U(VI)}$ -

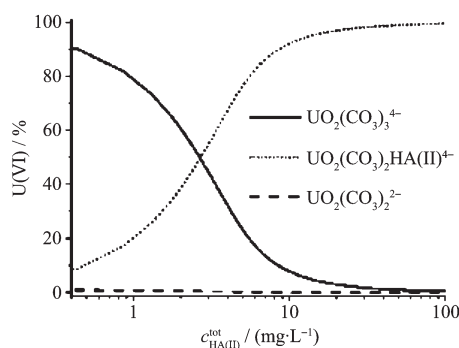


图 6 在 pH 8.5 及  $\text{CO}_2$  和 HA 存在时  $\text{U(VI)}$  种态随 HA 浓度的变化(图引自文献<sup>[64]</sup>)

Fig.6  $\text{U(VI)}$  species distribution at pH 8.5 in the presence of  $\text{CO}_2$  and HA as a function of the HA concentration ( $c_{\text{U(II)}}^{\text{tot}}=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $p_{\text{CO}_2}=32 \text{ Pa}$ )(figure from ref.<sup>[64]</sup>)

HA 复合物的分解。这表明铀酰与 HA 的络合反应可以通过改变溶液的 pH 而得到控制。

Ivanov 等<sup>[66]</sup>研究痕量水平(铀酰浓度  $8.4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时 HA ( $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对铀酰在膨润土(bentonite)上吸附的影响时,发现在碱性环境中无论 HA 出现与否,铀酰的吸附都大大减小,并将此归因于铀酰与碳酸根的络合;而对于离子强度的影响,发现在  $0.01 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内,增大离子强度会加强 HA 在膨润土上的吸附,但对铀酰的吸附影响不大。在 HA 存在条件下 pH 对铀酰的种态分布和在膨润土上的吸附的影响见图 7。作者也研究了铀浓度的影响,发现在酸性和中性条件下,痕量铀酰和较高浓度铀酰表现出相似的吸附行为;而在较高 pH 条件下,升高铀酰的浓度( $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )会大大增强铀酰的吸附(图 7)。

从图 7 看,HA 存在条件下膨润土对铀酰的吸附在碱性条件下要比没有 HA 出现时略高一些。这种影响可能来自于表面的性质。对赤铁矿(hematite)<sup>[67-68]</sup>和水合氧化铁(hydrous ferric oxide)<sup>[69]</sup>上铀酰吸附的研究发现了相反的趋势。

高岭石(kaolinite)因其分布广、结晶度好且晶体结构相对简单,并已被表征<sup>[70-76]</sup>而常被选为粘土矿物质吸附实验的材料<sup>[77]</sup>。在批式实验中, Křepelová 等<sup>[78]</sup>发现  $\text{U(VI)}$  在高岭石上的吸附受到 pH、 $\text{CO}_2$  和  $\text{U(VI)}$  与 HA 浓度的影响,HA 在酸性环境中可增强  $\text{U(VI)}$  的吸附,而在中性条件下会削弱  $\text{U(VI)}$  的吸附。Sachs 等<sup>[79]</sup>发现水溶液中  $\text{U(VI)}$  与腐殖

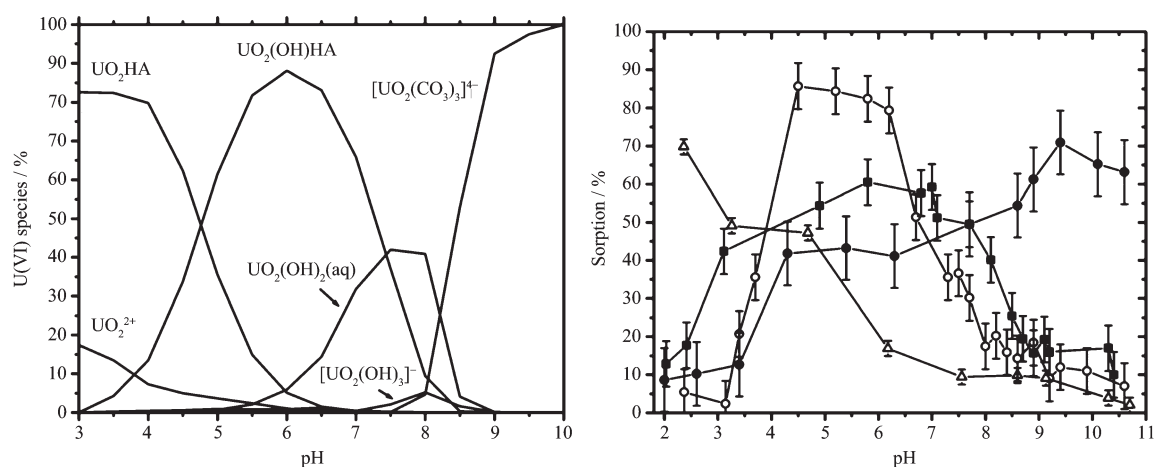


图 7 pH 值对铀酰的(左)种态和(右)在膨润土上的吸附的影响(图引自文献<sup>[66]</sup>)

Fig.7 pH dependences of (left) Uranyl speciation in the presence of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA at ionic strength  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{U}}=8.4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $p_{\text{CO}_2}=32 \text{ Pa}$ , and (right) the U(VI) sorption onto  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  bentonite in the absence of HA ( $\circ$ ) and in the presence of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA ( $\blacksquare$ ) and the sorption of HA on bentonite alone ( $\triangle$ ); Filled circles ( $\bullet$ ) represent the sorption of U(VI) at concentration  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  on bentonite in the presence of  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  HA (figure from ref.<sup>[66]</sup>)

酸的复合物没有荧光信号。这一点与 U(VI)与高岭石表面形成的复合物不同,因而可用来研究腐殖酸与高岭石表面与 U(VI)的竞争作用。根据时间分辨激光诱导荧光光谱(TRIFS)实验<sup>[80]</sup>,铀酰表现出较强的与高岭石表面相互作用的能力。即使在 HA 出现的条件下,铀酰也是直接吸附在高岭石表面,而不是通过 HA 与表面相互作用。实验也发现,含有 U(VI)/HA/高岭石的三元体系的荧光寿命比 U(VI)/高岭石二元体系短得多,并认为这是因为 HA 取代了吸附在高岭石表面的 U(VI)的配位水的缘故,即在三元体系中,U(VI)以 U(VI)-HA 复合物的形式通过 U-kaolinite 与表面相互作用,换句话

说,就是 HA-U-kaolinite,而不是 U(VI)-HA-kaolinite。

在此基础上,Křepelová 等<sup>[77]</sup>采用 UL<sup>III</sup>边 EXAFS 光谱技术研究了复合物的结构,测得在第一配位层,铀与酰基氧( $\text{O}_{\text{ax}}$ )和赤道面的 5 个 O 原子( $\text{O}_{\text{eq}}$ )的距离分别为  $0.177 \pm 0.002$  和  $0.234 \pm 0.002 \text{ nm}$ 。此外,另有 2 个分别与 1 个 Al/Si 原子作用的配位层,距离分别为 0.31 和 0.33 nm(见表 1)。在 pH 为 5~8 范围内,HA、空气中的  $\text{CO}_2$  以及 pH 对复合物的 EXAFS 结构参数没有明显影响。XPS 实验也发现,置入 HA 悬浮液的高岭石颗粒有相当大的一部分表面并没有被 HA 覆盖,说明 HA 与高岭石表面的作用有限。

表 1 几种二元和三元体系的 EXAFS 结构数据比较<sup>[77]</sup>

Table 1 Comparison of EXAFS structural parameters of several binary systems with a ternary system<sup>[77]</sup>

| System                    | $R_{\text{U-Oax}} / \text{nm } N=2$ | $R_{\text{U-Oeq}} / \text{nm } N=5$ | $R_{\text{U-Si/Al}} / \text{nm } N=1 \text{ or } 2$ | Ref. |
|---------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|------|
| U(VI)-kaolinite KGa-1b    | 0.180                               | 0.236-0.241                         | 0.31/0.33                                           | [81] |
| U(VI)-kaolinite KGa-2     | 0.180                               | 0.240                               | 0.33                                                | [82] |
| U(VI)-silica              | 0.179                               | 0.226                               | 0.272                                               | [83] |
| U(VI)-silica              | 0.176                               | 0.233                               | 0.308                                               | [84] |
| U(VI)-montmorillonite     | 0.178                               | 0.236                               | 0.342                                               | [85] |
| U(VI)-gibbsite            | 0.180                               | 0.240 ( $N=6$ )                     | 0.333                                               | [86] |
| U(VI)-goethite            | 0.180                               | 0.23~0.25 ( $N=4\sim5$ )            | —                                                   | [87] |
| U(VI)-natural HA          | 0.178                               | 0.239                               | —                                                   | [88] |
| U(VI)-synthetic HA        | 0.178                               | 0.239                               | —                                                   |      |
| U(VI)-natural HA          | 0.178                               | 0.237                               | —                                                   | [89] |
| U(VI)-HA-kaolinite Kga-1b | 0.177                               | $0.235 \pm 0.002$                   | 0.31/0.33                                           | [77] |

为了研究 pH=4 和 pH=5 时美国 Suwannee 河的 HA(SRHA)对铀酰在石英砂及表面沉积了赤铁矿粉的石英砂 (hematite coated silica sand, HCS) 中的迁移, Llesher 等<sup>[90]</sup>结合 ICP-MS 测 U 和 Fe、TOC 分析 (total organic carbon) 检测 DOC (dissolved organic carbon)、pH 分析、FICFF-ICPMS (flow field flow fractionation with online ICP-MS detection) 和 SUVA (specific UV absorbance) 等多种测量方法对填充有石英砂和 HCS 的色谱柱的淋洗液进行了表征。研究发现铀酰的迁移在预先用 SRHA 处理过的淋洗柱中会得到加强, 并且沉淀下来的铀酰也可以通过添加 SRHA 而进入流动相。其他工作也证实了腐殖酸<sup>[91]</sup>和其它天然有机物如富里酸<sup>[92]</sup>、地下水天然有机物<sup>[93]</sup>、土壤腐殖酸胶体<sup>[93]</sup>等对铀酰在以石英砂为固定相的体系中的转运性质的强化作用, 但程度大小受实验条件和实验体系等因素的影响。

对其它锕系元素的研究主要集中在 Th、Np、Pu、Cm 等元素上。由于 Th 相对于其它锕系元素具有较高的丰度, 对 Th 在环境中的迁移行为已有很多研究, 提出了可以用离子交换、化学吸附、物理吸附、表面络合 (内层络合和外层络合) 和表面沉淀 (外层沉淀和内层沉淀) 等机理较好地解释 Th(IV) 在粘土和氧化物表面的吸附解吸过程<sup>[94-95]</sup>。Th(IV) 在水溶液中的种态分布见图 8。凹凸棒石 (attapulgite) 是一种具有链层状结构、存在大量的晶体孔道的富含镁铝八面体的硅酸盐粘土矿物。由于  $Mg^{2+}$  对  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  广泛的同晶置换作用, 凹凸棒石的表面带有少量的永久性负电荷, 因此具有很强的物理和化学吸附能力<sup>[57,96]</sup>。吴王锁等<sup>[57]</sup>采用

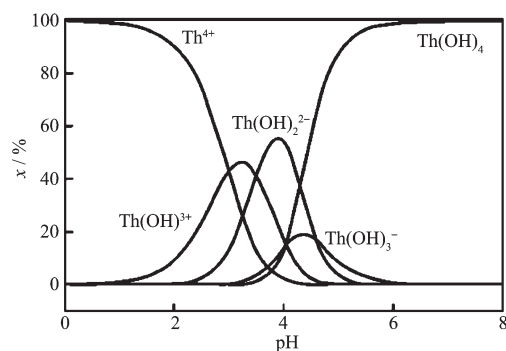


图 8 Th(IV) 在水溶液中的种态分布 (摘自文献<sup>[57]</sup>)

Fig.8 Speciation of Th(IV) in aqueous solution at  $I=0$ ,  $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (figure from ref.<sup>[57]</sup>)

静态批式的方法研究了 pH 值、离子强度、温度和腐殖酸浓度等因素对 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附和解吸的影响, 发现 Th(IV) 在凹凸棒石上的吸附是一个熵控制的自发过程, 主要通过内层络合形式进行, 升高温度或者在较低 pH ( $1.80 \pm 0.01$ ) 有助于吸附的进行。研究比较了 Langmuir、Freundlich 和 D-R (Dubini-Radushkevich) 3 种模型, 认为 Langmuir 经验公式最为适用。根据 Langmuir 和 D-R 模型的拟合, 得出凹凸棒石对 Th(IV) 单层最大吸附容量在  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  之间, 由溶液相转入吸附剂表面所引起的自由能变化平均吸附自由能  $E = (2\beta)^{-1/2}$  约为  $19.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (式中  $\beta$  为平均吸附自由能活度系数,  $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ )。还发现离子强度对吸附的影响较弱, 说明外层络合和离子交换的机制的贡献很小。

研究腐殖酸对  $^{244}\text{Cm}$  在二氧化硅胶体上吸附的影响<sup>[97]</sup>发现在较低 pH (<5) 和较高 pH (>8) 时, 加入 HA ( $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 会使 Cm 的吸附升高; 而在 pH 6.5~8.0 范围内会抑制 Cm 的吸附。另外, 实验发现这种抑制作用的程度与加入 Cm 和 HA 的顺序有关, 先加入 HA 的影响更为显著。这表明 Cm 可进入二氧化硅晶格从而减弱与 HA 的作用。

TRLFS 也被用于研究<sup>[98]</sup>中性环境下 Cm(III) 与 HA 和 OH- 或  $\text{CO}_3^{2-}$  的络合。对在腐殖酸或者富里酸存在下 Cm(III) 在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和蒙脱石上的吸附的 TRLFS 研究<sup>[99-100]</sup>推断出可形成三元表面复合物。

在自然环境中, Np 主要以 +5 价存在, 因此大多数研究关注 Np(V) 的种态和输运性质。Müller 和 Sasaki<sup>[101]</sup>采用溶剂萃取法研究了痕量五价镎 ( $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Np(V)) 与富里酸 (FA) 在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  下  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaClO}_4$  中的络合反应。研究考虑了 pH、离子强度、起始 FA 浓度及  $\text{Ca}^{2+}$  等溶液环境的影响, 发现钙离子的出现会阻碍镎与 FA 的络合, 并对文献中报道的络合常数<sup>[102-110]</sup>进行了总结 (图 9)。

也有学者以蛋白黑素 (melanoidin) 模拟腐殖酸, 并与蒙脱石混合制备混合黏土材料 (HCMs), 用以研究腐殖酸与 Np(V) 的相互作用对其在蒙脱石上吸附的影响<sup>[111]</sup>。结果显示, 在  $\text{pH} > 7$  时, 相比于 Np/蒙脱石二元体系, Np 在 HCMs 上的吸附减少。此前的 UV/Vis 吸收光谱实验<sup>[112]</sup>发现, pH 值增大会引起有机物的脱附。在这项研究中, 从蒙

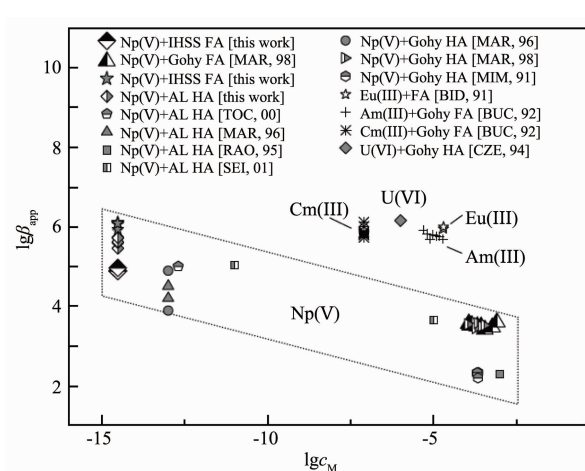


图 9 Np(V), U(VI), Am(III), Cm(III)和 Eu(III)等金属离子与 FA(黑)和 HA(灰)的络合常数(图引自文献<sup>[101]</sup>,图中数据来自文献<sup>[102-110]</sup>)

Fig.9 Complexation data of Np(V), U(VI), Am(III), Cm(III) and Eu(III) with fulvic (black) and humic acids (grey) as a function of metal ion concentration; Presented data was obtained at similar ionic strength ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ ) and at pH 6 (figure from ref.<sup>[101]</sup> and data in refs.<sup>[102-110]</sup>)

脱石上脱附的蛋白黑素会与 Np(V)络合,从而削弱 Np(V)在 HCMs 上的吸附。研究也发现,较低的 pH 会加强 Np(V)在 HCMs 上的吸附。这源于附着在蒙脱石上的蛋白黑素带来了更多的结合位点,通过与 Np 的络合作用导致了更多的 Np 在 HCMs 上的沉积。这与 Buda 等<sup>[47]</sup>在研究腐殖酸对 Pu(III)、Pu(IV)和 Th(IV)在高岭石上的吸附的研究观察到的结果是一致的。

Kuczewski 等<sup>[113]</sup>研究了实验室和天然地下水条件下低金属离子浓度时 Np 和 Pu 与腐殖酸的络合和还原行为,发现 Pu(III)和 Pu(IV)在天然地下水中表现出相似的迁移行为,表明在低价态下, Pu 的氧化态对其迁移行为影响不显著。对于 Np(V)与 HA 的络合,发现在 Np(V)浓度为  $10^{-3} \sim 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, Np 浓度增加,会导致 HA 与 Np 的结合常数 ( $\beta_{\text{LC}} = [\text{NpO}_2\text{-HA(I)}] / [\text{NpO}_2^+] \cdot [\text{HA(I)}]_{\text{free}}$ , LC 代表 loading capacity) 减小。这种浓度的影响在其他工作中也有报道<sup>[104-114]</sup>。作为对照, Kuczewski 等<sup>[113]</sup>发现浓度变化对铀酰和镅与 HA 的络合常数影响不大。这表现了 Np 在溶液中不同于其他锕系元素的化学行为。

对于金属离子与腐殖酸络合的研究,除了实

验方法外,理论计算也是一种有效手段。随着环境化学模型的发展和部分模型参数数据库的建立,研究人员越来越多地结合实验研究和数据模型计算,模拟分析水体、土壤和底泥等真实自然环境条件下的重金属-有机物之间的结合机制以及重金属的种态等,并得到了较好的模拟效果。此外可用量子化学和分子动力学等方法研究 HA 与溶液中金属阳离子的作用,这提供了一种在原子水平上理解和定量预测金属-HA 络合机理的非常有效的方法。运用这些实验手段、模型计算及其它理论方法,人们对 HA 与金属离子的相互作用进行了大量的研究<sup>[115]</sup>。

不过,由于腐殖酸的复杂性和多样性,理论计算在研究腐殖酸与锕系离子的相互作用中的应用受到腐殖酸准确建模的制约。现有的研究多基于实验数据搭建合理的模型。分子力场和量子化学的方法也得到了应用,但都是基于简化的腐殖酸模型,尤其是后者,受计算能力的限制,仅研究了锕系与腐殖酸的特征的官能团的相互作用。但这些数量有限的工作为我们认识腐殖酸与锕系离子相互作用的本质提供了很有价值的信息。

文献中有许多模型描述腐殖酸与金属离子的相互作用,根据描述腐殖酸分子的键合位点时采用方法的不同,其模型可分为两类:(1) 非连续结合位点(Discrete binding places),包括金属离子电荷的中和 (Metal Ion Charge Neutralization, MICN<sup>[116]</sup>),模型 VI<sup>[117]</sup>,多电解质模型(Polyelectrolyte Model<sup>[118]</sup>);(2) 连续分布函数 (NICA-Donnan<sup>[119]</sup>, CONICA<sup>[120]</sup>)方法。

在溶液体系中,共存离子会竞争相同的吸附位点,从而相互影响,包括水中金属离子与质子和腐殖酸的竞争性结合。基于经典的多组分模型在描述竞争吸附方面的不足, Benedetti 等<sup>[31]</sup>于 1995 年提出了非理想竞争吸附模型(non-ideal competitive adsorption, NICA)。这个模型能够描述多种离子( $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ )与提纯的泥炭腐殖酸的键合。1996 年, Kinniburgh 等将 Donnan 模型与 NICA 模型相结合,提出了一个用于研究离子与腐殖物质键合的 NICA-Donnan 模型,并用于研究  $\text{Th}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$ 和  $\text{Cm}^{3+}$ 与 HA 的相互作用<sup>[121]</sup>。

Ghosh 等采用分子力学和量子化学的方法研

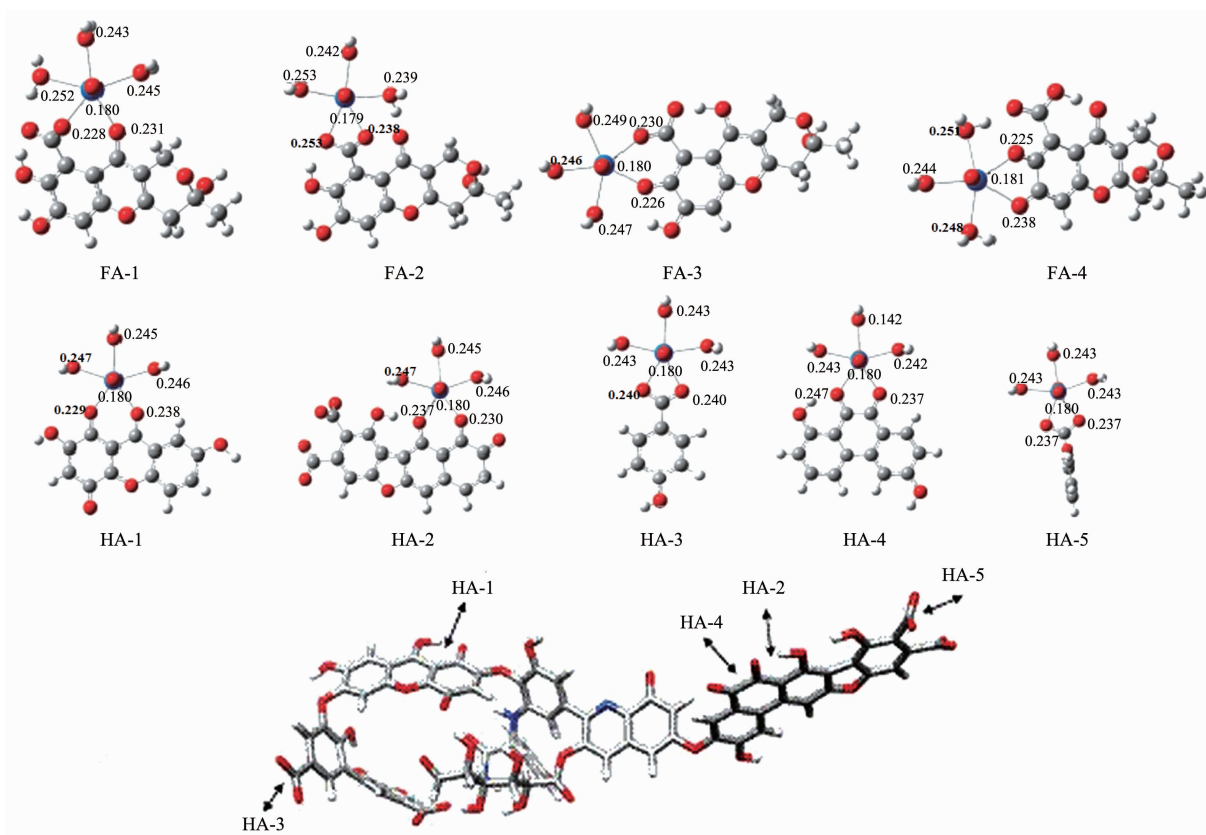


图 10 铀酰与 FA 的 4 种结合模式(FA1-FA4)和与 HA 的 5 种结合模式(HA1-HA5)以及采用密度泛函方法优化得到的 HA 的结构<sup>[122]</sup>

Fig.10 Optimized uranyl bound FA (FA1-FA4) and HA (HA1-HA5) structures (nm) and DFT optimized structure of HA<sup>[122]</sup>

究了铀酰离子与富里酸和腐殖酸的作用<sup>[122]</sup>。该研究基于 Wang 等<sup>[123]</sup>的 FA 模型和 Stevenson<sup>[7]</sup>的 HA 模型,分别比较了铀酰通过与 FA 的 4 种结合模式(FA1-FA4)和与 HA 的 5 种结合模式(HA1-HA5)形成的复合物,提出铀酰与 HA 和 FA 的相互作用不仅可以通过羧基建立,也可以通过氢键与相邻的醌和酚羟基作用,认为 FA1-FA3,HA-3 和 HA-5 分别为铀酰与 FA 和 HA 最可能的结合模式(图 10)。然而,由于该项工作采用简化的模型,并考虑了酚羟基的去质子化,这些复合物可能只在强碱性条件下存在。另外,有实验工作<sup>[124]</sup>显示 HA 基本上是通过羧基与 Np(IV, V),Pu(III),Th(IV)进行配位,将腐殖酸中的酚羟基进行甲基化从而弱化其配位能力后,Np(V)-HA 复合物的配位模式并没有受到明显影响,说明通常条件下酚羟基参与配位的可能性较低,或者去质子化并不构成其参与与金属离子作用的必要条件。

结合 TRIFS, Kremleva 等<sup>[125]</sup>以小的磷酸配体作为模型,使用相对论密度泛函方法研究了 U(VI)

与腐植酸中的磷酸基官能团的作用。理论和实验结果表明由于相当低的稳定常数,磷酸基团在腐殖酸对铀的络合中起很小的作用。

这些理论计算工作一方面突出简化模型体系的必要性,另一方面显示合理定义模型可以给出与实验一致的结果。可以预料,随着计算能力的提升和化学理论的发展,理论计算将在铜系与 HA 相互作用的研究中发挥日益显著的作用。

## 2.2 腐殖酸与铜系金属离子的氧化还原反应

一般来说,氧化还原过程控制着环境中金属离子的化学种态,进而影响其迁移行为。表 2 列出了部分铜系元素与环境关系密切的氧化态。腐殖酸具有氧化还原活性,可以将具有氧化活性的金属离子还原。实验室中<sup>[3]</sup>已发现腐殖酸可将 V(V)还原为 V(IV),Hg(II)还原为 Hg(0),Fe(III)还原为 Fe(II),Cr(VI)还原为 Cr(III),Pu(VI)还原为 Pu(V)和 Pu(IV),Np(VI)还原为 Np(V)。在现场研究中也发现,Pu(III, IV)/Pu(V, VI)之比与水中溶解有机物含量之间有很好的相关性,而还原得到的 Pu(IV)在土壤介质有

表 2 部分轻锕系元素的氧化态<sup>[128]</sup>  
Table 2 Oxidation states of light actinides

| Elements |     | Oxidation states <sup>(a)</sup> |   |    |     |  |
|----------|-----|---------------------------------|---|----|-----|--|
| Th       | III | IV                              |   |    |     |  |
| Pa       | III | IV                              | V |    |     |  |
| U        | III | IV                              | V | VI |     |  |
| Np       | III | IV                              | V | VI | VII |  |
| Pu       | III | IV                              | V | VI | VII |  |
| Am       | III | IV                              | V | VI |     |  |
| Cm       | III | IV                              |   |    |     |  |

<sup>(a)</sup> Environmentally most important oxidation states are in bold.

很强的吸附性能。值得注意的是,有研究<sup>[110,126]</sup>显示自然界存在的 HA 很难将铀酰中的六价铀还原,但实验室合成的含有还原态醌式结构的腐殖酸可以将 U(VI)还原为 U(IV)<sup>[127]</sup>。

据报道,腐殖酸的氧化还原活性主要来自于以半醌型自由基为电子供体/受体中间体的可逆的对苯二酚/醌氧化还原对偶(redox couple)<sup>[129-132]</sup>。另外,从酚羟基到酚氧自由基的氧化反应<sup>[133-136]</sup>,及随后的如偶联反应和互变异构化(tautomerization)<sup>[137]</sup>等重新生成酚羟基的过程也是腐殖酸氧化还原活性的来源之一。此外,有研究指出<sup>[42,138-140]</sup>有机物质中的硫(S)和氮(N)的还原形式也是可能的具有氧化还原活性的基团。醌式结构

与酚羟基对腐殖酸对 Np、Pu、U 的氧化还原的作用有不少研究<sup>[135-136,141-142]</sup>。已发现具有较多醌式结构单元的 HA 对 Pu(V)和 Np(V)的还原能力也要高得多<sup>[143]</sup>。由于腐殖酸结构和分布的复杂性,准确测量其还原电势十分困难。根据研究,其表观标准还原电势在 0.15 和 0.3 V 之间<sup>[132]</sup>。在实验室条件下,其还原电势报道为 0.5~0.7 V<sup>[3]</sup>。

为了增强腐殖酸的还原活性,可采用有机合成的方法制备具有醌式结构单元和酚羟基的类似于天然腐殖酸的合成腐殖酸(表 3)<sup>[127]</sup>。有关这方面的工作可参阅 Sachs 和 Bernhard 的综述文章<sup>[6]</sup>。

研究表明,这些合成的腐殖酸在 U(VI)<sup>[127]</sup>和 Np(V)<sup>[135]</sup>的还原实验中表现出比自然界的腐殖酸更强的还原性。实验也发现 Hyd-Glu 可以在酸性和中性的氧化环境中稳定 Np(IV),从而被用于研究 Np(IV)在高岭石上的吸附行为<sup>[149]</sup>。

铜系四价离子可与腐殖酸等有机物质形成稳定的可溶性复合物或胶体而使其流动性增强<sup>[37,150-151]</sup>。在氧化环境中,Np 主要以五价态存在(Np(V))。在这个价态下,Np 不容易被吸附在矿物质表面而具有较高的流动性。而在还原环境中,Np 会被还原为四价。即使在低的 pH 下,Np(IV)仍具有较强的水解能力而易于吸附在矿物质表面,因而被认为具有比 Np(V)弱得多的流动性<sup>[42,152]</sup>。然

表 3 几种合成的类腐殖酸化合物的表征及与商业和天然腐殖酸的对比

Table 3 Characterization of selected synthetic humic acid-like compounds and comparison with Aldrich and natural HA<sup>[127]</sup>

| Humic acid <sup>(a)</sup> |                        | Functional groups            |                                                  |                   | Ref.      |       |
|---------------------------|------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------|-------------------|-----------|-------|
|                           |                        | COOH (meq/g) <sup>(b)</sup>  | Phenolic/acidic OH (meq/g) <sup>(c)</sup>        | $n_{OH}/n_{COOH}$ |           |       |
|                           | Hyd-Gly (batch R12/02) | 4.30±0.14                    | 5.3±0.7                                          | 1.23              | [127]     |       |
|                           | Hyd-Glu (batch R13/02) | 3.65±0.14                    | 5.8±0.2                                          | 1.59              | [127]     |       |
|                           | Cat-Gly (batch R18/02) | 4.16±0.04                    | 6.6±0.7                                          | 1.59              | [127]     |       |
|                           | AHA (batch A2/98)      | 4.49±0.14                    | 3.1±0.1                                          | 0.69              | [144-145] |       |
|                           | Natural HA             | 1.5~5.7                      | 2.1~5.7                                          | —                 | [146]     |       |
| Redox properties          |                        |                              |                                                  |                   |           |       |
|                           | $E_0^*$ (mV)(d)        | $\Delta E/\Delta pH$ (mV/pH) | Fe(III) reducing capacity (meq/g) <sup>(e)</sup> |                   |           |       |
|                           |                        |                              | pH 3.0                                           | pH 9.2            |           |       |
|                           | Hyd-Gly                | 535±12                       | −65±3                                            | 8.8±0.2           | 27.5±2.7  | [127] |
|                           | Hyd-Glu                | 565±12                       | −64±12                                           | 10.7±0.2          | 33.6±4.0  | [127] |
|                           | Cat-Gly                | 517±12                       | −57±12                                           | 14.5±1.6          | 36.9±0.2  | [127] |
|                           | AHA                    | 571±9                        | −65±2                                            | 1.2±0.1           | 7.2±1.9   | [127] |

<sup>(a)</sup> Humic acids: Hyd-Gly: oxidation product from hydroquinone and glycine; Hyd-Glu: oxidation product from hydroquinone and glutamic acid; Cat-Gly: oxidation product from catechol and glycine; AHA: Aldrich HA; <sup>(b)</sup> By calcium acetate exchange<sup>[147]</sup>; <sup>(c)</sup> By radiometrical measurement<sup>[148]</sup>; <sup>(d)</sup> Formal redox potential<sup>[127]</sup>; <sup>(e)</sup> After equilibration of ~3 weeks<sup>[127]</sup>.

而,在 HA 存在时,在近中性环境中,发现  $\text{Np(IV)}$  在高岭石上的吸附变得非常小。这归因于溶液中  $\text{Np(IV)}$  与 HA 强的络合作用<sup>[149]</sup>。

Schmeide 等<sup>[142]</sup>研究了含硫腐殖酸中的还原态硫对  $\text{Np(V)}$  的还原反应。在天然腐殖酸中,一般来说硫的含量<sup>[7]</sup>不超过 2wt%,因而相对于醌和酚羟基等官能团,其还原性是次要的。受腐殖酸形成的前体和地质环境甚至分离方法的影响<sup>[153-154]</sup>,硫能以巯基、噻吩、硫化物、多硫化物等还原态形式以及亚砷、砷、磺酸根、硫酸根等氧化态形式存在。研究发现在土壤中腐殖质中还原态硫的比例在 10%<sup>[153]</sup>,而在一些水体中存在富里酸(50%)<sup>[138,153,155]</sup>、盐沼(salt marsh)中有腐殖酸(72%)<sup>[156]</sup>、污泥中的腐殖质(56%~62%)<sup>[140]</sup>、德国下萨克森州 Gorleben 水体中可溶性有机物(69%)和渠道海水(channel brine-derived)中的富里酸(61%)<sup>[157]</sup>体系中,还原态硫可高达 50%以上。

在弱酸性环境中(pH 5.0),富含包括巯基、二烷基硫化物及二硫化物等还原态硫的腐殖酸具有比不含还原态硫的腐殖酸具有更强的还原  $\text{Np(V)}$  的能力。然而,升高 pH 至 7.0~9.0,这些处在还原态的硫的结构单元对腐殖酸的还原性不再产生显著影响。这证明了在适当条件下,腐殖酸中的还原态硫也和醌式结构单元和酚羟基一样能够参与氧化还原反应。

### 3 结论与展望

本文对文献报道的腐殖酸对铜系元素在环境中的迁移和种态分布的影响这方面工作进行了总结。铜系离子在具有两亲分子特征的腐殖酸中的驻留原则上可通过物理吸附和化学吸附两种形式实现。前者通过腐殖酸的特定的折叠模式形成的微球囊将铜系离子裹挟其中,从而使铜系离子的运动受到球囊微环境的制约而改变其输运性质;后者通过铜系离子与腐殖酸上的羧基、羟基等活性基团络合等化学作用形成配位复合物,具有较强的稳定性。前者并不改变铜系离子的化学种态,而后者则不同。

腐殖酸对铜系等金属离子在环境中的分布和迁移的影响很复杂,涉及土壤化学、络合物化学、高分子化学、胶体化学等学科。已有的工作主

要集中在在宏观层面上研究腐殖酸的出现对铜系离子在地质介质中吸附和迁移行为的作用,而对于其中的分子机制较少涉及。近年来,随着 EXAFS 等技术的推广和应用,对腐殖酸与金属离子的研究也进入微观层面,使得在分子水平上深入理解腐殖酸与金属离子的相互作用成为可能。随着研究的深入,现在已经可以对 HA 进行修饰或通过导向性设计新的类似于腐殖酸的化合物,以便加强或屏蔽自然界出现的 HA 的某些功能,比如通过改变其分子内酚羟基/羧基比例,调控其氧化还原活性。

综上所述,HA 是微量金属元素的络合剂,对环境中金属离子的络合作用和还原作用极大地影响了放射性核素的迁移。考虑到核燃料循环的核废物和对核能需求的日益增长,研究 HA 与铜系元素的结合有重要的现实意义。就其研究现状来说,无论是从理论上还是实践上都很不完善。因此需要各学科的科学工作者通力合作,并从实验和理论两方面加强研究。

从实验的角度:土壤、沉积物和表面水中腐殖酸的分布对于铜系离子的迁移有重要影响。但是关于这些体系中铜系的化学种态的了解还有待深入,包括铜系离子与腐殖酸的络合等。

除了与金属离子络合以外,腐殖酸也可与进入环境中的金属纳米颗粒络合,从而影响它们的稳定性和毒性。纳米物质(NMs)与腐殖物的相互作用形成了纳米外层,大大改变了它们的聚集、沉积和毒性。NOM 的浓度通常要比人造的 NMs 要高出几个数量级,因此可能大幅度改变人造 NMs 的性质和行为。NMs 的行为和影响高度依赖于与表面相连的这些生物和环境成分的种类和数量。我们现在缺乏对 NMs 在环境和生化系统中转运的类型、速率和程度的知识。目前多数关于 NM-NOM 相互作用的研究用的是提取的腐殖质。NOM 为 NMs 提供电荷和位阻稳定,虽然也会导致桥凝固,因此它们的作用是复杂的,很难预测。NMs 表面的 NOM 外层会影响它们与表面的键合。NOM 也会改变表面化学,例如改变 NMs 的氧化态。NMs 的还原态的改变会影响它的毒性和作用机理<sup>[158]</sup>。2012 年,Levard 等<sup>[159]</sup>研究了环境对 Ag 纳米颗粒(Ag-NPs)性质、迁移、寿命和毒性的影

响,讨论了 Ag-NPs 在多种溶液环境中的主要迁移过程,尤其是由于与有机配体作用形成的金属 Ag 核,和迁移过程对于其物理和化学稳定性和毒性的影响,同时也留下了未解的问题,如 Ag-NPs 及新形成的迁移产物,尤其是  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,与 NOM 的结合模式,以及 NOM 对  $\text{Ag}_2\text{S}$  的稳定性的影响等。2013 年,Chekli 等<sup>[160]</sup>研究和对比了 HA 和 SRNOM (Suwannee River natural organic matter)对  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子 (NPs) 修饰的影响。结果表明 HA 比 SRNOM 覆盖的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子形成的结块更松散,更容易分解。这些工作说明 HA 与纳米材料的相互作用已开始引起注意,但对于 HA 与含铜系的纳米体系的相互作用还鲜有报道。

从理论的角度,腐殖酸复杂的结构使得搭建与实验具有可比性的模型体系十分困难。现在虽然有多个研究组致力于发展基于实验数据的快速可靠的建模方法,多受制于计算量和构型完备性的限制。如何能在准确度、计算量、与实验可比性等方面进行改进和提高是值得思考并解决的问题。

基于第一性原理的方法也已经用来研究铜系离子与 HA 官能团的相互作用,但由于方法和计算能力的局限性,采用第一性原理的方法研究 An-HA 动力学还是一件很困难的工作。随着计算机运算能力的提升和理论模型的改进,在未来将有可能开展 An-HA 的从头算动力学。这将有助于从电子结构的角度理解 An-HA 相互作用的动力学演化,加深我们对铜系在环境中的迁移性质的理解。

**致谢:** 作者非常感谢四川大学刘宁和廖家莉教授对本文提出的宝贵建议。

## 参考文献:

- [1] LIU Yuan-Fang (刘元方). *J. Nucl. Radiochem.*(核化学与放射化学), **1990**,**12**(1):1-8
- [2] LI Bing(李兵), ZHU Hai-Jun(朱海军), LIAO Jia-Li(廖家莉), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2007**,**19**(12):1289-1295
- [3] TAO Zu-Yi(陶祖贻), LU Chang-Qing(陆长青). *J. Nucl. Radiochem*(核化学与放射化学), **1992**,**14**(2):120-125
- [4] GUO Liang-Tian(郭亮天), SHI Ying-Xia(史英霞). *Radiat. Prot. Bull.*(辐射防护通讯), **2003**,**23**(4):16-23
- [5] LIU Qi-Feng(刘期凤), LIU Ning(刘宁), LIAO Jia-Li(廖家莉), et al. *Chem. Res. Appl.*(化学研究与应用), **2006**,**18**(5):465-471
- [6] Sachs S, Bernhard G. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2011**,**290**(1):17-29
- [7] Stevenson F J. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn.. New York: Wiley, **1994**.
- [8] Xia K, Weesner F, Bleam W F, et al. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1998**,**62**:1240-1246
- [9] Diallo M S, Simpson A, Gassman P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**(9):1783-1793
- [10] Carhart R E, Smith D H, Brown H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**,**97**(20):5755-5762
- [11] Smith D H, Gray N A B, Nourse J G, et al. *Anal. Chim. Acta*, **1981**,**133**(4):471-197
- [12] Abe H, Okuyama T, Fujiwara F, et al. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1984**,**24**(4):220-229
- [13] Kudo Y, Sasaki S. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1985**,**25**(3):252-257
- [14] Funatsu K, Miyabaski N, Sasaki S. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1988**,**28**(1):9-18
- [15] Oshima T, Ishida Y, Sato K, et al. *Anal. Chim. Acta*, **1980**, **122**(2):95-102
- [16] Bangov I P. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**,**34**(2):277-286
- [17] Contreras M L, Rozas R, Valdiviaso R. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**,**34**(3):610-616
- [18] Faulon J L, Vandenbroucke M, Drappier J M, et al. *Adv. Org. Geochem.*, **1981**,**16**:981-993
- [19] Faulon J L. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1994**,**34**(1):197-206
- [20] Schluten H R, Schnitzer M. *Naturwissenschaften*, **1993**,**80**(1):29-30
- [21] Steelink, C. *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*, Aiken G R, McKnight D M, Wershaw R L, et al. Eds., New York: John Wiley, **1985**:457-476
- [22] Engebretson R R, von Wandruszka, R. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**,**28**(11):1934-1941
- [23] Jansen S, Malaty S, Nwabara M, et al. *Mater. Sci. Eng.*, **1996**,**C4**(3):175-179
- [24] Sein L T, Varnum J M, Jansen S A. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**,**33**(4):546-552
- [25] Chiou C T, Porter P E, Schmedding D. *Environ. Sci. Technol.*, **1983**,**17**(4):227-231
- [26] Orlov D S. *Humic Substances of Soils and General Theory of Humification; Russian Translation Series 111*, A. A. Balkema: Brookfield, VT, **1995**.

- [27]Brown P A, Leenheer J A. *Humic Substances in The Suwannee River Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures*, USGS, Open-File Report 87-557; 311, **1989**.
- [28]Poerschman J, Kopinke F D. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **35**(6):1142-1148
- [29]Diallo M S, Faulon J L, Goddard W A III, et al. *Humic Substances: Structures, Models and Functions*; Davies. G, Ghabbour, E A, Eds., Cambridge: Royal Society of Chemistry, **2001**:221
- [30]Minofar B, Jungwirth P, R. Das M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, **111**(23):8242-8247
- [31]Benedetti M F, Milne C J, Kinniburgh D G, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, **29**(2):446-457
- [32]ZENG Lei(曾蕾), YI Cheng(易诚), ZHOU Chong-Wen(周崇文), et al. *Res. Survey Environ.*(资源调查与环境), **2010**, **31**(2):136-143
- [33]Schnitzer M. *12th International Congress of Soil Sci.* India: New Delhi, **1982**, **5**:67-78
- [34]Gamble D S, Marinsky J A, Langford C H. *Ion Exchange and Solvent Extraction*. Marinsky J A, Marcus Y, Ed., New York, **1985**, **9**:373
- [35]Manning G S. *Biophys. Chem.*, **1977**, **7**(2):95-102
- [36]Lecomte M, Lacquement J. *Clefs CEA*, **2002**, **46**:13-17
- [37]Artinger R, Marquardt C M, Kim J I, et al. *Radiochim Acta*, **2000**, **88**:609-612
- [38]Artinger R, Rabung T, Kim J I, et al. *J. Contam. Hydrol.*, **2002**, **58**:1-12
- [39]Choppin G R. *Radiochim. Acta*, **1992**, **58/59**:113-120
- [40]Kim J I. *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*. Freeman A J, Keller C, Eds., New York: Elsevier, **1986**. Chap. 8
- [41]Silva R J, Nitsche H. *Radiochim. Acta*, **1995**, **70/71**:377-396
- [42]Schmeide K, Sachs S, Bernhard G. *Sci. Total Environ.*, **2012**, **419**:116-123
- [43]Sakuragi T, Sato S, Kozaki T, et al. *Radiochim. Acta*, **2004**, **92**:697-702
- [44]Samadfam M, Jintoku T, Sato S, et al. *Radiochim. Acta*, **2000**, **88**:717-721
- [45]Benes P, Stamberg K, Siroky L, et al. *Radioanal. Nucl. Chem.*, **2002**, **254**(2):231-239
- [46]Bruggeman C, Liu D J, Maes N. *Radiochim. Acta*, **2010**, **98**(9-11):597-605
- [47]Buda R A, Banik N L, Kratz J V. et al. *Radiochim. Acta*, **2008**, **96**:657-665
- [48]Rabung T, Geckeis H, Kim J I, et al. *Radiochim. Acta*, **1998**, **82**:243-248
- [49]Montavon G, Rabung T, Geckeis H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, **38**(16):4312-4318
- [50]Tao Z Y, Li W J, Zhang F M, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, **265**:221-226
- [51]Liao J L, Liu N, Zhang D, et al. *Nucl. Sci. & Technol.*, **2007**, **18**(5):287-293
- [52]Geckeis H, Lützenkirchen J, Polly R, et al. *Chem. Rev.*, **2013**, **113**:1016-1062
- [53]Tan X L, Chang P P, Fan Q H, et al. *Colloid. Surf. A*, **2008**, **328**:8-14
- [54]Tan X L, Fan Q H, Wang X K, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43**(9):3115-3121
- [55]Fan Q H, Shao D D, Lu Y, et al. *Chem. Eng. J.*, **2009**, **150**:188-195
- [56]Ren X, Wang S, Yang S, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2010**, **283**:253-259
- [57]XU Jun-Zheng(许君政), FAN Qiao-Hui(范桥辉), BAI Hong-Bin(白洪彬), et al. *J. Nucl. Radiochem*(核化学与放射化学), **2009**, **31**(3):179-185
- [58]Ghosh M, Schnitzer M. *Soil Sci.*, **1980**, **129**:266-276
- [59]Iskrenova-Tchoukova E, Kalinichev A G, Kirkpatrick R J. *Langmuir*, **2010**, **26**(20):15909-15919
- [60]Sposito G. *Surface Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, **1984**.
- [61]Gu B, Schmitt J, Chen Z, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, **28**(1):38-46
- [62]DONG Wen-Ming(董文明), DU Jin-Zhou(杜金州), TAO Zu-Yi(陶祖贻). *At. Energ. Sci. Technol.*(原子能科学技术), **2000**, **34**(1):92-96
- [63]SHI Ying-Xia(史英霞), GUO Liang-Tian(郭亮天). *J. Nucl. Radiochem.*(核化学与放射化学), **2003**, **25**(1):22-25
- [64]Steudtner R, Sachs S, Schmeide K, et al. *Radiochim. Acta*, **2011**, **99**:687-692
- [65]Plaschke M, Rothe J, Denecke M A, et al. *AIP Conf. Proc.*, **2010**, **1221**:144-149
- [66]Ivanov P, Griffiths T, Bryan N D, et al. *J. Environ. Monit.*, **2012**, **14**:2968-2975
- [67]Murphy R J, Lenhart J J, Honeyman B D. *Colloids Surf. A*, **1999**, **157**:47-62
- [68]Lenhart J J, Honeyman B D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, **63**(19/20):2891-2901
- [69]Payne T E, Davis J A, Waite T D. *Radiochim. Acta*, **1996**, **74**:239-243
- [70]Moll W F Jr. *Clays Clay Miner.*, **2001**, **49**(5):374-380
- [71]Mermut A R, Cano A F. *Clays Clay Miner.*, **2001**, **49**(5):381-386
- [72]Chipera S J, Bish D L. *Clays Clay Miner.*, **2001**, **49**(5):398-409
- [73]Wu W. *Clays Clay Miner.*, **2001**, **49**(5):446-452

- [74]Madejová J, Komadel P. *Clays Clay Miner.*, **2001**,**49**(5):410-432
- [75]Kogel J E, Lewis S A. *Clays Clay Miner.*, **2001**,**49**(5):387-392
- [76]Borden D, Giese R F. *Clays Clay Miner.*, **2001**,**49**(5):444-445
- [77]Křepelová A, Reich T, Sachs S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**,**319**(1):40-47
- [78]Křepelová A, Sachs S, Bernhard G. *Radiochim. Acta*, **2006**, **94**(12):825-833
- [79]Sachs S, Brendler V, Geipel G. *Radiochim. Acta*, **2007**,**95** (2):103-110
- [80]Křepelová A, Brendler V, Sachs S, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**(17):6142-6147
- [81]Reich T, Reich T Ye. Amayri S, et al. *AIP Conf. Proc.*, **2007**,**882**:179-183
- [82]Thompson H A, Parks G A. Brown G E, *Adsorption of Metals by Geomedia*, Jenne Jr. E. A. Ed., San Diego: Academic Press, **1998**:349
- [83]Reich T, Moll H, Arnold T, et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1998**,**96**:237-243
- [84]Sylwester E R, Hudson E A, Allen P G. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**,**64**:2431-2438
- [85]Hennig C, Reich T, Dähn R, et al. *Radiochim. Acta*, **2000**, **90**(9-11):653-657
- [86]Arnold T, Scheinost A C, Baumann N, Annual report 2006, Report FZD-459, Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, **2007**:53
- [87]Sherman D M, Peacock C L, Hubbard C G. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2008**,**72**(2):298-310
- [88]Schmeide K, Sachs S, Bubner M, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**,**351**:133-140
- [89]Denecke M A, Pompe S, Reich T, et al. *Radiochim. Acta*, **1997**,**79**:151-157
- [90]Leshner E K, Honeyman B D, Ranville J F. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2013**,**109**:127-142
- [91]Mibus J, Sachs S, Pflingsten W, et al. *J. Contam. Hydrol.*, **2007**,**89**:199-217
- [92]Tinnacher R. *Thesis for the Doctorate of Colorado School of Mines*(科罗拉多矿业大学博士论文). **2008**.
- [93]Crancon P, Pili E, Charlet L. *Sci. Total Environ.*, **2010**,**408**: 2118-2128
- [94]Reiller P, Casanova F, Moulin V. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**(6):1641-1648
- [95]Xu D, Wang X K, Chen C L, et al. *Radiochim. Acta*, **2006**, **94**(8):429-434
- [96]ZHENG Zi-Li(郑自立), SONG Mian-Xin(宋绵新), YI Fa-Cheng(易发成), et al. *Palygorskite in China*(中国坡缕石). Beijing: Geological Publishing House, **1997**:33-34
- [97]Kar A S, Kumar S, Tomar B S, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**,**186**:1961-1965
- [98]Panak P, Klenze R, Kim J I. *Radiochim. Acta*, **1996**,**74**:141-146
- [99]Wang X K, Rabung T, Geckeis H, et al. *Radiochim. Acta*, **2004**,**92**(9-11):691-695
- [100]Takahashi Y, Kimura T, Minai Y. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2002**,**66**:1-12
- [101]Müller K, Sasaki T. *Radiochim. Acta*, **2013**,**101**(1):1-6
- [102]Kim J I, Sekine T. *Radiochim. Acta*, **1991**,**55**(4):187-192
- [103]Marquardt C, Kim J I. *Radiochim. Acta*, **1998**,**81**:143-148
- [104]Rao L F, Choppin G R. *Radiochim. Acta*, **1995**,**69**:87-95
- [105]Seibert A, Mansel A, Marquardt C M, et al. *Radiochim. Acta*, **2001**,**89**(8):505-510
- [106]Marquardt C, Herrmann G, Trautmann N. *Radiochim. Acta*, **1996**,**73**:119-126
- [107]Tochiyama O, Yoshino H, Kubota T, et al. *Radiochim. Acta*, **2000**,**88**(9-11):547-552
- [108]Buckau G, Kim J I, Klenze R, et al. *Radiochimica Acta*, **1992**,**57**:105-111
- [109]Bidoglio G, Grenthe I, Qi P, et al. *Talanta*, **1991**,**38**(9):999-1008
- [110]Czerwinski K R, Buckau G, Scherbaum F, et al. *Radiochim. Acta*, **1994**,**65**:111-119
- [111]Vicente Vilas V, Kratz J V. *Radiochemistry*, **2012**,**54**(1): 64-68
- [112]Vicente Vilas V, Mathiasch B, Huth J, et al. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2010**,**74**(6):2239-2245
- [113]Kuczewski B, Seibert A, Kratz J V, et al. *Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft Wissenschaftliche erichte FZKA 6999*. Marquardt C M Ed., Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **2004**.
- [114]Kuczewski B, Marquardt C M, Seibert A, et al. *Anal. Chem.*, **2003**,**75**:6769-6774
- [115]Maher K, Bargar J R, Brown Jr G E. *Inorg. Chem.*, **2013**, **52**:3510-3532
- [116]Kim J I, Czerwinski K R. *Radiochim. Acta*, **1996**,**73**:5-10
- [117]Tipping E. *Auatic Geochem.*, **1998**,**4**:3-48
- [118]Torres R A, Choppin G R. *Radiochim. Acta*, **1984**,**35**:143-148
- [119]Kinniburgh D G, Milne C J, Benedetti M F, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**,**30**(5):1687-1698
- [120]Van Riemsdijk W H, de Wit J C M, Mous S L J, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**,**183**:35-50
- [121]Milne C J, Kinniburgh D G, van Riemsdijk W H, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**,**37**(5):958-971
- [122]Sundararajan M, Rajaraman G, Ghosh S K. *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.*, **2011**,**13**(40):18038-18046
- [123]Wang J F, Fang M F, Huang H Q, et al. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2003**,**E59**:o1517
- [124]Sachs S, Schmeide K, Brendler V, et al. *Investigation on the Complexation Behaviour of Humic Acids and Their Influence on the Migration of Radioactive and Non-radioactive Substances Under Conditions Close to Nature*. Marquardt C. M. Ed., Appendix A, **2004**:19-94
- [125]Kremleva A, Zhang Y, Shor A M, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**,**22**:3636-3644
- [126]Reiller P. *Radiochim. Acta*, **2005**,**93**(1):43-55
- [127]Sachs S, Bernhard G. *Geoderma*, **2011**,**162**:132-140
- [128]Runde W. *Los Alamos Science*, **2000**,**26**:392-411
- [129]Lovley D R, Coates J D, Blunt-Harries E L, et al. *Nature*, **1996**,**382**:445-448
- [130]Scott D T, McKnight D M, Blunt-Harris E L, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**,**32**(19):2984-2989
- [131]Cory R M, McKnight D M. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**,**39**(21):8142-8149
- [132]Aeschbacher M, Vergari D, Schwarzenbach R P, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**,**45**(19):8385-8394
- [133]Helburn R S, MacCarthy P. *Anal Chim Acta*, **1994**,**295**(3):263-272
- [134]Rocha J C, Sargentini E, Zara L F, et al. *Talanta*, **2003**,**61**(5):699-707
- [135]Schmeide K, Bernhard G. *Radiochim. Acta*, **2009**,**97**(11):603-611
- [136]Sachs S, Bernhard G. *Geoderma*, **2011**,**162**:132-140
- [137]Musso H. *Oxidative Coupling of Phenols*. Taylor W I, Battersby A R, Eds., New York: Marcel Dekker, **1967**:1-94
- [138]Fimmen R L, Cory R M, Chin Y P, et al. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2007**,**71**:3003-3015
- [139]Ratasuk N, Nanny M A. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**(22):7844-7850
- [140]Szulczewski M D, Helmke P A, Bleam W F. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**,**35**(6):1134-1141
- [141]Marquardt C M, Seibert A, Artinger R, et al. *Radiochim Acta*, **2004**,**92**(9-11): 617-623
- [142]Shcherbina N S, Perminova I V, Kalmykov S N, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**,**41**(20):7010-7015
- [143]Shcherbina N S, Kalmykov St N, Perminova I V, et al. *J. Alloys Compd.*, **2007**,**444-445**:518-521
- [144]Sachs S, Schmeide K, Brendler V, et al. *Investigation of the Complexation and Themigration of Actinides and Non-radioactive Substances with Humic Acids under Geogenic Conditions*. Wissenschaftlich-Technische Berichte, FZR-399, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden, **2004**.
- [145]Sachs S, Bernhard G. *Radiochim. Acta*, **2005**,**93**(3):141-145
- [146]Stevenson F J. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edn. New York: Wiley, **1994**.
- [147]Schnitzer M, Khan S U. *Humic Substances in the Environment*, New York: Marcel Dekker, **1972**.
- [148]Bubner M, Heise K H. *Institute of Radiochemistry*. Annual report 1993. FZR-43, Forschungszentrum Rossendorf, Dresden. Nitsche H, Bernhard G, Eds., **1994**.
- [149]Schmeide K, Bernhard G. *Appl Geochem*, **2010**,**25**(8):1238-1247
- [150]Reiller P E, Evans N D M, Szabo G. *Radiochim Acta*, **2008**,**96**(6):345-358
- [151]Evans N, Warwick P, Lewis T, et al. *Environ. Chem. Lett.*, **2011**,**9**(1):25-30
- [152]Neck V, Kim J I. *Radiochim. Acta*, **2001**,**89**(1):1-16
- [153]Xia K, Weesner F, Bleam W F, et al. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1998**,**62**:1240-1246
- [154]Hutchison K J, Hesterberg D, Chou J W. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2001**,**65**:704-709
- [155]Einsiedl F, Mayer B, Schäfer T. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**,**42**(7):2439-2444
- [156]Vairavamurthy M A, Maletic D, Wang S K, et al. *Energy Fuels*, **1997**,**11**:546-553
- [157]Schäfer T, Buckau G, Artinger R, et al. *Organ Geochem*, **2005**,**36**:567-582
- [158]Lowry G V, Gregory K B, Apte S C, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**,**46**:6893-6899
- [159]Levard C, Hotze E M, Lowry G V, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**,**46**:6900-6914
- [160]Chekli L, Phuntsho S, Roy M. *Sci. Total Environ.*, **2013**,**461/462**:19-27