

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С МИКРОЭЛЕМЕНТАМИ/РАДИОНУКЛИДАМИ В СОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ

© 2020 г. И. В. Волков*, Е. В. Поляков**

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
e-mail: *ilyavolkov@ihim.uran.ru; **polyakov@ihim.uran.ru*

Получена 13.02.2019, после доработки 13.02.2019, принята к публикации 09.04.2019

Рассмотрено современное состояние исследований в области физикохимии комплексообразования гуминовых кислот с катионами, включая радионуклиды, в водных растворах. Проанализированы количественные данные, характеризующие устойчивость гуматных комплексов, теоретические подходы к их определению и проблемы описания реакционной способности гуматных комплексов с учётом объективной сложности химической природы гуминовых кислот как одного и основных классов природных гуминовых веществ.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, комплексообразование, сорбция, коллоиды, микроэлементы, радионуклиды

DOI: 10.31857/S003383112002001X

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые кислоты являются частью обширного класса природных гуминовых веществ (ГВ), представляя собой смесь комплексов органических соединений, возникшую в результате разложения остатков растений и животных (гумификации) [1, 2]. ГВ находятся в почве, донных отложениях, поверхностных водах повсеместно, а потому знание физико-химических закономерностей взаимодействия гуминовых веществ с радионуклидами, в водных растворах и донных отложениях, последствия такого взаимодействия в отношении межфазного распределения являются важным фактором создания сорбционных барьеров, проектирования зданий и сооружений для депонирования радиоактивных отходов, выработки стратегии и тактики дезактивации радиоактивно/химически загрязнённых территорий и промышленных площадок ядерно-топливного цикла. ГВ – это тёмно-окрашенные высокомолекулярные вещества, представляющие собой сложную смесь макромолекул переменного состава. Они участвуют в гетерогенных реакциях гидрофильными и гидрофобными группами, способными реагировать и с ионами металлов, и органическими молекулами. [1, 2].

Молекулярная масса ГВ распределена в диапазоне 1–1000 кДа [2]. В зависимости от отношения к кислотам различают следующие основные группы ГВ: гуминовые кислоты (ГК), растворимые в щелочных растворах и осаждающиеся в кислой среде; фульвокислоты, растворимые как в кислых, так и в щелочных растворах; гумины, нерастворимые во всём диапазоне pH. Предложенные к настоящему моменту варианты интерпретации состава гуминовых кислот, как составной части ГВ, имеют характер гипотетических блок-схем, так как инструментальными методами пока невозможно точно определить расположение атомов и атомных групп в неоднородной смеси природных ГВ [1–5]. В схеме рис. 1 структурной основой ГК является бензольный каркас и функциональные группы (гидроксильные, карбоксильные, карбонильные). Остаток сахарозы характеризует возможность наследования фрагментов исходного биологического материала, например, углеводов, при неполной гумификации. На схеме рис. 2 акцент делается на типы функциональных групп, нерегулярность строения и гетерогенность структурных элементов ГК [1]. Более сложные схемы учитывают гетерогенное включение неорганических ионов в ГК

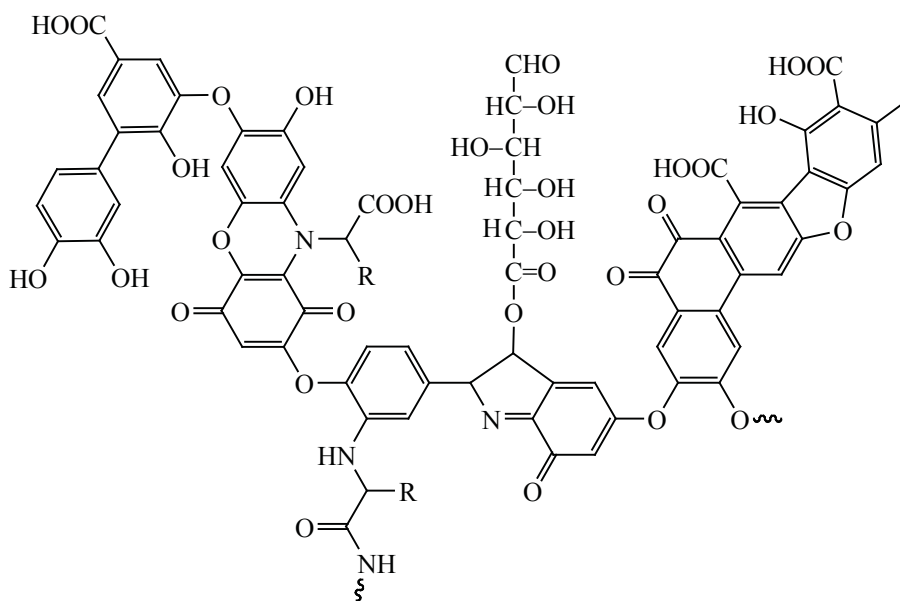


Рис. 1. Пример молекулярной структуры ГК по Стивенсону [5].

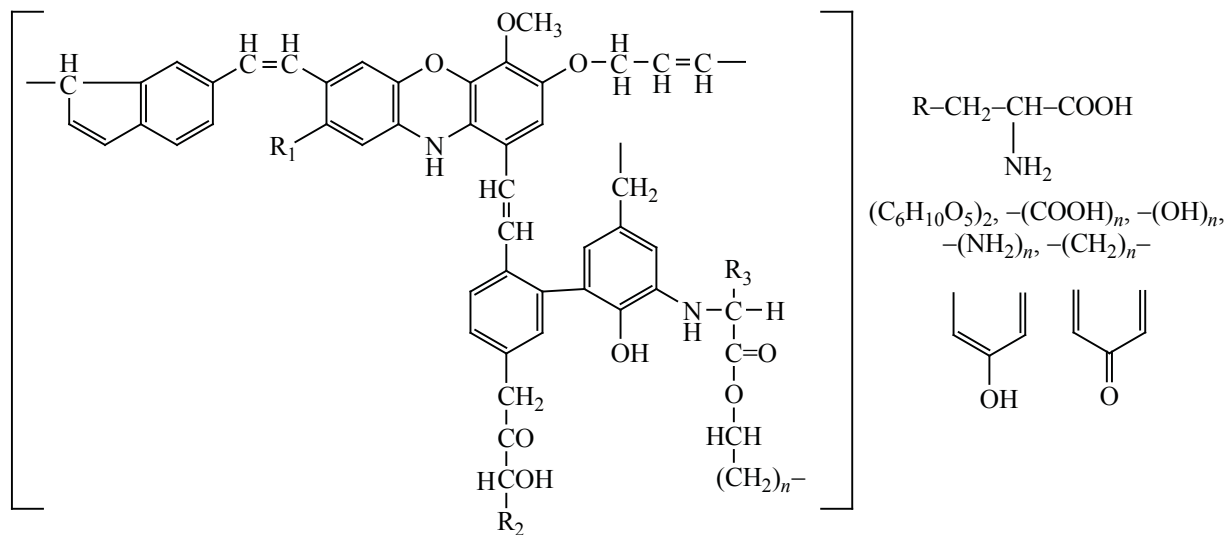


Рис. 2. Структурная ячейка ГК по Орлову [1]. В квадратных скобках – негидролизуемая часть («ядро»), справа – гидролизуемая часть («боковые цепи»).

(ионы металлов, оксид кремния, алюмосиликаты). Все схемы отражают полимерный и полифункциональный характер ГК, а сочетание полимерных блоков с сильной и слабой солиubilизацией, наличие необменных и обменных протонных групп различной кислотности делают ГК одним из регуляторов массопереноса ионов металлов в водных и почвенных экосистемах [3–6]. Главным здесь является связывание металлов в прочные гуматные комплексы, их сорбционная активность в во-

дных системах, взаимодействие с минеральными взвешьями, коллоидами, биотой, в частности пресноводным планктоном [7]. Последнее играет роль регулятора в снижении токсичности и радиотоксичности загрязнителей воды и почвы. Согласно *Science Direct*, начиная с 1990-х годов видна вторая «волна» роста числа публикаций по химии гуминовых кислот (рис. 3). Её появление вызвано накоплением данных по комплексообразованию ГК с микроэлементами/радионуклидами на новой ин-

струментальной базе физического и физико-химического материаловедения применительно к радиохимии, геохимии, радиоэкологии.

Участие гуминовых кислот в комплексообразовании в растворах. ГК составляют большую часть водорастворимых форм органического углерода, находящегося в природной среде в форме ГВ с типичной концентрацией органического углерода от 0.1 до 1000 мг/л [8]. Полифункциональность и структурное многообразие позволяет этим соединениям участвовать гомо- и гетерогенных ионных, молекулярных и редокс-реакциях. ГК образуют стехиометрические комплексные соединения с ионами тяжёлых металлов, аддукты с молекулами пестицидов. По этой причине они могут существенно изменять содержание тяжёлых металлов и радионуклидов в воде даже при малой концентрации [9], выполняя роль химического регулятора. Комплексообразующее взаимодействие ГК с оксидной матрицей столь интенсивно, что на порядок увеличивает растворимости компонентов минералов [10].

Молекулярно-массовое распределение, характер углеродного скелета, типы, позиции и относительное количество функциональных групп определяются происхождением и возрастом ГК, отличая ГК друг от друга [9, 11]. ГК способны образовывать ионно-молекулярные растворы, а также истинные и адсорбционные коллоиды [12] за счёт сорбции их ионно-молекулярных комплексов поверхностью коллоидных частиц (гидроксидов, карбонатов, простых и сложных силикатов) [13]. Таким образом, взаимодействие радионуклидов с ГК [14–17] вовлекает последние в круговорот органического углерода [18, 19].

Химическая и радиотоксичность ионов металлов по отношению к растениям и животным зависит от концентрации свободного аква-иона, которая в водных системах контролируется неорганическими и органическими лигандами, важнейшими из которых являются ГК и фульвокислоты. Присутствие в природных водах одновременно большого числа ионов металлов порождает конкурентные реакции при формировании их равновесного/стационарного состояния. В [20] рассмотрена конкуренция микроэлементов и ионов Ca^{2+} при комплексообразовании микроэлементов $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с молекулами ГК. Как микроэлементы,

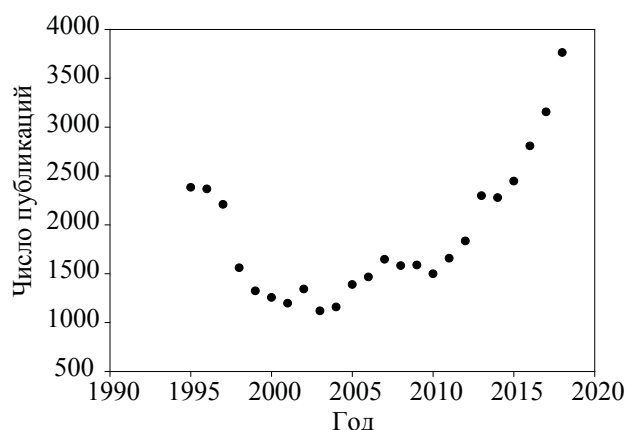


Рис. 3. Динамика публикаций по теме «humic acid complexation» с 1995 по 2018 год по данным Science Direct.

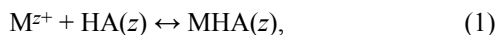
ты, так и Ca^{2+} несущественно влияли на комплексообразование $\text{Cd}(\text{II})$. Не наблюдалось влияния $\text{Cu}(\text{II})$ на комплексообразование $\text{Pb}(\text{II})$, а присутствие $\text{Cd}(\text{II})$ слегка повышало связывание $\text{Pb}(\text{II})$ с ГК. Добавление $\text{Pb}(\text{II})$ ухудшило комплексообразование $\text{Cu}(\text{II})$, а действие ионов $\text{Cd}(\text{II})$ было противоположным. Присутствие кальция подавляло комплексообразование всех трёх металлов. Ионы металлов не всегда конкурируют за одни и те же сорбционные центры ГК: поскольку концентрация $\text{Ca}(\text{II})$ в экспериментах на два порядка превышала концентрацию металлов-конкурентов, он мог вытеснять эти ионы из их сорбционных позиций за счёт электростатического кислотно-основного взаимодействия, но этого не наблюдалось [20].

В [21] конкурентное комплексообразование ионов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Al}(\text{III})$ с ГК проанализировано в рамках модели поверхностного комплексообразования. Авторы учитывали присутствие двух видов протонных центров ГК – карбоксильных и фенольных групп. Для определения констант протонирования обоих видов и их концентраций использовали потенциометрическое титрование. Отмечена сильная конкуренция $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ca}(\text{II})$ в реакциях с ГК и $\text{Al}(\text{III})$ оказывал влияние на их комплексообразование вследствие его гидролиза и осаждения при $\text{pH} \sim 5$. Константы поверхностного комплексообразования, определённые для одноэлементной системы показали отличие от данных для смеси трёх ионов металлов. Высокие концентрации $\text{Ca}(\text{II})$ в загрязнённых подземных водах могут подавлять комплексообразование ионов $\text{Ni}(\text{II})$, а увеличение pH и концентрации ГК спо-

собно ослабить такие конкурентные взаимодействия. Эти данные предполагается использовать для разработки восстановительных мероприятий по отношению к загрязнённым металлами почвам и грунтовым водам.

Сочетание высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой является чувствительным и быстрым методом исследования гуматных комплексов тяжёлых металлов в водных системах. Например, метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением использовали для одновременного определения комплексов ионов тяжёлых металлов (Ag, Cd, Cu, Mo, Ni, Pb, Tl, U, W, Zn и Zr) с ГК [22]. Разделение методом ВЭЖХ выполняли совместно с эксклюзионной хроматографией. Этот метод был применён к образцам коричневых гуматных грунтовых, а также сточных и фильтрационных вод. Общее содержание тяжёлых металлов и их комплексов были проанализированы в этих образцах с пределами обнаружения 5–110 нг/л. Установлено, что общая концентрация ионов тяжёлых металлов и концентрация их гуматных комплексов зависят от аналитической концентрации конкретного элемента.

Комплексообразование Am(III), Y(III) и Pb(II) тремя типами ГК различного происхождения при pH 4–5 и ионной силе $I = 0.1$ моль/л NaClO₄ исследовано в работе [23] методом ультрафильтрации. Авторы выбрали модель, основанную на нейтрализации заряда (МНЗ) иона металла функциональными группами ГК [15]. Основное уравнение комплексообразования иона металла M^{z+} , взаимодействующего с одной связывающей единицей ГК (набором функциональных групп ГК), имеющей эквивалентное количество протонообменных центров (z) согласно [23] имеет вид:



а константа комплексообразования (β):

$$\beta = \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f [HA(z)]_f} = \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f [HA(z)]_{tot} LC - [MHA(z)]}, \quad (2)$$

где $[MHA(z)]$ – концентрация гуматного комплекса (моль/л) и $[M^{z+}]_f$ – концентрация свободных ионов металла (моль/л). Концентрация свободных (незакомплексованных) молекул ГК $[HA(z)]_f$ рассчиты-

ваются из полной ёмкости, LC, определённой при данных экспериментальных условиях. Количество доступных для комплексообразования центров ГК – параметр LC, сравнимый со степенью диссоциации кислоты:

$$LC = \frac{[MHA(z)]_{max}}{[HA(z)]_{tot}},$$

$$LC = \frac{z[M^{z+}]^*}{C_{HA} G}, \quad (3)$$

где $[MHA(z)]_{max} = [M^{z+}]^*$ представляет собой максимальную концентрацию связанного катиона $[M^{z+}]$, способную образовать комплекс с функциональными группами ГК и может изменяться в зависимости от pH, ионной силы и происхождения ГК. G – протонообменная ёмкость ГК (моль/г), определяемая ацидометрическим титрованием. $[HA(z)]_{tot}$ – общая концентрация отрицательно заряженных комплексообразующих единиц (анионов) ГК, способных нейтрализовать положительно заряженный ион металла, определяется (в моль/л) как

$$[HA(z)]_{tot} = \frac{C_{HA} G}{z}, \quad (4)$$

где C_{HA} – концентрация ГК в г/л, z – заряд иона металла. Действующая концентрация ГК при комплексообразовании с катионом металла равна произведению LC и $[HA(z)]_{tot}$. Произведение двух множителей $(1 - LC)$ и $[HA(z)]_{tot}$ определяет ту концентрацию ГК, которая не принимает участия в комплексообразовании. Параметр LC увеличивается с повышением pH и должен быть равен 1 когда ГК полностью диссоциирует по всем протонообменным центрам. LC всегда меньше чем степень диссоциации ГК (α) при равных экспериментальных условиях, потому что пространственные эффекты в шитой структуре ГК и электростатическое отталкивание ограничивают доступность всех протонообменных центров для данного иона металла [23].

Вычисление константы комплексообразования по (2.2) в модели МНЗ даётся уравнением:

$$\lg \frac{[MHA(z)]}{[M^{z+}]_f} = \lg [HA(z)]_f + \lg \beta, \quad (5)$$

Правую часть уравнения (2) можно также переписать в виде

$$\lg [M^{z+}] = \lg \frac{X}{1-X} - \lg \beta, \quad X = \frac{[MHA(z)]}{[HA(z)]_{tot} LC}. \quad (6)$$

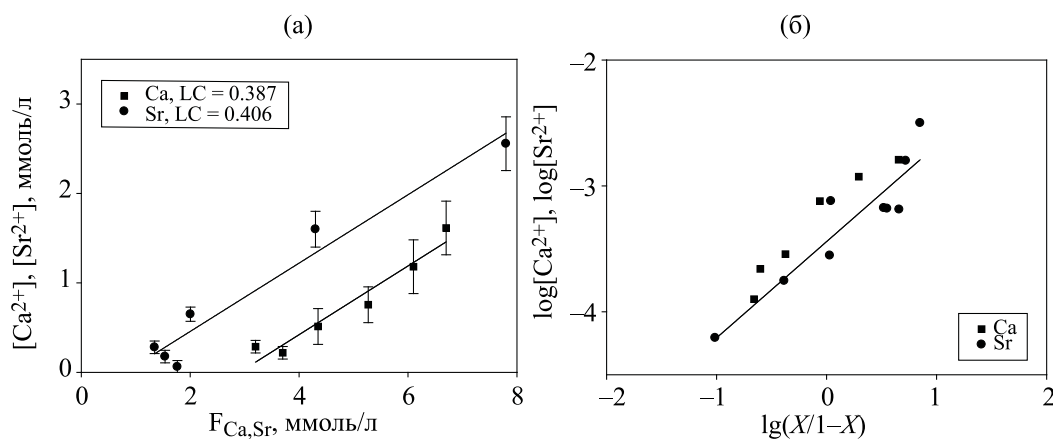


Рис. 4. Линейные зависимости $[M^{2+}]_f - F$ и $\lg[M^{2+}] - \lg(X/1-X)$ для комплексообразования Sr(II) и Ca(II) с ГК (Aldrich), полученные в [24].

Полученные в [23] величины $\lg\beta$ составили (5.39 ± 0.16) для иттрия, (6.15 ± 0.16) для америция и (5.20 ± 0.08) для свинца. Их величины указывают на возможность подавления гидролиза этих катионов в присутствии ГК.

Связывание Sr(II) гуминовыми кислотами изучали в системах, предназначенных для моделирования условий выщелачивания этих катионов из почвы [24]. Эксперименты по ультрафильтрации проводили в широком диапазоне концентраций NaCl и CaCl₂ и при pH от 4 до 7. Обнаружено, что в нейтральных и слабокислых растворах увеличение степени ионизации карбоксильных групп ГК увеличивает связывание ими стронция (~60% при pH 7). Комплексообразование стронция в присутствии кальция изучали в условиях изменения концентраций металлов при pH 5 и ионной силе 0.1 M NaCl с помощью модели МНЗ. Определены ёмкость (около 40%) и константы $\lg\beta$ для ионов Sr (3.51 ± 0.27) и Ca (3.10 ± 0.29) . Линейный характер зависимости концентрации свободного металла от мольной доли функциональных групп подтверждает обоснованность модели МНЗ (рис. 4).

Метод ионного обмена с применением Na-формы смолы Dowex AG 50W-X8 был использован для определения констант устойчивости комплексов, образованных ГК (примерно 3×10^{-5} – 15×10^{-5} моль/л ГК) и раствором солей различных металлов при pH 3.5 и показал следующий ряд устойчивости гуматов: Cu > Fe > Pb > Ni > Co > Ca > Cd > Zn > Mn > Mg [25].

Целью исследования [26] являлось описание свойств природных гуминовых веществ в зависи-

мости от их происхождения, а также последствий их переноса в зону ненасыщенных водой почв. Содержанием металлов определяли гамма-активационным анализом, после чего активированную почву использовали в качестве индикатора в статических экспериментах с ГК. После сорбции ионообменной смолой XAD-8, определяли часть металлов, связанных ГК. Подтверждена взаимосвязь между образованием гуматных комплексов и происхождением почв, кислотностью, концентрацией ГК.

В [27] исследовано комплексообразование Eu(III) с ГК ионообменным методом с использованием смолы Амберлит IR-120 в широком интервале соотношений Eu(III)/ГК при pH 4 и 7. Эксперименты проводили для проверки предложенной авторами модели «средней молекулярной массы», описывающей комплексообразование катионов металлов (M^{z+}) с макромолекулярными полианионами ГК (HA^{p-}). Модель учитывает макромолекулярный характер ГК и основана на данных по электрофоретической подвижности гуматных комплексов и предполагает, что комплексообразование протекает путём последовательной нейтрализации катионами M^{z+} диссоциированных карбоксильных групп полианиона HA^{p-} .

Методом Шуберта определяли устойчивость комплексов U(VI) с ГК при pH от 4.0 до 5.0 в 0.10 M NaClO₄, в сравнении с лимонной кислотой в тех же условиях с целью согласования, «калибровки» экспериментального и модельного подходов [28, 29]. Авторы используют модель комплексообразования лиганда L (функциональные группы ГК), и металла по реакциям



с константой устойчивости комплекса $\beta_{m,i}$

$$\beta = \frac{[M_mL_i]}{[L]^i[M]^m} \quad (8)$$

Для учёта всех растворимых форм металла (за исключением комплексов с указанным лигандом) вводится параметр

$$C = 1 + \beta_{\text{MOH}}[\text{OH}^-] + \beta_{\text{MHCO}_3}[\text{HCO}_3^-] \quad (9)$$

Данные ионообменных экспериментов [28, 29] необходимы, чтобы определить K_{d1} – коэффициент распределения металла между сорбентом (resin) и раствором (sol) в отсутствие органического комплексообразователя L

$$K_{d1} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]_{\text{sol}}} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M](1 + \beta_{\text{MOH}}[\text{OH}^-] + \dots)} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]C} \quad (10)$$

$[M]_{\text{resin}}$ имеет размерность моль/г, а концентрация металла в растворе ($[M]C$) – моль/л, K_{d1} – л/г. Экспериментально определяли K_{d2} – коэффициент распределения моноядерных комплексов уранил-иона между сорбентом и раствором в присутствии лиганда L ($m = 1$)

$$K_{d2} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M]_{\text{sol}}} = \frac{[M]_{\text{resin}}}{[M](C + \beta_{1,1}[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \dots + \beta_{1,n}[L]^n)} \quad (11)$$

где $[M]_{\text{sol}}$ – суммарная концентрация растворенных форм металла, включая комплексы с данным лигандом. Объединение последних двух уравнений даёт

$$\frac{K_{d1}}{K_{d2}} - 1 = \frac{\beta_{1,1}[L] + \beta_{1,2}[L]^2 + \beta_{1,3}[L]^3 + \dots + \beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (12)$$

В случае образования только одного комплекса со стехиометрией 1:n это уравнение упрощается:

$$\frac{K_{d1}}{K_{d2}} - 1 = \frac{\beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (13)$$

$\beta_{1,n}$ можно определить из графика в координатах $[\lg(K_{d1}/K_{d2} - 1)] - \lg[L]$. Хорошее согласие с экспериментом [28] получено для цитратного комплекса 1:1, $\lg\beta_{1,1} = 6.69 \pm 0.03$ при $I = 0.10$ моль/л при pH 4.0 и 5.0. Применение для комплексов с ГК модели Шуберта даёт дробное число лигандов, связывающих ион уранила, что указывает на более сложную стехиометрию комплексообразования, например участие в сорбции смеси комплексов уранил–лиганд 1:1 и 1:2, или на необходимость учёта ограниченного числа сорбционных центров

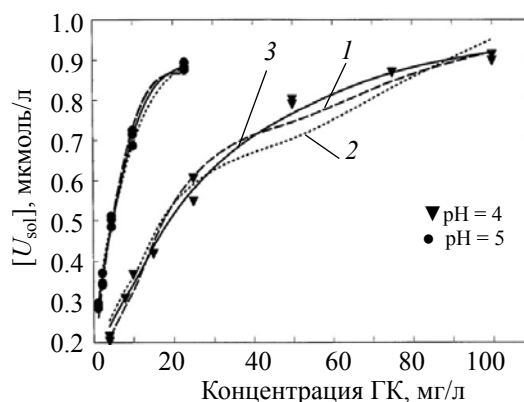


Рис. 5. Измеренная в работе [28] концентрация урана в растворе в зависимости от концентрации ГК. Начальная концентрация урана 1,0 мкмоль/л, $I = 0.10$ М. Линиями показаны модели 1:n, 1:1/1:2 и модель с высоким сродством, где $\beta_{1,1}^*$ – условная константа устойчивости уранил-гуматного комплекса состава 1:1, α – отношение количества сорбционных центров с высоким сродством к их общему количеству.

$$\frac{K_d[U]_{\text{sol}}}{[U]_{\text{resin}}} - 1 = \frac{\beta_{1,n}[L]^n}{C} \quad (1)$$

$$\frac{K_{d1}[U]_{\text{sol}}}{[U]_{\text{resin}}} - 1 = \frac{\beta_{1,1}[L]}{C} + \frac{\beta_{1,2}[L]^2}{C} \quad (2)$$

$$[U]_{\text{sol}} = \frac{[U]_{\text{resin}}}{K_{d1}} + \frac{\alpha[L][\text{UO}_2^{2+}]\beta_{1,1}^*}{1 + [\text{UO}_2^{2+}]\beta_{1,1}^*} \quad (3)$$

с высоким сродством, образующие комплекс 1:1 (рис. 5) [28].

Авторы работ [30, 31] исследовали комплексообразование Am(III) при различных pH в 0.1 М растворе NaClO_4 . Константы устойчивости Am(III)-гуматных комплексов определяли методом Шуберта. Величины $\lg\beta_{1,1}$ и $\lg\beta_{1,2}$ незначительно повышались с увеличением pH с 4 до 6 и составили соответственно 6.9 и 11.6 при pH 5. Заметно большие величины $\lg\beta_{1,1}$ и $\lg\beta_{1,2}$ были найдены методом жидкостной экстракции. Возможно, это вызвано взаимной растворимостью фаз и взаимодействиями на границе раздела.

Эти результаты не противоречат данным работы [32], где исследовано связывание Am(III) гуминовыми кислотами в речной воде на основе анализа молекулярно-массового распределения молекул ГК по размеру. ГК выделяли из речных вод различного качества (pH 3.9–8.0, концентрация растворенного органического углерода 2–40 мг/л) и использовали для сравнения их влияния

на связывание Am(III). В присутствии ГК количество растворенного Am(III) увеличивается за счёт образования комплексов. Преобладающими среди гуматных комплексов Am(III) были молекулярные фракции размером 450 нм–100 кДа и 10–100 кДа. Авторы делают вывод, что свойства гуматных комплексов Am(III) в водах зависят от содержания в растворе ГК и углеводов, протонообменной ёмкости ГК.

Гуминовые вещества влияют на редокс-поведение металлов и радионуклидов [13, 33]. ГК являются не только эффективными восстановителями для шестивалентного Np(VI), Pu(VI), но также образуют устойчивые комплексы этих элементов с степенями окисления IV и V, что препятствует образованию ими карбонатных комплексов. Комплексы NpO_2^+ с ГК существуют в нейтральной и щелочной области pH, где подвижность гуматных комплексов актиноидов со степенями окисления IV, V и VI определяется подвижностью самих ГК [34]. Исследование формы состояния нептуния в различных степенях окисления Np(IV, V, VI) и их миграционного поведения [35] показало, что поглощение радионуклида почвой сильно зависит от pH, а коэффициент распределения уменьшается в присутствии органических лигандов. Формы Np(V) являются наиболее подвижными, и их перенос возрастает в присутствии ГК.

Ионы As(III) и As(V) образуют гуматные комплексы в водных растворах [36]. Экспериментальные данные по комплексообразованию показывают наличие двух основных типов активных центров ГК, участвующих в комплексообразовании с As(III, V). Для сильных центров величины $\lg\beta$ составляет 2.5 для As(III) и 3.8 для As(V), для центров слабого комплексообразования значения констант 0.02 и 0.03 соответственно.

Методами эксклюзионной хроматографии в сочетании с УФ спектроскопией, атомно-абсорбционной спектроскопией с атомизацией в графитовой печи оценены условия комплексообразования ионов Fe(III) с ГК в водной среде [37]. Сильное влияние pH на комплексообразование вызвано депротонированием ГК и гидролизом Fe(III). Комплексообразование Fe(II) с ГК при 25°C и pH 6 достигает максимума. Сделано предположение, что гуматные комплексы железа в природе образуются в основном в пресноводных водоёмах, их

максимальные концентрации достигаются в летнее время года при умеренной солнечной радиации.

Присутствие ГК влияет на формы состояния микроколичеств Th(IV) в природных водах [33, 38]. Определение констант комплексообразования для гуматных комплексов Th(IV) представляет сложную экспериментальную задачу в связи с низкой растворимостью оксида тория и сорбцией ионов Th(IV) стенками сосудов [39]. В работе [40] описан экспериментальный метод определения форм состояния Th, Hf, и Zr в водных растворах, основанный на совместном действии двух конкурирующих лигандов – ГК и ЭДТА. Для определения содержания комплексов металл–ГК (МНА) и металл–ЭДТА (МЕДТА) использовали метод капиллярного электрофореза в сочетании с ICP-MS (CE-ICP-MS). Проверку результатов CE-ICP-MS выполняли методом равновесного диализа (EDLE [17]) с использованием эксклюзионной мембраны 1 кДа. Опыты выполнены при pH 3.5–7.0 с растворами, содержащими один катион металла (Th, Hf или Zr), ГК и ЭДТА. CE-ICP-MS и EDLE дали почти идентичные константы для гуматных комплексов металлов при pH < 7. Установлено, что Th, Hf или Zr образуют гуматные комплексы с константами комплексообразования на несколько порядков выше комплексов с редкоземельными элементами (РЗЭ) [40].

В исследованиях последних лет большое внимание уделено взаимодействию ГК с РЗЭ [41–45]. Выветривание из минералов и перенос РЗЭ неизбежно приводит к их разделению на фракции в природных водах. Ионы РЗЭ в природных водах распределены между растворенным и коллоидным органическим веществом, гидроксидами, глинистыми минералами и неорганическими лигандами [41]. Коллоидная фракция (от 1 нм до 0.45 мкм) воды рек и ручьёв преобладает среди форм состояния РЗЭ [46]. РЗЭ представляют собой аналоги трёхвалентных актиноидов, Am(III) и Cm(III), и это позволяет по поведению ионов РЗЭ судить о возможной миграции в ней некоторых актиноидов [47].

Взаимодействие лантанидов (Ln) с ГК (НА) изучали методом CE-ICP-MS [42], используя конкурентное комплексообразование ЭДТА–ГК с разделением комплексов капиллярным электрофорезом.

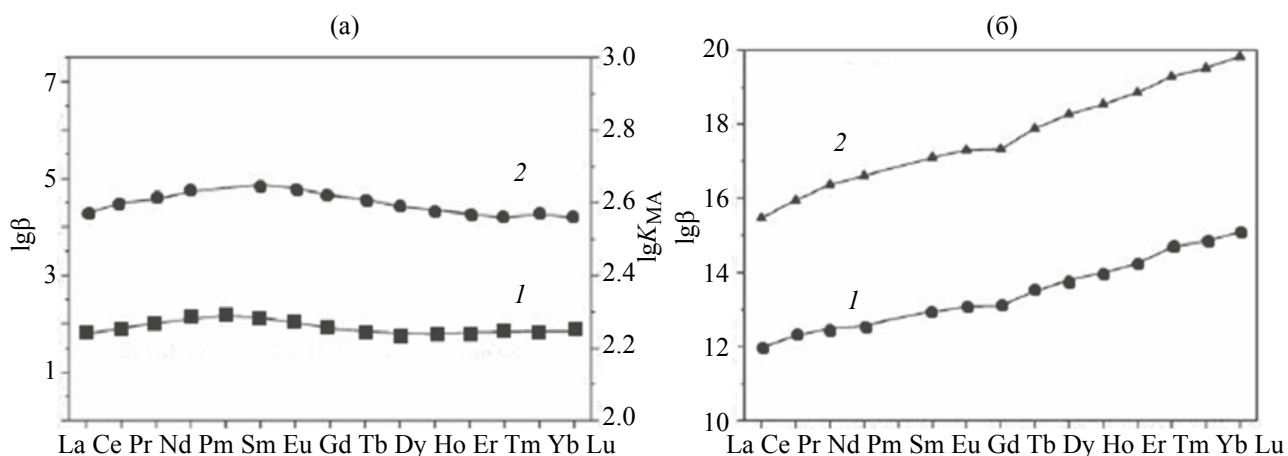


Рис. 6. Диаграммы устойчивости комплексов РЗЭ(III): (а) (1) РЗЭ–уксусная кислота, (2) РЗЭ–ГК [50]; (б) (1) РЗЭ–ЭДТА, (2) РЗЭ–ГК [45].

Найдены константы образования комплексов (K_c) всех РЗЭ, Sc, Y, La с речными и почвенными ГК в природных условиях (рН 6–9, $I = 0.001–0.1$ моль/л NaNO_3 , 1–1000 нмоль Лп/л, 10–20 мг/л ГК). K_c изменяются в пределах $8.9 < \lg K_c < 16.5$ в зависимости от типа ГК. Изменение констант в ряду катионов обнаруживает эффект лантанидного сжатия $\Delta_L K_c$: K_c увеличивается от La к Lu с уменьшением ионного радиуса катиона. На основе корреляции между значениями параметром $\Delta_L K_c$ и дентатностью органических кислот авторы работы [42] предположили, что ГК образуют ряды три- и тетрадентатных комплексов в природных условиях. Сильное координационное взаимодействие РЗЭ с ГК показывает, что гуминовые кислоты наряду с такими неорганическими лигандами, как гидроксильные и карбонат-ионы, являются основными комплексообразователями РЗЭ в природной воде [43].

Представления о процессах комплексообразования металлов с ГВ обобщены в работе [44], где рассмотрен ряд моделей, учитывающих вклад катионов в энергию связи в комплексах. Предполагается существование у ГК дискретных центров связывания протонов, обеспечивающих возникновение бидентатных и тридентатных центров связывания ионов, т.е. энергетической неоднородности сорбционных центров в ГК. Экспериментальным подтверждением этого эффекта в реакциях сорбции–соосаждения являются данные для $^{90}\text{Sr}(\text{II})$, проанализированные авторами с позиций теории Лэнгмюра [48, 49]. Согласно [44], гуматные ком-

плексы являются основной формой состояния ионов РЗЭ в «среднемировой речной воде» (5 мг/л растворенного органического углерода, из которого 80% – это фульвокислоты и 20% – ГК) при рН от 5 до 8 [41], что находит экспериментальное подтверждение [45].

Константы комплексообразования (K_{MHA}) для ГК обнаруживают логарифмически линейную корреляцию с константами для молочной кислоты (LA) [44]:

$$\lg K_{\text{MHA}} = 0.66 \lg K_{\text{MLA}} + 0.36, R^2 = 0.81. \quad (14)$$

Подобные корреляции (линейные соотношения свободной энергии) полезны для оценки K_{MHA} при отсутствии достаточного количества экспериментальных данных. Применение этого подхода для оценки параметров взаимодействия ионов $\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Tb}(\text{III})$ и $\text{Dy}(\text{III})$ с ГК [41] позволило установить, что гуматные комплексы преобладают среди форм состояния РЗЭ в речных водах с нейтральным рН, в то время как неорганические формы ионов преобладают в грунтовых водах. Отмечают [41], что условия взаимодействия коллоидных фаз ГВ, ответственных за образование комплексов с РЗЭ, ещё предстоит определить экспериментально. В развитие представлений [42] выполнены эксперименты по комплексообразованию ГК с 14 РЗЭ одновременно [50]. Использованы методы ультрафильтрации и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, моделирование [44]. Эксперименты по комплексообразованию выполнены при рН от 2 до 10.5 методом ограниченного объёма. Они показали, что количество РЗЭ, связанных с ГК, сильно

возрастает с увеличением pH. Экспериментальные значения констант комплексообразования РЗЭ(III)–ГК, $\lg K_{\text{МНА}}$ [44], находятся в пределах от 2.40 до 2.80 и значительно отличаются от опубликованных в работе [42]. Особенность изменения констант устойчивости в окрестности Eu(III) (рис. 6) подобна изменению констант устойчивости РЗЭ с уксусной кислотой, подтверждая, что карбоксильные группы являются основными центрами связывания ионов РЗЭ(III) в ГК [44]. Эти значения констант комплексообразования не проявляют никаких признаков лантаноидного сжатия. Значения $\lg K_{\text{МНА}}$ для «среднемировой» речной воды согласуются с данными работы [42] в том, что РЗЭ(III) в речной воде находятся преимущественно в виде органических комплексов ($\geq 60\%$) при pH между 5.0–5.5 и 7.0–8.5.

В работе [51] сравнивают экспериментально найденные [50, 52] условные константы комплексообразования ионов РЗЭ с ГК ($K_{\text{с,LnHA}}$) и рассчитанные по «однолигандной» модели значения тех же констант [42]. Для измерений распределения ионов РЗЭ между ГК и конкурирующим лигандом (ЭДТА) в условиях, приближенных к природным (pH 6–10, $I = 0.1$ моль/л NaNO_3 , 100 нмоль/л РЗЭ, 10 мг/л ГК) использовали метод CE-ICP-MS. Результаты подтверждают эффект лантанидного сжатия для гуматных комплексов РЗЭ. В целом величины $\lg K_{\text{с,LnHA}}$ принимают значения от 9 до 16, демонстрируя сильное связывание РЗЭ вне зависимости от происхождения ГК. Кривая фракционирования РЗЭ показывает, что при pH 6–10 и соотношении $\text{ГК/Ln} = 500\text{--}600$ в комплексообразовании преобладают сильно связывающие центры, такие как фенольные, аминокарбоксильные, полидентатные и карбоксилатные. Причины расхождения данных по константам устойчивости ГК-комплексов РЗЭ(III) у различных авторов до сих пор неясны.

Качественные и количественные данные по устойчивости ГК комплексов микроэлементов/радионуклидов приведены в табл. 1.

Сорбция ионов микроэлементов гуминовыми кислотами. Технологии возобновления питьевых ресурсов вынуждены учитывать рост загрязнённости тяжёлыми металлами природной воды, сточных вод [53–55]. Сорбционные методы для этих целей являются наиболее популярными [56–

59]. ГК имеют высокую способность к комплексообразованию с ионами всех элементов. Тем не менее, их трудно использовать в качестве сорбента из-за их высокой растворимости в воде при pH выше 3–4 [60–63]. Роль ГК в химии почв многообразна. Их комплексообразующая способность не только влияет на фиксацию некоторых элементов почвой [64], но и способствует вымыванию из почв элементов [65, 66]. Для учёта этих особенностей необходимы знания механизмов взаимодействия ГК с компонентами почв. Так, известно, что количество сорбированных ГК катионов повышается с увеличением pH [31, 67, 68] и зависит от ионной силы раствора [24]. ГК действуют в качестве стабилизатора грунта, источника питательных веществ для растений. Они выполняют роль лиганда и/или сорбента для ионов токсичных металлов, радионуклидов и молекул органических загрязнителей. Согласно представлениям о полимерной структуре ГК, гуминовые вещества состоят из случайным образом скрученных макромолекул, которые имеют удлинённую форму в щелочных растворах или растворах с низкой ионной силой, но сворачиваются в клубок в кислой среде или в растворе с высокой ионной силой. Представления о супрамолекулярной структуре ГК описывают их как кластеры из небольших и химически разнообразных органических молекул, связанных водородными и ковалентными связями. ГК в растворах электролитов формируют мицеллы, наружные оболочки которых состоят из гидрофильных фрагментов, а внутренние – из гидрофобных [69].

Растворимость ГК зависит от количества присутствующих в гидрофильной оболочке COOH- и OH- групп, что позволяет ГК взаимодействовать с ионами металлов путём физической адсорбции, ионного обмена и комплексообразования. Высокая ионная и коллоидная растворимость ГК в щелочных, нейтральных растворах препятствует их использованию в качестве дисперсных сорбентов. Для перевода в порошкообразное состояние требуется их соответствующая обработка [57, 70], после которой ГК приобретают качества нерастворимых ионообменных полимеров. Твёрдые ГК эффективно удаляют ионы Ni(II) в колоночной системе. Показана возможность удаления ионов Pb(II) [71], Cu(II) и Ni(II) [57, 62, 70, 72] из водных растворов путём сорбции нерастворимой формой ГК при варьировании pH и температуры.

Таблица 1. Литературные данные о комплексообразовании катионов с ГК в водных средах. Приведены примеры констант устойчивости гуматных комплексов ($\lg\beta_{1,1}$), полученных в указанных источниках при 23–25°C, pH 6–9 и $I = 0.1$ М

Происхождение ГК	Элементы	$\lg\beta$, источник	
Пресная вода	Pu(V)	[13]; [14]	
	Th(IV)	[14]	
	U(VI)	6.5–7.4 [14]; 6.2–11.5[17]; [22]; 6.7–7.6 [28]	
	Am	6–8.5 [14]; 6.2 ^a [15]; [32]; [47]	
	Cm	6.2 ^a [15]	
	Eu	[41]; [47]	
	Cd, Cu	4.6–5.4 ^b [20]; [22]	
	Pb	4.9–5.2 ^b [20]; [22]	
	Ag, Mo, Ni, Tl, W, Zn, Zr Sr, Ba, Ga, Y, Cr, Mn, Mg	[22]	
	Ln(III) ^b	[41]	
	Почва/торф	Co	[25], [52]
		U(VI)	6.2–11.5 [17]; [26]
		Eu	10.7–14.3 [42]; [47], [51], [52]
		Ni	[21]; [25]; [26]
Ca		[21]; [25]; [52]	
Al		[21]	
Am		6.1 [23]; [47]	
Y		5.4 [23]; 10.9–14.9 [42]; [52]	
Pb		5.2 [23]; [25], [26]	
Fe(III)		[25]; [52]	
Zn, Mn		[25]; [26]; [52]	
Cd, Mg, Cu		[25]	
As(III, V)		[26]	
Sc		17.5–20.4 [42]; [52]	
Be, V(V), Cr(III), Ga, Sr, Ba		[52]	
Th(IV)		18.4–19.8 [40]; [52]	
Zr, Hf		22.7–25.9 [40]	
Ln(III)	13.3–16.2 [42]; [51]; [52]		
Ископаемый уголь Aldrich Chemical Co. (США)	Ln(III), Sc, Y	10.3–16.5 [42]	
	Ca	1.5 [17]; 3.1 [24]	
	Np(IV, V, VI)	1–1.4 [17]; [34]; [35]	
	Co, Ni	3.3–7.2 [17]	
	U(VI)	6.2–11.5 [17]; [34]	
	Eu	6.2–12.3 [17], [27], [50]	
	Am	6.1 [23]; 6.9 [30]; [31]	
	Sr	3.5 [24]	
	Pu(VI)	[34]	
	Th(IV)	16.2–21.3 [38]	
	Ln(III)	[50]	
	As(III, V)	2.5–3.9 [36]	
	Fe(III)	[37]	

^a Среднее значение из величин, полученных при разных значениях ионной силы, I .

^b $I = 0.05$ М.

^c Ln(III) = La...Lu.

Изотерма адсорбции Ленгмюра [73] энергетически однородным сорбентом [74] является наиболее известной среди уравнений, описывающих сорбционное равновесие:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{bc}{1+bc}, \quad (15)$$

a_{eq} – величина адсорбции, т.е. количество адсорбата в единице массы адсорбента (мг/г) в состоянии равновесия, c – равновесная концентрация ионов в растворе (мг/л), a_{max} – емкость моно слоя (предельное количество сорбированного вещества, мг/г) и b – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса (зависит от энергии адсорбции). В области малых концентраций уравнение (15) переходит в уравнение Генри:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} bc_{\text{eq}}$$

Уравнение Редлиха–Петерсона отличается от уравнения Ленгмюра своим эмпирическим содержанием и формой за счёт введения дополнительного, подгоночного параметра:

$$a_{\text{eq}} = a_{\text{max}} \frac{b_R c}{1+b_R c^p}, \quad (16)$$

где b_R и p – константы [75]. В работе [76] описано удаление ионов Cu, Pb, Zn и Cd из водного раствора суспензией на основе ГК производства Fluka и Aldrich. ГК, полученные из илистых суглинков, использовали для сорбции ионов тяжёлых металлов в работе [67]. Авторы работы [77] использовали метод непрерывного потока в кювете с перемешиванием в исследовании сорбции Zn(II), Cd(II) и Hg(II) гуминовыми кислотами, приготовленными из почв.

В экспериментах по статике сорбции катионов металлов (Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) осадками ГК величина сорбции понижалась с уменьшением pH. [78]. Сорбционная ёмкость варьировались от 0.4 (Fe, Ni, Zn) до 1.7 ммоль/г (Pb). Из всех рассмотренных катионов Pb^{2+} сорбировался наиболее сильно. Теми же авторами проведён ряд колоночных экспериментов [79], которые подтвердили возможность применения ГК для выделения тяжёлых металлов из сточных вод. Эффективность сорбции зависела от состава раствора и pH. Сорбированные ионы могут быть вытеснены другим катионами в растворе, которые сорбируются более прочно, либо протонами. Результаты экспериментов подтвердили реальную возможность практического применения

ГК для удаления ионов металлов из сточных вод. Селективность сорбции свинца ГК подтверждается также в работе [80]. Наибольшее сродство к активным центрам ГК наблюдалось у Pb(II), Ag(I), Hg(I, II), Cu(II), Ba(II) и Cd(II). Согласно данным ИК спектроскопии гуминовых кислот после сорбции, чем выше pH раствора, тем большая часть COOH-групп ГК участвует в связывании ионов металлов. Исключение – Pb(II), Ag(I), Hg(II) и Cu(II), так как даже при pH <5 эти ионы могли образовывать комплексные соединения как с карбоксильными, так и с фенольными группами ГК.

ГК, выделенные из морских отложений, признаны эффективными в поглощении различных ионов металлов посредством комплексообразования, катионообменной и поверхностной адсорбции [81]. Ёмкость варьировалась от 40 до 205 мг/г ГК. В присутствии равной концентрации Co, Cu, Mn, Ni и Zn в реакционной среде ГК преимущественно поглощали ионы меди. Медь составила более 50% ионов металлов, связанных органическими веществами. По сравнению с другими ионами степень её связывания была столь высокой, что она не вытеснялась ионами Fe(III). Образцы торфа – природного аналога твёрдых ГК – в лабораторных условиях показывали ёмкость 1.5 мг/г различных элементов из растворов, содержащих равные концентрации Co, Cu, Mn, Ni и Zn. При сорбции из морской воды поглощение металлов торфом было ниже: Zn (28.7 мкг/г), Cu (3.66 мкг/г) и Fe (2.0 мкг/г).

Сорбционная ёмкость ГК по отношению к ионам UO_2^{2+} зависит от кислотности среды и снижается с уменьшением pH [82]. Сорбция урана гуминовыми кислотами происходит в основном благодаря обмену ионов водорода на катионы уранила и в пределах концентраций UO_2^{2+} от 10^{-5} до 2×10^{-3} моль/л подчиняется уравнению (15).

Поглощение As(III, V) твёрдыми гуминовыми кислотами зависит от pH, концентрации сорбата и зольности сорбента [83]. При фиксированном pH изотерма сорбции мышьяка описывается уравнением Ленгмюра с расчётной ёмкостью в области максимального поглощения (pH 5.5) около 70–90 ммоль/г для As(III) и 90–110 ммоль/г для As(V). Основными сорбированными из раствора формами оказались H_3AsO_3 и H_2AsO_4^- на фоне конкуренции со стороны других анионов, в частности H_2PO_4^- , в меньшей степени CO_3^{2-} и SO_4^{2-} .

В работе [67] исследовали сорбцию металлов гуминовыми кислотами из водного раствора, содержащего ионы Hg(II), Fe(III), Pb, Cu, Al, Ni, Cr(III), Cd, Zn, Co и Mn, в зависимости от pH, концентрации металлов и ГК. Величина сорбции возрастала с повышением pH, снижением концентрации металла и увеличением концентрации ГК в растворе. Установлен следующий сорбционный ряд селективности: $Hg > Fe > Pb > Cu = Al > Ni > Cr = Zn = Cd = Co = Mn$. При pH 3.7 Hg(II) и Fe(II) всегда удалялись легче, чем Co(II) и Mn(II), при очевидной конкуренции за активные центры (COOH и фенольные OH-группы) ГК. Сорбция описывалась уравнением $Y = 100/[1 + e^{-(A+Bx)}]$, где Y – процент металла, сорбированного ГК, x – масса ГК в мг, A и B – эмпирические постоянные. Полное (>98%) поглощение Hg(II) ГК при содержаниях в растворе 1–10 мг/л зафиксировано при pH 4–5 [84]. Сорбционная ёмкость и константа диссоциации были равны 50 мкмоль/г и 3×10^6 л/моль соответственно. Добавление хлорид-ионов уменьшает связывание (10–20%) и смещает области максимальной сорбции к более высоким значениям pH. Наличие 10^{-2} моль/л Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+ в отличие от сульфат-ионов способствовало почти полному поглощению и уменьшило влияние pH.

При pH 2.0 Mn(II), $Co(NH_3)_6^{3+}$ и Hg(II) сорбировались порошками ГК, выделенными из почвы [85], в соответствии с моделью (15) в температурном диапазоне 10.0–50.0°C. Термодинамические данные свидетельствовали о сходстве сорбционных центров ГК различного происхождения. Сделан вывод о том, что десольватация катионов и сорбционных центров ГК при их поверхностном комплексобразовании преобладает в механизме связывании ионов металлов твёрдыми ГК. ГК, переведённые в нерастворимую форму, могут быть использованы в качестве эффективного сорбента для удаления радионуклидов ^{137}Cs и ^{140}Ba из водных сред [86]. Сорбционное равновесие достигается за нескольких часов контакта фаз, говорит о локализации сорбции на поверхности. При переведении в нерастворимую форму количество сорбционных центров (карбоксильные и фенольные группы), по данным ИК и ^{13}C ЯМР спектроскопии, уменьшилось. ГК обладают более высокой сорбционной ёмкостью по отношению к катионам при высоких pH из-за диссоциации протонсодержащих групп.

Для установления путей миграции стабильных и радиоактивных изотопов Se в почвах и донных отложениях исследовали сорбцию Se гуминовыми кислотами при помощи ультрафильтрации [87]. Показано, что для получения однородной изотермы сорбции Se гуминовыми кислотами необходимо разделение твёрдой и жидкой фракций ультрафильтром 3 кДа. С ростом соотношения твёрдое/жидкость от 0.01 до 0.1 г/мл, концентрация растворенных ГК увеличилась в семь раз; это было связано с агрегацией макромолекул ГК за счёт связывания сорбционных центров и вело к уменьшению количества сорбированного Se с ростом соотношения «твёрдая фракция ГК/жидкость».

Натриевая форма ГК может быть использована при многократной твердофазной экстракции ионов металлов в водной среде [88]. Сделан вывод, что после предварительной обработки, ГК могут использоваться не только как недорогая, но и как эффективная стационарная фаза для разделения, концентрирования и удаления ионов металлов в водной среде наравне с хроматографическими методами.

В работе [89] исследована сорбция Mn(II) и Zn(II) гуминовыми кислотами с использованием метода радиоизотопных индикаторов для выяснения возможности связывания тяжёлых металлов в почве. Взаимодействия Mn(II) и Zn(II) с ГК носит ионообменный характер и зависит от свойств карбоксильных групп ГК. В табл. 2 приведена подборка данных по равновесным характеристикам сорбции микроэлементов порошками ГК различного происхождения.

Влияние гуминовых кислот на сорбцию ионов неорганическими сорбентами. ГК проявляют сродство и к ионам металлов, и к минералам, значительно изменяя сорбционное поведение радионуклидов в их присутствии [12, 90–94]. Среди постоянно встречающихся минеральных фаз оксиды и гидроксиды Fe(II, III) – наиболее распространённые соединения железа – присутствуют в почве и донных отложениях. Они принимают участие в круговороте и транспорте микроэлементов из-за высокого сорбционного сродства к большей части катионов – микроэлементов, значительной площади поверхности, склонности к образованию ультрадисперсных коллоидов [1]. Природные гидроксиды железа образуются и циркулируют в

Таблица 2. Литературные данные по сорбции микроэлементов/радионуклидов гуминовыми кислотами различного происхождения

Происхождение ГК	Сорбируемые элементы	Источник
Почва/торф	Hg(II)	[67], [77], [84], [85]
	Zn	[67], [77], [89]
	Mn	[67], [68], [85], [89]
	Cd	[67], [77]
	Fe(III), Pb, Cu, Al, Ni	[67]
	Co	[67], [85]
	Fe(II)	[68]
	Cs, Ba	[86]
	U(VI)	[82]
	Ископаемый уголь	Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn
Ag, Hg, V(IV)		[80]
Донные отложения	Cu, Ni	[62], [72], [81]
	Co, Mn, Zn	[81]
	Pb	[71]
Aldrich Chemical Co. (США)	U(VI), Np(VI), Pu(VI)	[34]
	Cd, Pb	[57], [60], [76]
	Cu	[60], [76]
	Zn	[76]
Delta Kimya (Турция)	Ni	[70]
	Cu	[88]
Wako Pure Chemicals Industries Ltd. (Япония)	Se	[87]

результате гетерогенных редокс-реакций, которые происходят в водных системах [95]. ГК образуют покрытия на поверхностях минералов, изменяя их сорбционные свойства и характеристики [96, 97]. Оксиды, в частности, гётит ($\alpha\text{-FeOOH}$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), также обычно присутствуют в потенциальных геологических хранилищах для радиоактивных отходов как компоненты вмещающих пород и продукты коррозии контейнеров. По данным работы [98], макромолекулы ГК, покрывая поверхность гётита, придают ей отрицательный заряд, что повышает сорбцию Co(II) ею в кислой среде. В щелочной среде сорбция подавляется вследствие комплексообразования Co(II) с ГК в растворе. В присутствии ГК также существенно повышается сорбция Sr(II) гётитом, причём даже в щелочной среде. Наоборот, сорбция ионов SeO_3^{2-} в присутствии ГК падает из-за конкуренции с гумат-ионами. Данные по поглощению Pb(II) системой ГК–гётит в кислой среде [99] показывают, что катионы

Pb(II) могут сорбироваться как отдельными фазами ГК и синтетического гётита, так и продуктом взаимодействия ГК–гётит. ГК проявляют высокую сорбционную ёмкость в условиях эксперимента по отношению к Pb(II) . Сделано предположение, что в присутствии Pb(II) количество ГК на поверхности оксида возрастает в сравнении с сорбцией ГК гётитом в отсутствие ионов свинца. Этот вывод подтверждён в работе [100]. При начальной концентрации Pb(II) в растворе 0.005 моль/л чем 95% свинца переходит в гётит в диапазоне pH от 3 до 11. С увеличением концентрации Pb(II) на два порядка такой же результат достигался при $\text{pH} > 6\text{--}7$. Причиной положительного эффекта ГК авторы считают связывание Pb(II) сорбированными частицами ГК, которые снижают электростатический потенциал двойного электрического слоя системы гётит–ГК–раствор. В отличие от ионов Pb(II) , ГК оказывает незначительное влияние на сорбцию Tl(I) гётитом [101].

Добавление ГК ухудшает сорбцию ионов Hg(II) гидроксидом железа(III) в пресноводных системах, что может быть связано с конкурентной адсорбцией Hg(II) и ГК на поверхности гидроксида [102]. В морской воде добавление ГК, напротив, может усиливать сорбционный процесс благодаря реакции связывания хлорид-ионов молекулами ГК.

Добавление ГК оказывает сильное влияние на сорбцию Np(V, IV) коллоидами гётита и гематита [103]. В смеси ГК с гидрохиноном при низких pH поглощение нептуния этими минералами возрастало благодаря восстановлению Np(V) до Np(IV). Значительно меньшее влияние ГК наблюдали при добавлении Np(V, IV) к заранее приготовленной суспензии ГК–гётит, что объясняется конкурирующими процессами: сорбции ГК гётитом и комплексообразованием Np с ГК. В присутствии ГК сорбция U(VI) гематитом увеличивается при низких pH и уменьшается в щелочной области [104]. Предполагается существование двух типов тройных комплексов, состоящих из ионов UO_2^{2+} , поверхностных сорбционных центров гематита и лигандов ГК $FeOH-UO_2L_2^+$ и $FeOH-UO_2L_3^+$, где L–лиганд ГК. Влияние тройных комплексов возможно при отсутствии доминирующего компонента. Когда поверхностные сорбционные центры гематита имеются в избытке, доля тройных комплексов уменьшается.

В работе [105] сравнивали редокс-поведение U(VI) в присутствии двух разных оксидов Fe(III). Ионы железа добавляли к U(VI)-содержащей суспензии гидратированного оксида Fe(III) или гематита. Эксперименты проводили при низкой и высокой начальной концентрации оксида в присутствии или в отсутствие ГК. Добавление ГК понижало степень восстановления U(VI) в присутствии гидратированного оксида железа, а в присутствии гематита – увеличило. Вероятно, ГК могут по-разному влиять на редокс-реакции микроэлементов в растворе. Они сорбируются гидратированным оксидом железа и гематитом, образуют растворимые комплексы с Fe(III) и U(VI), увеличивают сорбцию U(VI) данными сорбентами и могут катализировать редокс-реакции либо препятствовать их протеканию. ГК могут увеличивать стабильность и реакционную способность поверхности оксида железа и могут, наоборот, ингибировать переход к более стабильным фазам. Исследование

[106] подтверждает выводы о сорбционном поведении U(VI) на поверхности гематита без ГК и в их присутствии. В отличие от U(VI) ГК ухудшают сорбцию Th(IV) гематитом во всем диапазоне pH [107]. Использование нульвалентного железа (Fe^0) рассматривается как эффективный приём удаления неорганических и органических загрязнителей из грунтовых вод, но роль ГК в реакциях с нульвалентным железом пока не ясна [108–110]. Установлено, что образование гуматных комплексов препятствует сорбции Zn(II) и Ni(II) на поверхности частиц металлического железа в статических условиях и замедляет их связывание в условиях продолжительного колонного (динамического) эксперимента [111]. ГК взаимодействуют с оксидами железа, покрывающими корродированные частицы элементарного железа, что повлияет на их восстановительную способность. Ионы As(V) быстро удаляются из грунтовых вод с помощью порошка железа, возможно благодаря адсорбции и соосаждению с продуктами коррозии [112]. Но в присутствии ГК удаление мышьяка понижается, предположительно, из-за образования растворимых гуматов Fe(II), As(III, V). Время сорбции мышьяка в присутствии ГК (5 до 25 мг/л) увеличивается. Кинетика сорбции мышьяка не соответствует реакции псевдопервого порядка из-за образования растворимых Fe(II, III)-гуматных комплексов а также в связи с резким образованием осадка гидроксидов железа. Смесь Fe^0 с песком, покрытым оксидом железа, проявляет большую сорбционную активность при удалении Cr(VI) и As(V) из грунтовых вод по сравнению с использованием данных сорбентов по отдельности. Присутствие ГК практически не сказывается на сорбции Cr(VI) и As(V) такой смесью [113].

Совместное воздействие ГК, ионов HCO_3^- и Ca^{2+} на процесс удаления Cr(VI) из грунтовых вод порошком металлического железа существенно отличается от индивидуального. Влияние же ГК считалось незначительным [114], но позднее было показано ингибирующее действие ГК на сорбцию Cr(VI) частицами металлического железа – эффективность удаления Cr(VI) снижалась с ростом концентрации ГК до 20–40 мг/л.

В [115] изучали влияние ГК на коллоидную стабильность наночастиц железа, покрытых стабилизаторами (полиакриловая кислота, крахмал). Адсорбция ГК на поверхности таких частиц уве-

личила электростерический эффект отталкивания и повышала стабильность частиц.

Алюмосиликаты являются одним из наиболее важных компонентов почвы и, благодаря большой удельной поверхности, высокой сорбционной активности играют роль сорбента для ионов металлов. Вследствие высокой химической, термической, радиационной стабильности, сорбционной специфичности к большинству ионов металлов их предложено использовать в качестве тампонажных (фильтрационных) материалов (бентонит, монтмориллонит и т.д.) для глубоких геологических хранилищ [116]. Алюмосиликатные коллоиды активно участвуют в миграции радионуклидов в водной среде за счёт взаимодействия с ионами металлов (M^{n+}) по реакции:



где $[Al, Si-OH]$ – алюмоильные и силанольные группы на поверхности алюмосиликата [117]. Известно, что гуминовые вещества влияют на сорбцию актинидов (например, Am(III), Th(IV), Np(V), U(VI)) различными алюмосиликатными минералами (каолинит, монтмориллонит, бентонит) [118-121]. Сорбция U(VI) каолинитом в присутствии ГК напоминает сорбцию самими ГК [120]. В кислой среде поглощение U(VI) усиливается за счёт формирования протонированной твёрдой ГК на поверхности частиц каолинита. В нейтральной области pH образование растворимого гуматного комплекса уменьшает сорбцию U(VI). Подобные выводы сделаны по результатам сорбции U(VI) глиной [119]. Влияние гуминовых веществ на сорбцию Np(V), U(VI) почвами, содержащих различное количество ГК, и глинистыми минералами было исследовано в работах [122–124].

Данные по статике сорбции ^{60}Co и ^{154}Eu бентонитом и каолинитом показали, что добавка гуминовых веществ не влияет на коэффициенты распределения кобальта, но оказывает влияние на сорбцию европия [125, 126]. ГК формируют комплексы на поверхности частиц бентонита, способные к диффузии (транспорту) Eu(III) в минерале [127]. В кислой среде ГК (образующие труднорастворимые протонированные формы) оказывают положительный эффект на сорбцию Ni(II) [128] и Pb(II) [129] бентонитом. Характер сорбции Cd, Cu и Pb монтмориллонитом от присутствия ГК не меняется [130]. При повышении ионной силы раствора наблюдается увеличение сорбции Pb(II).

Монтмориллонит, покрытый плёнкой ГК, обладает существенно большей сорбционной ёмкостью по отношению к Cu(II), Cd(II) и Cr(III) по сравнению с чистым сорбентом [131]. ГК на 20–50% уменьшают сорбцию Pu(IV) монтмориллонитом [132]. Сорбция радионуклида $^{90}Sr(II)$ монтмориллонитом в присутствии ГК возрастает при $pH > 7$ и значительно падает при $pH < 7$ [133]. Похожий эффект описан также в работах по влиянию ГК на сорбцию актиноидов бентонитом [134–137]. Данный эффект объясняется тем, что поверхность бентонита имеет положительный заряд и легко притягивает отрицательно заряженные коллоиды ГК. При $pH > 6-7$ поверхность бентонита становится отрицательно заряженной из-за депротонирования.

В работе [97] методом радиоизотопных индикаторов авторы сравнивали сорбционное поведение различных ионов на кремнезёме и каолините в присутствии ГК. Для щелочноземельных металлов (Be, Sr, Ba), двухвалентных переходных металлов (Mn, Co, Zn), трёхвалентных переходных металлов (Cr, Fe) и Ag(I) наблюдали формирование гуматных комплексов и их распределение между жидкостью и твёрдой фазой. Показано, что органо-неорганический комплекс, состоящий из неорганических частиц кремнезёма или каолинита, покрытых гуминовыми веществами, определяет поведение различных ионов в окружающей среде. Для ионов V(V), Ga, Rb, Zr, Ru, Rh, Te, Hf, и Pt, влияние гуматов не оказалось существенным в отличие от других факторов (гидролиз, адсорбция поверхностями твёрдых тел). Формирование гуматов влияет на химическое состояние оксианионов, As(V), Se(IV), Tc(VII), и Re(VII). Негативный эффект ГК на равновесие и кинетику сорбции наблюдали для ионов V(V), As(V), Se(IV), Zr, Ru, Rh, Hf, Pt, U(VI), [138]. Присутствие ГК в два раза сокращает время установления равновесия при сорбции Co(II) каолинитом [139], положительно влияет на сорбцию Cu(II), Pb(II) в кислой среде [140] и Cr(VI) при pH от 6 до 8 [141]. При сорбции Np(V) каолинитом [118, 142] присутствие ГК незначительно увеличивает извлечение при $pH < 8$ и снижает более чем на порядок при $pH > 8-9$ вследствие десорбции ГК с поверхности минерала. ГК эффективно восстанавливают Np(V) до Np(IV) и стабилизируют это состояние во время сорбционных экспериментов в широком диапазоне pH [142]. Для Np(IV) установлено слабое поглощение сорбентом в присутствии

ГК, особенно в нейтральной среде, что связано с сильным комплексообразованием между ГК и Np(IV) в растворе [142].

Присутствие ГК приводит к увеличению массы коллоидных частиц гидратированных алюмосиликатов за счёт образования алюмосиликат-гуминовых коллоидов [143]. Микроколичества трёхвалентных актиноидов, введённых в водную систему, содержащую Al(III), кремниевые и/или гуминовые кислоты также оказываются в составе алюмосиликат-гуминовых коллоидов. Синергетический эффект проявляется в нейтральной области рН, когда ионы металлов в результате гидролиза способны к совместной нуклеации при формировании алюмосиликатных коллоидов и в то же время образуют комплексы с коллоидами ГК.

Наличие ГК не подавляет сорбцию Ni(II) Na-аттапульгитом, особенно при $\text{pH} > 7$ [144]. Показано значительное влияние ГК на сорбцию ионов токсичных металлов, таких как Pb(II), Hg(II) и Zn(II) алюмосиликатом натрия [145]. Зависимость сорбции от рН согласуется с установленными формами состояния элементов. В случае Pb(II) и Zn(II) сорбция возрастает монотонно, в то время как в случае Hg(II) максимальное значение наблюдали при $\text{pH} \sim 5$ с уменьшением сорбции при более низких и высоких значениях рН. В присутствии ГК зафиксировано увеличение сорбции при $\text{pH} < 6$. Присутствие ГК не влияет на сорбцию радионуклида ^{137}Cs алюмосиликатом натрия, но усиливает сорбцию ^{133}Ba и ^{154}Eu в кислой среде [146].

Исследования сорбции ионов тяжёлых металлов слоистым силикатом ректоритом предприняты для оценки мобильности ионов Th(IV) в зависимости от рН, ионной силы. Присутствие ГК усиливает сорбцию Th(IV) при низких значениях рН, уменьшает или не оказывает заметного влияния в щелочной среде [147]. Аналогично поведение Th(IV) в отношении $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [148] и TiO_2 [149], Pb(II) [150], Eu(III) [151] и Sr(II) [152]. ГК оказывают отрицательный эффект на сорбцию цезия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, [153] за счёт комплексообразования с ГК.

Связи Si–O и O–H в силанольных группах кремнезёмов имеют более ионный характер, чем связи C–O и O–H в спиртах, и могут быть легко депротонированы. Сорбция радионуклидов ^{137}Cs коллоидами кремнезёма незначительна при $\text{pH} < 7$ и резко возрастает в щелочной области [154].

В присутствии ГК значительное улучшение сорбции ^{137}Cs коллоидами кремнезёма наблюдалось при более низких значениях рН, но не обнаружено при $\text{pH} > 7$. ГК повышают сорбцию Th(IV) и Cm(III) кремнезёмом в кислой среде и ухудшают в нейтральной и щелочной среде. Предполагается, что процесс может быть изменён даже в геохимических системах, которые содержат относительно низкие концентрации органических веществ [155, 156].

Оксид кремния, модифицированный органическими соединениями также перспективен как поглотитель ионов металлов [157]. Включение ГК в поверхностные поры синтетического кремнезёма повышает сродство такого сорбента к ионам Cd(II), Cu(II) и Pb(II). [158]. Специальное покрытие из ГК на силикагеле делает его высокоэффективным сорбентом для поглощения Np(V) и Pu(V) [159]. Предполагается, что такого рода гуминовые сорбенты могут работать в бескислородных условиях и в нейтральных или слабокислых средах. Данные по влиянию ГК на сорбцию катионов неорганическими сорбентами приведены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

Проблемы описания равновесий с участием гуматных комплексов в растворах. Представленный обзор характеризует современное состояние исследований в области комплексообразования и сорбционных процессов в системах с ГК. Несмотря на существенную роль ГК в физикохимии гетерогенных превращений с участием микроэлементов/радионуклидов, количественная информация по устойчивости их гуматных комплексов, механизмах взаимодействия ещё относительно невелика. Это является одним из основных препятствий для моделирования явлений массопереноса гуматных комплексов радионуклидов/микроэлементов в сложных техногенных объектах, природной водной среде. Информация о составе и устойчивости гуматных комплексов составляет элемент оценки реакционной способности гуматов, необходима при описании их сорбционного и биосорбционного поведения по отношению к коллоидам, взвесям неорганической и органической природы [7]. Для её решения на современном уровне имеются необходимые высокочувствительные аналитические методы, прежде всего хромато-масс-спектрометрия, ЯМР-спектроскопия, EXAFS, разновидности метода распределения,

Таблица 3. Сводка литературных данных по влиянию ГК на сорбцию неорганическими сорбентами

Сорбент	Сорбируемые элементы	Источник
Гетит α -FeOOH	Pb	[99], [100]
	Co, Sr, Se	[98]
	Tl	[101]
	Hg	[102]
	Np	[103]
Гематит α -Fe ₂ O ₃	Eu	[94]
	U(VI)	[104–106]
	Np	[103]
Fe ⁰	Th(IV)	[107]
	Zn, Ni	[111]
	As(V)	[112], [113]
Бентонит, монтмориллонит Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O	Cr(VI)	[113–115]
	Eu	[125], [127]
	Ni	[128]
	Th(IV)	[121], [134]
	Co	[126]
	Cd, Cu, Pb	[130], [131]
	Cr(III)	[131]
	Pu(IV)	[132]
	Sr	[133]
	Am	[135]
	U(VI)	[136]
Каолинит Al ₄ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₈	Np(V)	[137]
	Eu	[125], [97]
	U(VI)	[120], [138]
	Co	[139], [97]
	Cu, Pb	[140]
	Cr(VI)	[141]
	Np(V, VI)	[118], [142]
Другие алюмосиликаты	Am, Eu, Cm	[143]
	Pb, Zn, Hg	[145]
	Ni	[144]
Ректорит	Cs, Ba, Eu	[146]
	Th(IV)	[147]
	Pb	[150]
Al ₂ O ₃	Eu	[151]
	Sr	[152]
	Eu	[94]
TiO ₂	Th(IV)	[148]
	Cs	[153]
Кварц, кремнезем, силикагель	Eu	[94]
	Th(IV)	[149]
	Cs	[154]
	Th(IV)	[155]
	Pb, Cu, Cd	[156]
	Np(V), Pu(V)	[157]
	Cm	[158]

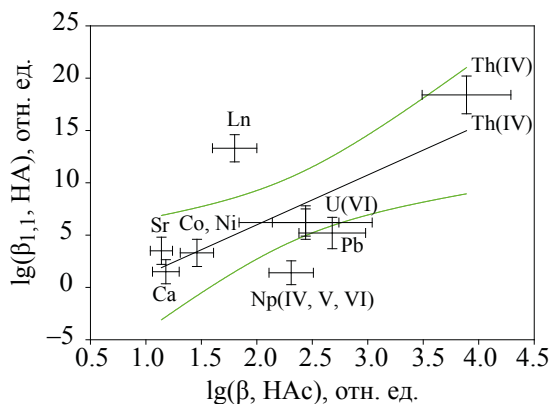


Рис. 7. Сравнение устойчивости гуматных комплексов *s*-, *p*-, *d*- и *f*- элементов с ГК (НА) и уксусной кислотой (НАс) [161]. Уравнение регрессии: $\lg(\beta_{1,1}, \text{НА}) = b[0] + b[1] \lg(\beta_1, \text{НАс})$; $b[0] = -(3.9 \pm 0.8)$, $b[1] = (4.5 \pm 0.7)$, $R^2 = 0.60$.

включая сорбционные методы, методы микрофильтрации, экстракционной хроматографии, электрохимии [160]. Значительна, но ещё мало исследована роль фотокаталитических превращений при воздействии потоков видимого света, рентгеновского и гамма-излучения как радиационного фона, так и атомов-радионуклидов – комплексообразователей, лигандов (^3H , ^{14}C и другие) в реакционной способности ГК и гуматных комплексов. Дальнейшее развитие теории строения, функциональных свойствах, природы селективности комплексообразования ГК позволит описать кислотно-основные характеристики, редокс-свойства молекулярных и коллоидных форм ГК и гуматных комплексов в водных растворах. Некоторое представление о соотношении типа функциональных групп ГК и устойчивости комплексов даёт сопоставление их с константами устойчивости низших карбоновых кислот [43, 48] (рис. 6). Следуя выводу цитируемых авторов о роли дентатности карбоксильных групп в связывании ионов РЗЭ(III) гуминовыми кислотами, сопоставим устойчивость гуматных и ацетатных комплексов *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов (рис. 7). Изменение устойчивости двух групп комплексов качественно подобно, поэтому можно считать справедливым вывод о существенной роли взаимодействия центрального атома с карбоксильными группами во всех известных катионных гуматных комплексах. Значительно большая величина констант устойчивости гуматных комплексов в сравнении с ацетатными, вероятно,

определяется условиями координации ионов с карбоксильными группами ГК.

Многолетняя динамика числа научных исследований и их тематики показывает, что развитие представлений в области физикохимии гетерогенных превращений с участием гуматных комплексов ионов микроэлементов, прежде всего *f*- и *d*-элементов, представляется актуальной радиохимической проблемой реакционной способности гуминовых кислот, являющих собой уникальную по функциональным свойствам и сложности группу природных высокомолекулярных/коллоидных соединений, способных в значительной степени обеспечить в перспективе возможность контроля условий массопереноса радионуклидов в природной и техногенной средах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа является частью планов фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН и выполнена при частичной поддержке РФФИ, проект № 18-03-00051 и проекта УрО РАН №18-3-3-5.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. М.: Высш. шк., 2005. 558 с.
2. Перминова И.В. Дисс. д-ра хим. наук. М.: МГУ. 2000.
3. Чувелева Э.А., Назаров П.П., Чмутов Е.В. // ЖФХ. 1962. Т. 35. № 4. С. 825.
4. Чувелева Э.А., Чмутов Е.В., Назаров П.П., // ЖФХ. 1962. Т. 35. №4. С.830-832.
5. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. New York: Wiley. 1994.
6. Варшал, Г.М., Коцеева, И.Я., Сироткина, И.С., // Геохимия. 1979. №. 4. С. 598.
7. Chebotina, M.Ya., Guseva, V.P., Polyakov, E.V., Zooplankton of the cooling reservoir of the Beloyarka Nuclear Power Station: Species characterization and accumulative ability. Ch.5 of Zooplankton: Species Diversity, Distribution and Seasonal Dynamics. New York: Nova Science Publisher. 2014. P. 127-148.
8. Kinniburgh D.G., Milne C.J., Benedetti M.F et al. // Environ. Sci. Technol. 1996 V. 30. P. 1687.
9. Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems. Chichester: Ellis Horwood. 1990.
10. Поляков Е.В., Волков И.В., Суриков В.Т и др. // Радиохимия. 2010. Т. 52. №4. С. 363.

11. *Davis J. A., Gloor R.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. С. 1223.
12. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. Л.: Наука. 1969. 2-е изд. 647 с.
13. *Choppin G.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. V. 147. P. 109.
14. *Moulin V., Tits J., Ouzounian G.* // Radiochim. Acta. 1992. V. 58, P. 179.
15. *Czerwinski K.R., Kim J.I., Rhee D.S., Buckau G.* // Radiochim. Acta. 1996. V. 72. P. 179.
16. *Menard O., Advocat T., Ambrosi J.P., Michard A.* // Appl. Geochem. 1998. V. 13. P. 105.
17. *Glaus M.A., Hummel W., Van Loon L.R.* // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 953.
18. *Swift R.S.* // Soil Sci. 2001. V. 166. P. 858.
19. *Kinniburgh D.G., Van Riemsdijk W.H., Koopal L.K et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1999. V. 151, P. 147.
20. *Cao Y., Conklin M., Betterton E.* // Environ. Health Perspect. 1995. V. 103, P. 29.
21. *Zhou P., Yan H., Gu B.* // Chemosphere. 2005. V. 58, P. 1327.
22. *Vogl J., Heumann K.G.* // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 359, P. 438.
23. *Paulenová A., Rajec P., Kandráč J. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 617-622.
24. *Paulenová A., Rajec P., Žemberyová M. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 623.
25. *Pandey A.K., Pandey S.D., Misra V.* // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2000. V. 47, P. 195.
26. *Schulze D., Krüger A., Segebede C.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 244, P. 51.
27. *Štamberg K., Beneš P., Mizera J. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258. P. 329.
28. *Lenhart J.J., Cabaniss S.E., MacCarthy P., Honeyman B.D.* // Radiochim. Acta. 2000. V. 88, P. 345.
29. *Rao L., Choppin G.R., Clark S.B.* // Radiochim. Acta. 1994. V. 66/67, P. 141.
30. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. V. 261, P. 309-314.
31. *Sakuragi T., Sawa S., Sato S. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. V. 265, P. 349.
32. *Nagao S., Fujitake N., Kodama H. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 255, P. 459.
33. *Choppin G.R.* // Marine Chem. 2006. V. 99, P. 83.
34. *Nash K., Fried S., Friedman A.M., Sullivan J.C.* // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15, P. 834.
35. *El-Naggar H.A., Ezz El-Din M.R., Sheha R.R.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 246, P. 493.
36. *Fakour H., Lin T.-F.* // J. Hazard. Mater. 2014. V. 279, P. 569.
37. *Fang K., Yuan D., Zhang L. et al.* // J. Environ. Sci. 2015. V. 27, P. 188.
38. *Reiller P., Moulin V., Casanova F., Dautel C.* // Radiochim. Acta. 2003. V. 91, P. 513.
39. *Neck V., Kim J.I.* // Radiochim. Acta. 2001. V. 89, P. 1.
40. *Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Chem. Geol. 2014. V. 363, P. 241.
41. *Tang J., Johannesson K.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2003. V. 67, P. 2321.
42. *Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 1495.
43. *Luo Y.-R., Byrne R.H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68, P. 691.
44. *Tipping E.* Cation Binding by Humic Substances. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002.
45. *Sonke J.E.* // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. P. 7481.
46. *Dupre B., Viers J., Dandurand J.-L. et al.* // Chem. Geol. 1999. V. 160. P. 63.
47. *Wenming D., Hongxia Z., Meide H., Zuyi T.* // Appl. Radiat. Isot. 2002. V. 56, P. 959.
48. *Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А.* // Радиохимия. 2017. Т.59, №1, С. 63.
49. *Polyakov E.V., Ioshin A.A., Volkov I.V.* // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds A. Voronina, D. Gupta. Springer. 2018. P. 65 .
50. *Pourret O., Davranche P., Gruau G., Dia A.* // Chem. Geol. 2007. V. 243, P. 128.
51. *Stern J.C., Sonke J.E., Salters V.J.M.* // Chem. Geol. 2007. V. 246, P. 170.
52. *Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. et al.* // Sci. Total Environ. 1997. V. 198, P. 61.
53. *Gomez-Serrano V., Macias-Garcia A., Espinosa-Mansilla A., Valenzuela-Calahoro C.* // Water Res. 1998. V. 32. P. 1.
54. *Lister S.K., Line M.A.* // Bioresource Technol. 2001. V. 79, P. 35.
55. *Lai C.-H., Chen C.-Y., Wei B.-L., Yeh S.-H.* // Water Res. 2002. V. 36, P. 4943.
56. *Koopal L.K., van Riemsdijk W.H., Kinniburgh D.G.* // Pure Appl. Chem. 2001. V. 73, P. 2005.
57. *Seki S., Suzuki A.* // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171, P. 49.
58. *Abollino O., Aceto M., Malandrino M. et al.* // Water Res. 2003. V. 37, P. 1619.
59. *Pesavento M., Profuma A., Alberti G., Conti F.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 171.
60. *Liu A., Gonzalez R.D.* // Langmuir. 2000. V. 16, P. 2005.
61. *Guthrie J.W., Mandal R., Salaams M.S. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 480. P. 157.
62. *Baker H., Khalili F.* // Anal. Chim. Acta. 2003. V. 497, P. 235.
63. *Naceur W.M., Ait Messaoudene N., Aggoun A.* // Desalination. 2003. V. 158, P. 271.
64. *Wang X., Liu X.* // Appl. Radiat. Isot. 2005. V. 62, P. 1.

65. *McCarthy J.F., Sanford W.E., Stafford P.L.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32, P. 3901.
66. *Tanaka T., Sakamoto Y., Sawada H., Ogawa H.* JAERI-Conference 010. 2003. P. 134.
67. *Kemdorff H., Schnitzer M.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. V. 44, P. 1701.
68. *Saeki K.* // Soil Sci. 2004. V. 169, P. 832.
69. *Sutton R., Sposito G.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, P. 9009.
70. *Gezici O., Kara H., Ersoz M., Abali Y.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 292, P. 381.
71. *Baker H., Khalili F.* // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 516, P. 179.
72. *El-Eswed B., Khalili F.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 299, P. 497.
73. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1916. V. 35, P. 2221.
74. *Langmuir I.* // J. Am. Chem. Soc. 1918. V. 40, P. 1361.
75. *Peterson O., Redlich D.L.* // J. Phys. Chem. 1959. V. 57, P. 1024.
76. *Beveridge A., Pickering W.F.* // Water, Air Soil Pollut. 1980. V. 14, P. 171.
77. *Randle K., Hartmann E.H.* // Geoderma. 1987 г. V. 40. P. 281.
78. *Čežíková J., Kozler J., Madronová L. et al.* // React. Funct. Polym. 2001. V. 47, P. 111.
79. *Madronová L., Kozler J., Čežíková J. et al.* // React. Funct. Polym. 2001. V. 47, P. 119.
80. *Martyniuk H., Więckowska J.* // Fuel Process. Technol. 2003. V. 84, P. 23.
81. *Rashid M. A.* // Chem. Geol. 1974. V. 13, P. 115.
82. *Borovec Z., Kribek B., Tolar V.* // Chem. Geol. 1979. V. 27, P. 39.
83. *Thanabalasingam P., Pickering W.F.* // Environ. Pollut. B: Chem. Phys. 1986. V. 12, P. 233.
84. *Thanabalasingam P., Pickering W.F.* // Environ. Pollut. B: Chem. Phys. 1985. V. 9, P. 267.
85. *Ghabbour E.A., Shaker M., El-Toukhy A. et al.* // Chemosphere. 2006. V. 64, P. 826.
86. *Celebi O., Kilikli A., Erten H.N.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 168, P. 695.
87. *Kamei-Ishikawa N., Nakamaru Y., Tagami K., Uchida Sh.* // J. Environ. Radioact. 2008. V. 99, P. 993.
88. *Gezici O., Kara H., Yanik S. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 298, P. 129.
89. *Nakayama M., Fujiyoshi R., Sawamura S.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 250. P. 433.
90. *Kersting A.B., Furd D.W., Finnegan D.L. et al.* // Nature. 1999. V. 397, P. 56.
91. *Silva R.J., Nitsche H.* // Radiochim. Acta. 1995. V. 70/71, P. 377.
92. *Dzombak D.A., Morel F.M.M.* Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Interscience, 1990. 416 p.
93. Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management / Eds G.R. Choppin, M.K. Khankhasayev. Dordrecht: Kluwer, 1999. P. 247-252.
94. *Fairhurst J., Warwick P., Richardson S.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 1995. V. 99, P. 187.
95. *Hasselov M., von der Kammer F.* // Elements. 2008. V. 4, P. 401.
96. *Liu J.-F., Zhao Z.-S., Jiang G.-B.* // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42, P. 6949.
97. *Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. et al.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, P. 815.
98. *Masset S., Monteil-Rivera F., Dupont L. et al.* // Agronomie. 2000. V. 20. P. 525.
99. *Orsetti S., de las Mercedes Q.M., Andrade E.M.* // Chemosphere. 2006. V. 65, P. 2313.
100. *Xiong J., Koopal L.K., Weng L. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 457, P. 121.
101. *Liu J., Lippold H., Wang J. et al.* // Chemosphere. 2011. V. 82, P. 866.
102. *Liang P., Li Yi-Ch., Zhang Ch. et al.* // J. Hazard. Mater. 2013. V. 244/245, P. 322-.
103. *Khasanova A.B., Kalmykov St.N., Perminova I.V., Clark S.B.* // J. Alloys Compd. 2007. P. 444, 491.
104. *Lenhart J.J., Honeyman B.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63, P. 2891.
105. *Je-Hun J., Dempsey B.A., Burgos W.D.* // Water Res. 2008. V. 42, P. 2269.
106. *Zhao D., Wang X., Yang S. et al.* // J. Environ. Radioact. 2012. V. 103, P. 20.
107. *Reiller P., Casanova F., Moulin V.* // Environ. Sci. Technol. 2005. V. 39, P. 1641.
108. Zero-Valent Iron Reactive Materials for Hazardous Waste and Inorganics Removal / Eds. I.M.C. Lo, R.Y. Surampalli, K.C.K. Lai. Reston, Virginia, USA: Am. Soc. Civil Eng., 2007. 343 p.
109. *Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S.J., Malina G.* // Chemosphere. 2014. V. 111, P. 243.
110. *Yirsaw B.D., Megharaj M., Chen Z., Naidu R.* // J. Environ. Sci. 2016. V. 44, P. 88.
111. *Dries J., Bastiaens L., Springael D. et al.* // Water Res. 2005. V. 39, P. 3531.
112. *Rao P., Mak M.S.H., Liu T. et al.* // Chemosphere. 2009. V. 75, P. 156.
113. *Mak M.S.H., Rao P., Lo I.M.C.* // Environ. Pollut. 2011. V. 159, P. 377.
114. *Liu T., Rao P., Lo I.M.C.* // Sci. Total Environ. 2009. V. 407, P. 3407.
115. *Wang Q., Cissoko N., Zhou M., Xu X.* // Phys. Chem. Earth. 2011. V. 36, P. 442.
116. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste:

- Woodhead Publ. Ser. in Energy / Eds J. Aited, M.J. Ahn. Oxford: Woodhead, 2010. 792 p.
117. *Bhadoria R., Singh B.K., Tomar R.* // Desalination. 2010. V. 254, P. 192.
118. *Niitsu Y., Sato S., Ohashi H. et al.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 248, P. 328.
119. *Beneš P., Kratzer K., Vlčková Š., Šebestova E.* // Radiochim. Acta. 1998. V. 82, P. 367.
120. *Křepelova A., Sachs S., Bernhard G.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 825.
121. *Xu D., Wang X.K., Chen C.L. et al.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 429.
122. *Echevarria G., Sheppard M.I., Morel J.L.* // J. Environ. Radioact. 2001. V. 53, P. 257.
123. *Crancon P., van der Lee J.* // Radiochim. Acta. 2003. V. 91, P. 673.
124. *Vandenhove H., Van Hees M., Wouters K., Wannijn J.* // Environ. Pollut. 2007. V. 145, P. 587.
125. *Xiangke W., Wenming D., Yingchun G. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2001. V. 250, P. 267.
126. *Xiangke W., Wenming D., Yingchun G. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. V. 245, P. 431.
127. *Wang X., Chen Y., Wu Y.* // Appl. Radiat. Isot. 2004. V. 60, P. 963.
128. *Yang S., Li J., Lu Y. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. V. 67, P. 1600.
129. *Wang S., Hu J., Li J., Dong Y.* // J. Hazard. Mater. 2009. V. 167, P. 44.
130. *Liu A., Gonzalez R.D.* // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 218, P. 225.
131. *Wu P., Zhang Q., Dai Y. et al.* // Geoderma. 2011. V. 164, P. 215.
132. *Boggs M.A., Dai Z., Kersting A.B., Zavarin M.* // J. Environ. Radioact. 2015. V. 141, P. 90.
133. *Yu Sh., Mei H., Chen X. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 203, P. 39.
134. *Pan D., Fan Q., Li P. et al.* // Chem. Eng. J. 2011. T. 172, P. 898.
135. *Yu T., Wu W.S., Fan Q.H.* // Chin. Chem. Lett. 2012. V. 23, P. 1189.
136. *Xiao J., Chen Y., Zhao W., Xu J.* // J. Mol. Liq. 2013. V. 188, P. 178.
137. *Li P., Liu Z., Ma F. et al.* // J. Mol. Liq. 2015. V. 206, P. 285.
138. *Sachs S., Bernhard G.* // Chemosphere. 2008. V. 72, P. 1441.
139. *Baek K., Yang J.-W.* // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21, P. 989.
140. *Hizal J., Apak R.* // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 295, P. 1.
141. *Li Y., Yue Q.-Y., Gao B.-Y.* // Appl. Clay Sci. 2010. V. 48, P. 481.
142. *Schmeide K., Bernhard G.* // Appl. Geochem. 2010. V. 25, P. 1238.
143. *Panak P.J., Breban D.C., Priemyshev A. et al.* // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects. 2007. V. 296, P. 206.
144. *Fan Q., Shao D., Lu Y. et al.* // Chem. Eng. J. 2009. V. 150, P. 188.
145. *Singh B.K., Bhadauria J., Tomar R., Tomar B.S.* // Desalination. 2011. V. 268, P. 189.
146. *Singh B.K., Tomar R., Kumar S. et al.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178, P. 771.
147. *Xu D., Chen C., Tan X. et al.* // Appl. Geochem. 2007. V. 22, P. 2892.
148. *Chen C.L., Wang X.K.* // Appl. Geochem. 2007. V. 22, P. 436.
149. *Tan X., Wang X., Chen C., Sun A.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65, P. 375.
150. *Tan X.L., Chang P.P., Fan Q.H. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. 2008. V. 328, P. 8.
151. *Chen Ch., Yang X., Wei J. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2013. V. 393, P. 249.
152. *Zhao Y., Shao Zh., Chen Ch. et al.* // Appl. Clay Sci. 2014. V. 87, P. 1.
153. *Wang X., Rabung T., Geckeis H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. V. 258, P. 83.
154. *Kumar S., Tomar B.S., Ramanathan S., Manchanda V.K.* // Radiochim. Acta. 2006. V. 94, P. 369.
155. *Chen C., Wang X.* // Appl. Radiat. Isot. 2007. V. 65, P. 155.
156. *Kar A.S., Kumar S., Tomar B.S., Manchanda V.K.* // J. Hazard. Mater. 2011. V. 186, P. 1961.
157. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* // Talanta. 2004. V. 62, P. 1005.
158. *Cides da Silva L.C., dos Santos L.B.O., Abate G. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 110, P. 250.
159. *Perminova I.V., Karpouk L.A., Shcherbina N.S. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 444-445, P. 512.
160. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В.* // Успехи химии. 2003. Т.72, №11, С. 1103-1114.
161. *Kotrlý S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. New York: Wiley, 1985. 414 p.