

# 不同来源腐殖酸与 U(VI) 结合特性差异的 实验与分子动力学模拟

赵煜帆, 吴 鹏, 尹霄羽, 李飞泽, 廖家莉, 杨远友, 刘 宁, 兰 图\*

四川大学 原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 四川 成都 610064

**摘要:** 采用元素分析、化学滴定、光谱分析等方法对三种不同来源腐殖酸(AHA、YHA 和 EHA)进行了分析表征和官能团测定,系统地研究了不同 pH、时间、温度和离子强度下它们与 U(VI)的配位行为,并借助分子动力学模拟方法研究了不同腐殖酸模型与 U(VI)相互作用的溶液动力学,探究了动力学过程、配位结构和作用机理。实验结果表明:三种不同来源腐殖酸的元素组成和官能团类型基本相似,均具有较强的芳香性和共轭双键,但也略有差异。YHA 的低 H/C 原子比、高酸度和高官能团含量表明其腐殖化程度较高,存在高的共轭性或芳香族成分,具有较强的金属配位能力。不同来源腐殖酸与 U(VI)的配位行为存在显著差异,且受 pH、时间、温度和离子强度的明显影响。分子动力学模拟表明:单个腐殖酸分子与 U(VI)的配位在很短时间内完成,主要的结合位点为羧基,在水溶液中可自发形成具有显著差异的 HA-U(VI)配位结构,其主要驱动力为静电相互作用。上述研究结果不仅有助于进一步理解腐殖酸存在下铀在环境中的化学行为,对放射性废物的地质处置及安全性评价也具有参考价值。

**关键词:** 腐殖酸; U(VI); 结合特性; 不同来源; 分子动力学模拟

**中图分类号:** TL942.1; O641.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2023)05-0444-12

**doi:** 10.7538/hhx.2023.45.05.0444

## Experiments and Molecular Dynamics Simulations on Nature Differences of Humic Acids From Different Origin for Binding Characteristics of U(VI)

ZHAO Yu-fan, WU Peng, YIN Xiao-yu, LI Fei-ze, LIAO Jia-li,  
YANG Yuan-you, LIU Ning, LAN Tu\*

Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of the Ministry of Education,  
Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China

**Abstract:** Three humic acids(AHA, YHA, and EHA) from different origin were characterized by elementary analysis, UV-Vis and FTIR spectra, and the functional groups were determined by chemical titration. The effects of pH, time, temperature, and ionic strength on the complexation of three HAs with U(VI) were investigated systematically. Meanwhile, the interaction of U(VI) with three HA models in aqueous phase was studied by means of

收稿日期:2023-02-24;修订日期:2023-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(22106111);四川省自然科学基金项目(2022NSFSC0239)

\* 通信联系人:兰 图

molecular dynamics(MD) simulations, and the dynamics, coordination structures, and interaction mechanism were further explored. The experimental results show that the elemental composition and functional group types of three HAs from different origin are basically similar, with strong aromaticity and conjugated double bonds, but slight differences can be also observed between them. The low H/C atom ratio, high acidity, and high content of functional groups indicate that YHA has high humification degree, high conjugation or aromatic composition, and strong metal complexation ability. The complexation behavior of three HAs with U(VI) are significantly different, which is substantially affected by pH, time, temperature, and ionic strength. MD simulations demonstrate that the complexation of single HA with U(VI) can be completed in a short time, and the main binding sites are carboxyl groups. The coordination structures formed by HAs with U(VI) in aqueous solution have quite differences, and the main driving force is electrostatic interaction. The results reported here are beneficial to further understanding the chemical behavior of uranium in the presence of HA, and provide data and reference for the geological disposal and safety evaluation of radioactive wastes.

**Key words:** humic acid; U(VI); binding characteristics; different origin; molecular dynamics simulations

核电的快速发展将不可避免地导致乏燃料的不断增加。乏燃料中含有大量的 U、Pu、次锕系元素和裂变产物。无论是以美国为代表的“一次通过”的核燃料循环方式,还是以法国为代表的闭式核燃料循环方式,都需要将最终的放射性废物采用“多层屏障”原则进行地质处置,以使包装在废物罐中的放射性核素与生物圈有效隔离<sup>[1]</sup>。但是,随着时间的推移以及各种地质活动的影响,废物包装体和工程屏障的完整性有可能受到破坏,导致放射性核素随处置库周围的地下水迁移到生物圈,从而对环境安全和人类健康造成重大影响。因此,开展放射性核素在处置库失效或破坏后的释放及其在周围环境中的迁移行为的研究,是放射性废物处置安全性评价的核心内容之一<sup>[2]</sup>。众所周知,放射性核素在环境中的迁移受到多个因素的影响,比如核素化学形态、环境介质等。其中,普遍存在于自然环境中的腐殖质对核素迁移有着极其重要的影响。

腐殖质是动植物残体经生物或非生物降解、缩合等一系列复杂过程形成的天然大分子有机物,广泛存在于土壤、河流、湖泊、海洋以及泥炭、褐煤、风化煤等中<sup>[3]</sup>。根据溶解度不同,腐殖质可分为腐殖酸、富里酸和胡敏素等三种级分<sup>[4]</sup>。其中,研究较多的是腐殖酸(HA)。腐殖酸是一类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,并已确认在深层地质

结构中也有分布<sup>[5]</sup>。由于比表面大且含有羧基、羟基、羰基、氨基、甲氧基等多种活性基团<sup>[6]</sup>,腐殖酸易与放射性核素发生吸附、配位、氧化、还原等相互作用,从而影响核素在环境中的化学形态、转化、迁移、沉降、氧化、还原、毒性及生物可利用性等特性<sup>[7-11]</sup>。

腐殖酸与放射性核素的相互作用受到国内外学者的长期关注。其中,郭亮天等<sup>[12]</sup>总结了超铀元素与无机配体、有机配体和腐殖酸的配位行为研究进展,文献<sup>[13]</sup>概括了腐殖酸与锕系金属离子相互作用的研究进展,本课题组<sup>[2]</sup>也曾归纳了腐殖质与放射性核素的相互作用及其对放射性核素在环境中迁移的影响。腐殖酸具有多种活性基团,其中含有氧、氮等可提供孤对电子的原子,能与放射性核素发生配位作用形成可溶性的复合物或稳定的胶体,从而对核素在环境中的化学行为产生重要影响<sup>[14-17]</sup>。比如,董文明等<sup>[14]</sup>采用离子交换法测定了腐殖质与 Am(III)、Cm(III)等三价金属配合物的稳定常数,发现在弱酸性条件下主要形成 1:1 的配合物且具有很高的稳定性。Plaschke 等<sup>[16]</sup>利用扫描透射 X 射线显微镜(STXM)和 C 1s 近边 X 射线吸收精细结构光谱(C 1s-NEXAFS)研究了不同 pH 条件下 HA 与 U(VI)的相互作用,发现 HA 与 U(VI)的配位反应可以通过改变溶液 pH 值而得以控制:pH=9 时 HA 与 U(VI)形成的配合物比其他 pH 值下更稳定;若继续升高

pH 值, HA-U(VI)配合物则会分解。

虽然关于腐殖酸与 U(VI)的配位作用已有文献报道<sup>[18-23]</sup>,但是针对不同来源腐殖酸与 U(VI)结合特性差异的研究却甚少涉及。作为氧化有机物的多相混合物,腐殖酸有数千种之多。那么不同来源腐殖酸的结构组成是否存在差异?这些差异对 U(VI)在溶液中的配位行为是否产生不同的影响?这些均是亟待解决的科学问题。基于此,本工作拟利用元素分析、化学滴定、光谱分析等方法对三种不同来源腐殖酸进行分析表征和官能团测定,对其与 U(VI)的配位作用进行研究,考察溶液 pH、时间、温度和离子强度的影响。此外,利用不同的腐殖酸模型,采用分子动力学模拟研究不同腐殖酸与 U(VI)相互作用的溶液动力学,探究其动力学过程、配位结构、作用机理等,以为放射性废物的地质处置及安全性评价提供参考。

## 1 实验与模拟

### 1.1 实验部分

**1.1.1 试剂和仪器** 硝酸铀酰,湖北楚盛威化工有限公司;盐酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸、氢氧化钠、氢氧化钡、重铬酸钾、氯化亚锡、十水硫酸钠、吡啶、二甲基乙醇胺、异丙醇,成都科龙化工试剂厂;腐殖酸 AHA,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;腐殖酸 YHA,天津市元立化工有限公司;腐殖酸 EHA,根据国际腐殖质协会推荐方法提取<sup>[24]</sup>。以上化学试剂均为国产分析纯。实验用水均为二次去离子水。UV-2450 紫外可见分光光度计,日本岛津公司;Nicolet 6700 傅立叶红外光谱仪,美国赛默飞公司;Carlo-Erba 1102 型元素分析仪,意大利卡洛尔巴公司;TitraMate 20 电位滴定仪,瑞士梅特勒-托利多公司。

**1.1.2 腐殖酸的提取与表征** 采集的土壤来源于西南某拟作为极低放射性废物的填埋场。土壤的制备包括分层自然风干、研细、过筛、装袋密封备用等过程。腐殖酸的提取、官能团及吸光度  $A_4/A_6$  的测定详见中国知网该文增强文件 Section S1—S2。利用紫外可见分光光谱(UV-Vis)和傅立叶红外光谱(FTIR)对不同来源腐殖酸进行表征,扫描范围分别为 200~800 nm 和 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$ 。

**1.1.3 配位实验** Schubert 离子交换法被用于配位常数的求解<sup>[25]</sup>,其基本原理是在阳离子树脂、配合物配体和金属离子同时存在的溶液体系

中,金属离子会以一定的方式在配合物配体和离子交换树脂相分配,同时满足在树脂相和配体相的分配为常数。

$$\lg\left(\frac{D_0}{D} - 1\right) = \lg \beta + i \cdot \lg \rho(\text{HA})$$

式中: $D_0$ 和  $D$  分别是无配体时和配体存在时金属离子的分配比; $\beta$ 是单核配合物的稳定常数; $i$ 是配位数; $\rho(\text{HA})$ 是腐殖酸的质量浓度,mg/L。

本实验选取三种不同来源腐殖酸,即 AHA、YHA 和 EHA 对 U(VI)的配位作用进行测定,考察腐殖酸存在与否时 U(VI)在 Na 型阳离子交换树脂和水溶液中分配达平衡时的分配比  $D_0$ 和  $D$ ,通过  $\lg(D_0/D-1)$ 对  $\lg \rho(\text{HA})$ 作图,从直线截距和斜率求得配合物稳定常数的对数  $\lg \beta$ 和配位数  $i$ 。具体实验步骤详见中国知网该文增强文件 Section S3。

### 1.2 模拟部分

**1.2.1 模型** 腐殖酸模型的传统构建方法主要基于实验结果反复试错而选出的合适分子结构,如 Stevenson<sup>[3]</sup>利用腐殖酸的主要结构搭建的腐殖酸模型(SHA,图 1(a))、Davies 等<sup>[26]</sup>提出的 Temple-Northeastern-Birmingham(TNB)腐殖酸模型(THA,图 1(b))以及 Niederer 和 Goss<sup>[27]</sup>构建的褐煤腐殖酸模型单体(LHA,图 1(c))。这三种腐殖酸模型也常被用于分子动力学模拟研究腐殖酸的化学性质<sup>[28-32]</sup>。由于腐殖酸的来源不同,其化学结构和分子量差别较大,在此采用不同分子量的腐殖酸模型来模拟不同来源的腐殖酸。考虑到环境溶液 pH 为 6~8,羧基将去质子化,三种腐殖酸模型的力场参数已在之前工作<sup>[28-32]</sup>中创建并验证,本工作将直接采用。对于铀酰阳离子,采用了文献<sup>[33]</sup>开发的水合铀系阳离子的参数,并在本课题组先前的工作中得以验证<sup>[34-35]</sup>。溶剂分子模型采用 SPC/E 水分子模型<sup>[36]</sup>。

**1.2.2 计算细节** 为了系统地研究不同来源腐殖酸与 U(VI)在水溶液中的相互作用,构建了 3 个模拟体系 US、UT 和 UL(表 1)。对于每个体系,首先搭建了 8.0 nm×8.0 nm×8.0 nm 的模拟盒子,其中包含 1 个铀酰阳离子和 1 个腐殖酸分子,然后随机添加溶剂水分子至盒子装满。在模拟体系构建后,应用三维周期性边界条件,采用最速下降法对每个体系进行能量最小化以消除局部高能的现象,接着使用正则系综(NVT)和等温等压系综(NPT)先后对体系进行 100 ps 预平

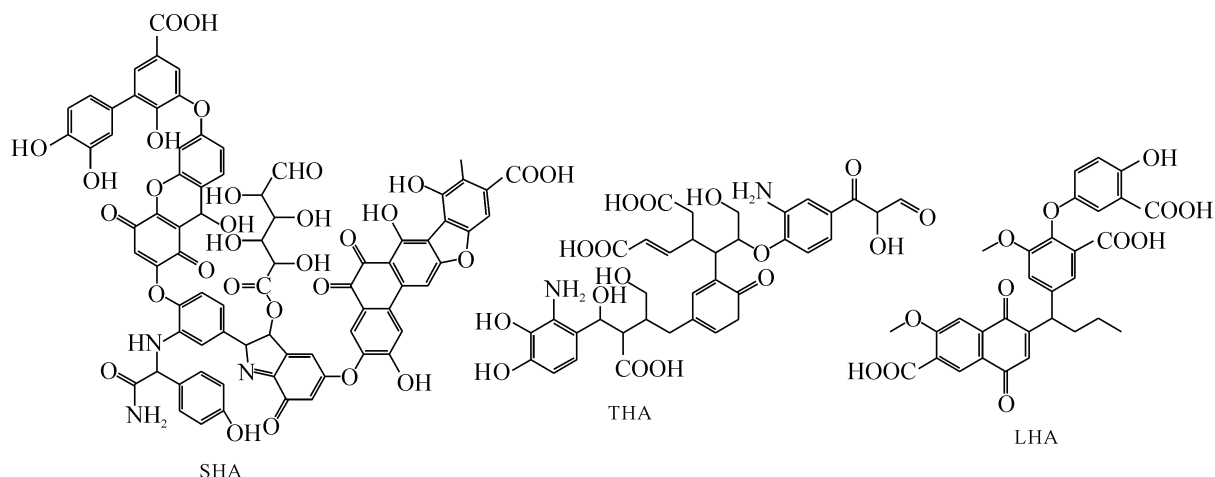


图1 三种腐殖酸的分子模型

Fig.1 Molecular structures of three HA models

衡。该过程选择 v-rescale 恒温器和 Parrinello-Rahman 恒压器<sup>[37-38]</sup>, 温度设为 300 K, 压力维持在 0.1 MPa。最后采用 NPT 系综对体系进行 60 ns 的动力学模拟, 时间步长为 2 fs。以 LINCS 约束算法来约束分子键长<sup>[39]</sup>, 长程静电相互作用采用 Particle-mesh Ewald(PME)方法<sup>[40]</sup>, 短程静电相互作用和范德华相互作用的截断半径均为 1.4 nm。分子动力学模拟选择 GROMOS 53A6 力场<sup>[41]</sup>, 在 GROMACS 5.1.5 软件中实施<sup>[42]</sup>。腐殖酸分子和铀酰阳离子模型的搭建和动力学模拟轨迹的可视化分别采用 GaussView 5.0 和 VMD 1.9.1 软件进行处理。

表1 模拟体系的组成

Table 1 Compositions of simulated systems

体系	分子数(N)				
	铀酰阳离子	SHA	THA	LHA	水
US	1	1			16 884
UT	1		1		16 920
UL	1			1	16 914

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同来源腐殖酸的表现

**2.1.1 组成分析** 表2为三种不同来源腐殖酸 AHA、YHA 和 EHA 样品的元素质量分数、原子比和灰化率。由表2可见, C 和 N 元素质量分数分别为 38.84%~60.80% 和 0.75%~3.81%, 与先前文献<sup>[43-44]</sup>报道的相近。但三种不同来源腐

殖酸的 C 和 N 元素质量分数存在明显差异, 其中 YHA 的 C 元素含量最高, EHA 的 N 含量最高。H 元素质量分数为 3.81%~5.84%, 三种不同来源腐殖酸的 H 元素质量分数比较接近。N/C 和 H/C 的原子比值常用于识别不同来源的腐殖酸, 以监测不同环境中腐殖酸的结构变化<sup>[45]</sup>。H/C 原子比接近于 1, 表明三种腐殖酸均有较强的芳香性和共轭的双键, 其中 YHA 的 H/C 原子比最低(0.75), 表明 YHA 的腐殖化程度最高, 并且存在高的非脂肪取代或稠环芳烃结构, 即存在高的共轭性或芳香族成分。EHA 的 N/C 原子比最高(0.07), 表明可能存在酰胺基团。此外, 三种不同来源腐殖酸的灰化率差别较大, 其中 YHA 的灰化率最低(3.52%), AHA 的灰化率最高(33.20%), 表明后者的杂质含量最高。

**2.1.2 官能团分析** 表3为三种不同来源腐殖酸 AHA、YHA 和 EHA 样品的官能团含量。由表3可见, 三种不同来源腐殖酸样品的总酸性基、羧基、酚羟基、羰基和醌基含量相近, 但存在一些细微的差别。三种腐殖酸样品中, YHA 的高酸度表明它具有更强的金属配位能力, 高的羧基、羰基和醌基含量说明其腐殖化程度较高, 这与前面元素分析结果一致。AHA 和 EHA 中的羧基和羰基含量均较低, 这与随后的 FTIR 分析结果一致, 即 AHA 和 EHA 的 FTIR 光谱在  $1700\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰较弱或没有吸收峰。腐殖酸中的酚羟基含量与其来源有关。表3中三种腐殖酸的酚羟基含量相近, 表明它们的来源相同, 均来自于土壤。

表2 三种不同来源腐殖酸的元素质量分数、灰化率和原子比值

Table 2 Element mass percentage, ash content, and atomic ratios of three HAs from different origin

腐殖酸	$w(C)/\%$	$w(N)/\%$	$w(H)/\%$	H/C 原子比	N/C 原子比	灰化率/ $\%$
AHA	38.84	0.75	4.18	1.29	0.02	33.20
YHA	60.80	1.16	3.81	0.75	0.02	3.52
EHA	46.27	3.81	5.84	1.51	0.07	7.83

表3 三种不同来源腐殖酸的官能团含量

Table 3 Functional group content of three HAs from different origin

样品	官能团含量/(mmol·g <sup>-1</sup> )				
	总酸性基	羧基	酚羟基	羰基	醌基
AHA	3.60	1.06	2.54	0.30	0.69
YHA	5.03	2.88	2.15	0.49	0.93
EHA	4.04	1.03	3.01	0.13	0.06

**2.1.3 光谱分析** 腐殖酸作为自然界中的天然有机大分子物质,组成比较复杂,一般均含有苯环、羟基、羧基等官能团,可在紫外可见光谱(UV-Vis)上表现出特征的吸收峰。图2(a)为三种不同来源腐殖酸AHA、YHA和EHA样品的UV-Vis光谱。由图2(a)可见,三种腐殖酸的UV-Vis基本上是一个随波长增加吸光度(A)减少的混合光谱,但存在一些差异。比如,AHA在整个200~800 nm范围内均没有吸收峰的出现,呈现出一个单调且无明显特征性的谱线,但YHA和EHA在220 nm处出现了一个较强的吸收峰。此外,YHA在260~280 nm处出现了一个明显的吸收台阶,主要来自于腐殖酸中芳香或不饱和组分的C=C、C=O和N=N双键的吸收<sup>[46]</sup>,这再次表明YHA的芳香结构含量更高,证实了前文的一

系列表征。傅里叶变换红外光谱(FTIR)是一种非破坏性的微量、快速的分析方法。不同化合物均有自己独特的红外光谱图,因此FTIR是鉴定化合物、研究化合物结构与性质的一种非常有效的分析方法。三种不同来源腐殖酸AHA、YHA和EHA样品的FTIR分析结果示于图2(b),特征吸收峰归属详见中国知网该文增强文件Section S4。图2(b)表明,三种腐殖酸的红外光谱基本相似,在3 380、2 920、2 850、1 700、1 600、1 380、1 280、1 030 cm<sup>-1</sup>等附近均出现腐殖酸红外光谱的特征峰<sup>[47]</sup>,各吸收峰的强度比值相近,只存在个别差异。比如,AHA出现了3 691.88 cm<sup>-1</sup>的吸收峰,这是SiO—H的特征峰,说明其含有硅酸盐杂质,这与AHA高灰化率一致。所有FTIR光谱表明在3 380 cm<sup>-1</sup>附近存在一个宽且强的吸收峰,这是羧基、苯酚和醇的O—H和N—H的伸缩振动吸收峰。在1 700 cm<sup>-1</sup>附近(羧基、醛酮的C=O伸缩振动吸收峰),只有YHA出现了吸收峰,而AHA的吸收峰强度很小,EHA甚至没有吸收峰,这是由于YHA的羧基、羰基和醌基含量明显高于其他两种腐殖酸(见官能团分析结果),即在1 700 cm<sup>-1</sup>附近低强度的吸收峰对应官能团含量测定中低的羧基、羰基和醌基含量。综上所述,不

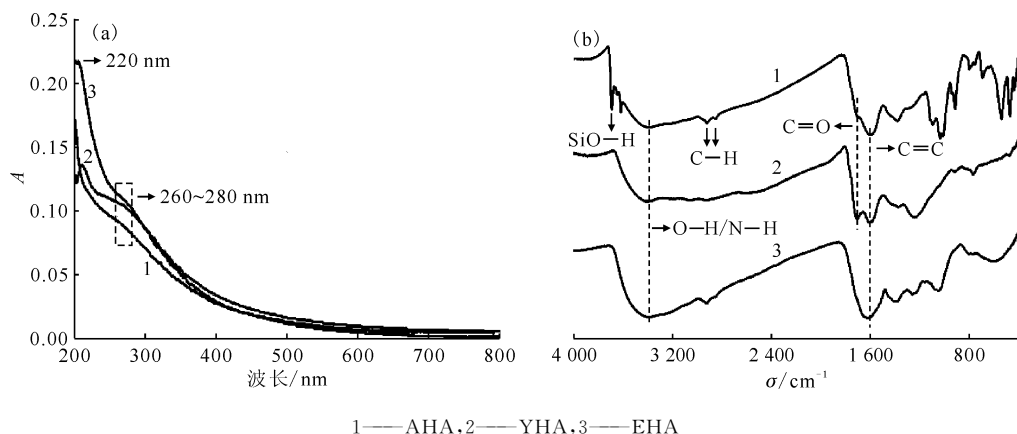


图2 三种不同来源腐殖酸的紫外可见光谱(a)和红外光谱(b)

Fig. 2 UV-Vis(a) and FTIR(b) spectra of three HAs from different origin

同来源腐殖酸的元素组成和官能团类型基本相似,但含量略有差别,这是否影响腐殖酸的宏观化学行为还需要进一步研究。

## 2.2 不同来源腐殖酸与 U(VI)的配位作用

**2.2.1 pH对腐殖酸与 U(VI)配位的影响** 图3为pH对三种不同来源腐殖酸和U(VI)配位的影响,其单核配合物稳定常数和配位数示于表4。从图3和表4可知,溶液pH对配位均有一定影响。随着pH值的升高,AHA和EHA与U(VI)

的单核配合物稳定常数没有明显变化,配位数基本保持不变,分别约为1.0和0.6,这表明形成的AHA-U(VI)和EHA-U(VI)配合物较为稳定。相较而言,YHA与U(VI)的配位数随pH的升高却逐渐从约1.5递减为0.7,稳定常数也急剧降低,这表明形成的YHA-U(VI)配合物随pH的升高而变得不稳定。此外,在较低pH时,YHA与U(VI)的配位数明显高于其他两种HAs,也表明YHA具有更强的金属配位能力。

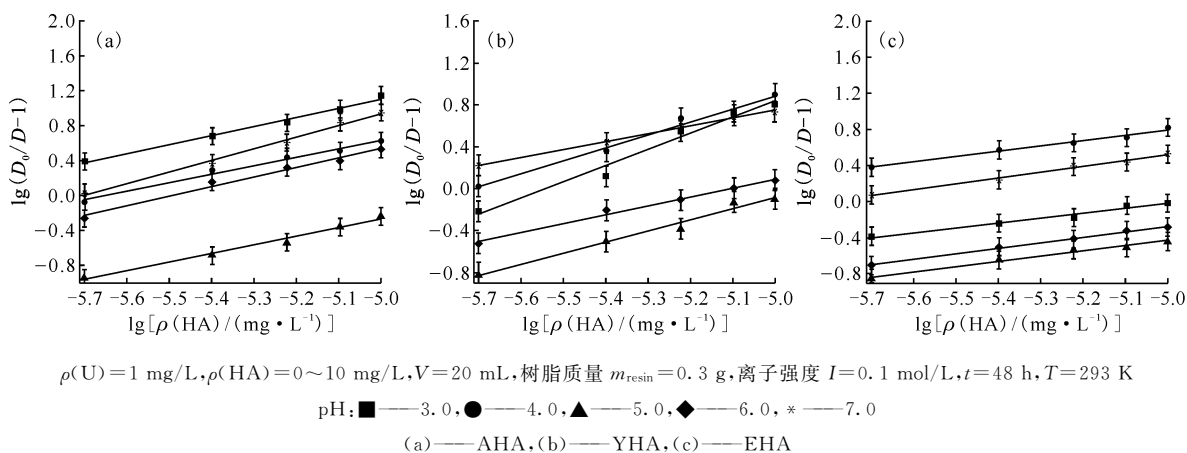


图3 pH对不同来源腐殖酸与U(VI)配位的影响

Fig. 3 Effect of pH on complexation of U(VI) with HAs from different origin

表4 pH对不同来源HA与U(VI)单核配合物稳定常数β和配位数i的影响

Table 4 Effect of pH on stability constant(β) and coordination number(i) of complexation of U(VI) with three HAs

pH	AHA			YHA			EHA		
	lg β	i	r <sup>2</sup>	lg β	i	r <sup>2</sup>	lg β	i	r <sup>2</sup>
3.0	6.341	1.047	0.989	8.593	1.551	0.977	2.687	0.541	0.974
4.0	5.491	0.971	0.986	7.053	1.234	0.982	3.749	0.591	0.987
5.0	4.696	0.993	0.985	5.218	1.061	0.979	2.448	0.576	0.984
6.0	6.057	1.103	0.984	4.346	0.851	0.989	2.770	0.608	0.996
7.0	7.607	1.334	0.993	4.530	0.756	0.995	3.743	0.645	0.990

**2.2.2 时间对腐殖酸与 U(VI)配位的影响** 图4为时间对三种不同来源腐殖酸和U(VI)配位的影响,其单核配合物稳定常数和配位数示于表5。图4和表5结果表明,腐殖酸与U(VI)的配位存在一定的平衡时间。AHA和YHA与U(VI)在接触48h左右达到平衡,超过48h后AHA/YHA-U(VI)的配位数和平衡稳定常数的变化均不显著,而EHA与U(VI)在接触12h后基本已达到平衡。为了让腐殖酸与U(VI)完全配位,本实验所用的配位时间均为48h。

**2.2.3 温度对腐殖酸与 U(VI)配位的影响** 图5为温度对三种不同来源腐殖酸和U(VI)配位的影响,其单核配合物稳定常数和配位数示于表6。图5和表6结果表明:温度对腐殖酸与U(VI)的配位存在显著影响。当温度从273K升高至313K时,三种不同来源腐殖酸与U(VI)的配位稳定常数和配位数均呈现出一个相同的规律:先升高后降低。这可能是由于温度的逐渐升高促进了分子运动,提升了反应活性,腐殖酸将暴露出更多的活性基团与U(VI)配位,使配位稳定常数和

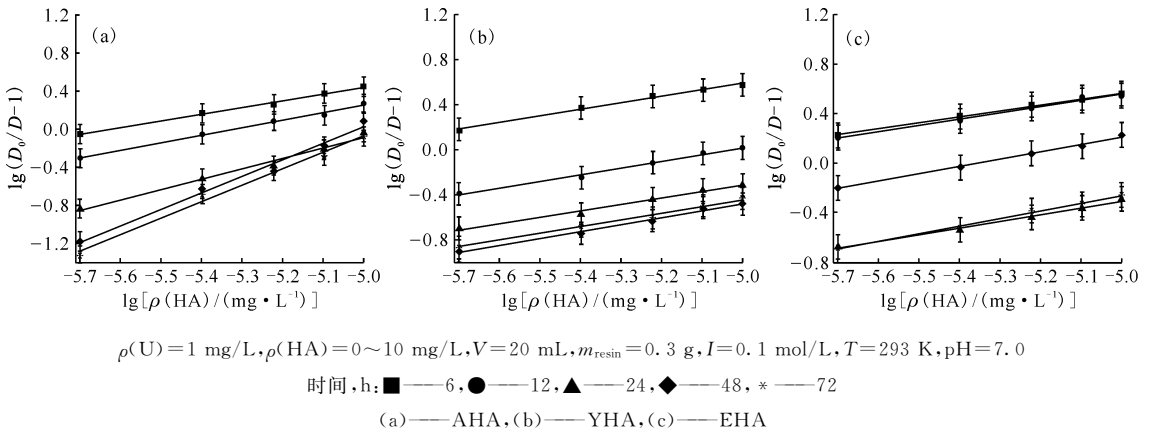


图4 时间对不同来源腐殖酸与U(VI)配位的影响

Fig. 4 Effect of time on complexation of U(VI) with HAs from different origin

表5 时间对不同来源HA与U(VI)单核配合物稳定常数 $\beta$ 和配位数*i*的影响Table 5 Effect of time on stability constant( $\beta$ ) and coordination number(*i*) of complexation of U(VI) with three HAs

时间/h	AHA			YHA			EHA		
	lg $\beta$	<i>i</i>	$r^2$	lg $\beta$	<i>i</i>	$r^2$	lg $\beta$	<i>i</i>	$r^2$
6	3.952	0.703	0.994	2.942	0.475	0.995	3.498	0.582	0.993
12	4.216	0.792	0.994	3.093	0.507	0.989	2.988	0.595	0.990
24	5.401	1.097	0.983	2.430	0.547	0.991	2.542	0.597	0.987
48	8.681	1.732	0.987	3.199	0.597	0.994	2.624	0.620	0.988
72	8.602	1.734	0.989	2.807	0.614	0.987	2.633	0.615	0.990

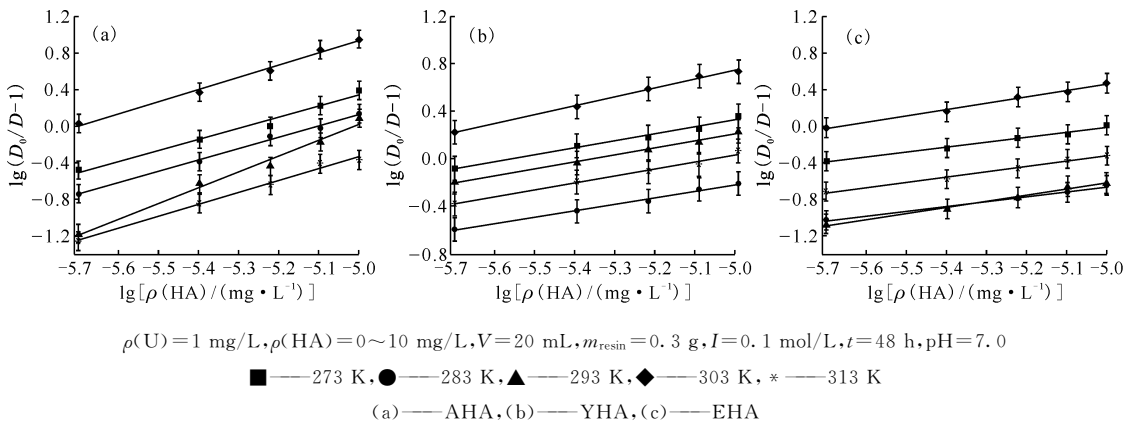


图5 温度对不同来源腐殖酸与U(VI)配位的影响

Fig. 5 Effect of temperature on complexation of U(VI) with HAs from different origin

配位数升高。若超过一定温度,随着分子运动的进一步加剧,腐殖酸与U(VI)将难以稳定结合,相应的配合物也将不稳定,从而导致配位稳定常数和配位数的降低。

**2.2.4 离子强度对腐殖酸与U(VI)配位的影响** 图6为离子强度对三种不同来源腐殖酸和U(VI)配位的影响,其单核配合物稳定常数和配位数示于表7。图6和表7结果表明:离子强度对腐殖

酸与U(VI)的配位也存在明显影响。随着离子强度的增大,AHA和YHA与U(VI)的配位稳定常数和配位数均呈现出先升高后降低的规律,而EHA与U(VI)的配位稳定常数和配位数则逐渐减小。综上所述,不同来源腐殖酸与U(VI)的配位行为确实存在明显差异,这可能与其结构和活性基团的类型、数量等有关,有待进一步研究。

表 6 温度对不同来源 HA 与 U(VI)单核配合物稳定常数  $\beta$  和配位数  $i$  的影响  
Table 6 Effect of temperature on stability constant( $\beta$ ) and coordination number( $i$ ) of complexation of U(VI) with three HAs

温度/K	AHA			YHA			EHA		
	lg $\beta$	$i$	$r^2$	lg $\beta$	$i$	$r^2$	lg $\beta$	$i$	$r^2$
273	6.387	1.209	0.981	3.288	0.591	0.982	2.583	0.500	0.984
283	6.355	1.245	0.994	2.534	0.550	0.992	1.961	0.496	0.986
293	8.681	1.732	0.987	3.199	0.597	0.994	2.624	0.620	0.988
303	7.607	1.334	0.993	4.530	0.756	0.995	3.743	0.645	0.990
313	6.176	1.302	0.991	3.050	0.603	0.983	2.486	0.539	0.988

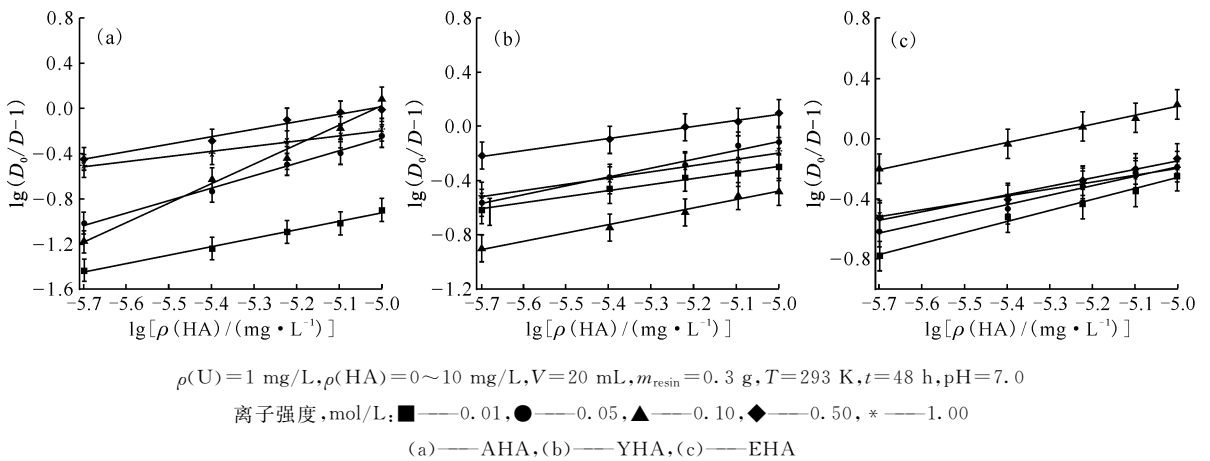


图 6 离子强度对不同来源腐殖酸与 U(VI)配位的影响  
Fig. 6 Effect of ion strength on complexation of U(VI) with HAs from different origin

表 7 离子强度对不同来源 HA 与 U(VI)单核配合物稳定常数  $\beta$  和配位数  $i$  的影响  
Table 7 Effect of ion strength on stability constant( $\beta$ ) and coordination number( $i$ ) of complexation of U(VI) with three HAs

离子强度/ (mol · L <sup>-1</sup> )	AHA			YHA			EHA		
	lg $\beta$	$i$	$r^2$	lg $\beta$	$i$	$r^2$	lg $\beta$	$i$	$r^2$
0.01	2.813	0.758	0.992	1.959	0.451	0.994	3.388	0.729	0.991
0.05	5.223	1.098	0.993	3.187	0.659	0.985	2.983	0.633	0.989
0.10	8.681	1.732	0.987	3.199	0.597	0.994	2.624	0.620	0.988
0.50	3.335	0.664	0.974	2.307	0.444	0.995	2.684	0.566	0.981
1.00	2.116	0.463	0.991	2.773	0.560	0.983	2.791	0.576	0.987

### 2.3 腐殖酸与 U(VI)相互作用的分子动力学模拟

为了深入探究腐殖酸与 U(VI)的相互作用,利用三种不同的腐殖酸模型(SHA、THA 和 LHA)代表三种不同来源的腐殖酸,采用分子动力学模拟研究了不同腐殖酸与 U(VI)相互作用的溶液动力学过程、配位结构、作用机理等。

**2.3.1 动力学过程** 图 7(a)为体系 US、UT 和 UL 模拟过程中 U 原子与腐殖酸非氢原子之间的

最小距离( $r_{\text{min}}$ )。由图 7(a)可知,在初始时刻,三种腐殖酸的非氢原子与 U 原子的最小距离均为 3.5 nm。在 US 体系中 SHA 与 U 的最小距离在前 2 ns 内迅速下降并维持在 0.23 nm 左右,表明单个 SHA 分子与 U(VI)的配位在很短时间内即可完成,并且形成的 SHA-U(VI)配合物较为稳定。相较而言,单个 THA 和 LHA 与 U(VI)的配位则需要更长的时间(9 ns)。图 7(b)为模拟

过程中腐殖酸非氢原子位置的均方根偏差(RMSD),用于表征不同腐殖酸的结构稳定性。对于SHA,前2 ns内U(VI)与SHA的配位引起分子结构的显著变化,导致RMSD值迅速上升并保持在0.82 nm左右,伴有小幅波动。对于THA,U(VI)与THA的配位发生在9 ns左右,但RMSD值在16 ns时才发生明显上升,这主要是由于配位结构的变化:从单齿配位转变为多齿配位。对于LHA,U(VI)与LHA的配位也发生在9 ns左右,伴随着RMSD值的升高并稳定地保持在0.48 nm左右。

**2.3.2 配位结构和作用机理** 铀酰的配位结构可由铀酰中U原子周围O原子(水分子中氧原子 $O_w$ 和腐殖酸中氧原子 $O_{HA}$ )的径向分布函数及其积分(详见中国知网该文增强文件Section S5)导出。铀酰的配位结构及其赤道平面的配位数示于图8和表8。据文献[48]报道,铀酰在水溶液

中的配位数为5。在US体系中,6个O原子形成了铀酰的第一配位层(图8(a)),其中4个O原子来自于SHA中3个羧基,2个O原子来自于水分子。相较而言,THA和LHA与U(VI)均形成了五配位结构,不同之处在于配位O原子的来源。在UT体系中,3个配位O原子来自于THA中2个羧基,2个配位O原子来自于水分子(图8(b))。在UL体系中,2个配位O原子来自于LHA中2个羧基,3个配位O原子来自于水分子(图8(c))。这些结果表明U(VI)在水溶液中自发与腐殖酸的羧基形成配位结构,然而这些配位结构的显著不同主要归因于不同腐殖酸的分子结构和羧基数量的差别。为了进一步了解腐殖酸与U(VI)相互作用的驱动力,三种腐殖酸与U(VI)相互作用的能量示于图9。图9结果表明,在三种模拟体系中,范德华相互作用有碍于HA与U(VI)的接触,而静电相互作用则极有利于它们的结合,是腐殖酸

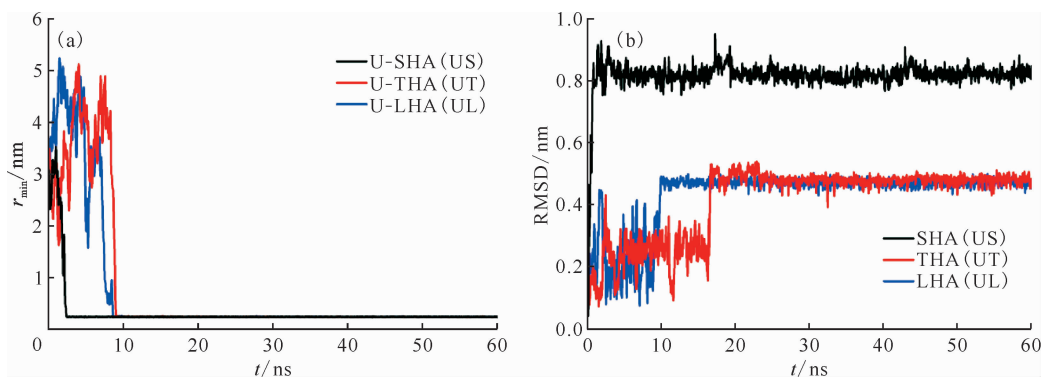
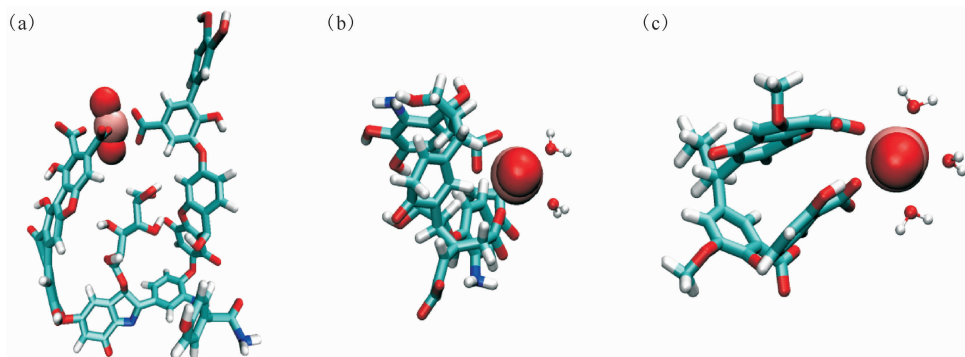


图7 体系US、UT和UL模拟过程中U原子与腐殖酸非氢原子之间的最小距离(a)以及腐殖酸非氢原子位置的均方根偏差(b)

Fig. 7 Time evolution of minimum distances between U and HA non-hydrogen atoms(a) and positional root mean square deviation(RMSD) of HA non-hydrogen atoms(b) in US, UT, and UL systems



HA和铀酰中的C、H、O、N和U原子分别用青色、白色、红色、蓝色和浅粉色表示,为清楚起见,没有显示溶剂水分子

图8 体系US(a)、UT(b)和UL(c)模拟最后阶段的代表性结构

Fig. 8 Representative snapshots of US(a), UT(b), and UL(c) systems at last stage of simulations

与U(VI)相互作用的主要驱动力。相比之下,THA与U(VI)的静电相互作用(-973 kJ/mol)更强于其他两种腐殖酸(-820 kJ/mol)。

表8 体系US、UT和UL中铀酰在赤道平面的配位数  
Table 8 Coordination number of uranyl  
in its equatorial plane in US, UT, and UL systems

体系	总配位数	O <sub>HA</sub> 数	O <sub>w</sub> 数
水溶液中铀酰	5	0	5
US	6	4	2
UT	5	3	2
UL	5	2	3

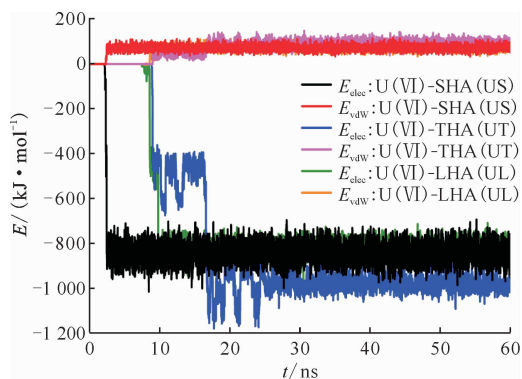


图9 体系US、UT和UL模拟过程中U(VI)与腐殖酸的静电( $E_{elec}$ )和范德华相互作用( $E_{vdw}$ )  
Fig. 9 Time evolution of electrostatic( $E_{elec}$ ) and van der Waals(vdW) interactions( $E_{vdw}$ ) between U(VI) and HA in US, UT, and UL systems

综上,分子动力学模拟表明不同腐殖酸模型与U(VI)相互作用的动力学过程、配位结构以及相互作用能量均存在一定的差别,主要源于不同腐殖酸模型的官能团类型和数量的不同,这与不同来源腐殖酸的表征分析结果一致,也进一步印证了配位实验中不同来源腐殖酸配位行为的差异。

### 3 结论

采用元素分析、化学滴定、光谱分析等方法较为系统地对三种不同来源腐殖酸(AHA、YHA和EHA)进行了分析表征和官能团测定,研究了其与U(VI)的配位行为,考察了溶液pH、时间、温度和离子强度等因素的影响,并采用分子动力学模拟方法研究了不同腐殖酸模型与U(VI)相互作用的溶液动力学,探究了动力学过程、配位结构和

作用机理,得到了以下结论。

(1) 三种不同来源腐殖酸的元素组成和官能团类型基本相似,均具有较强的芳香性和共轭双键,但也略有差异。AHA的高灰化率(33.20%)表明其硅酸盐杂质含量较高;YHA的低H/C原子比(0.75)、高酸度、高的羧基、羰基和酰胺基含量表明其腐殖化程度较高,存在高的共轭性或芳香族成分,具有较强的金属配位能力;EHA的高N/C原子比(0.07)暗示了酰胺基团的可能存在。

(2) 三种不同来源腐殖酸与U(VI)的配位行为存在显著差异,并且受到溶液pH、时间、温度和离子强度的明显影响。

(3) 分子动力学模拟表明,单个腐殖酸分子与U(VI)的配位在很短时间内完成,主要的结合位点为腐殖酸中的羧基官能团,在水溶液中可自发形成具有显著差异的HA-U(VI)配位结构,其主要驱动力为静电相互作用。

上述研究结果将进一步理解铀在腐殖质环境介质中的化学行为,可为放射性废物的地质处置及安全性评价提供数据和参考。

### 参考文献:

- [1] 王驹. 高水平放射性废物地质处置:关键科学问题和相关进展[J]. 科技导报, 2016, 34: 51-55.
- [2] 刘期凤, 刘宁, 廖家莉, 等. 放射性核素迁移研究的现状与进展[J]. 化学研究与应用, 2006, 18: 465-471.
- [3] Stevenson F J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions[B]. New York: John Wiley & Sons, 1994: 1-56.
- [4] Senesi N, Miano T M, Provenzano M R, et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy[J]. Soil Sci, 1991, 152: 259-271.
- [5] 刘元方. 当前核素迁移研究的若干进展[J]. 核化学与放射化学, 1990, 12: 1-8.
- [6] Masini J C, Abate G, Lima E C, et al. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids[J]. Anal Chim Acta, 1998, 364: 223-233.
- [7] Trenfield M A, Ng J C, Noller B N, et al. Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity 2: uranium(VI) speciation and toxicity to three tropical freshwater organisms[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 3082-3089.
- [8] Liao J, Wen W, Li B, et al. Interaction between

- uranium and humic acid(II); complexation, precipitation and migration behavior of U(VI) in the presence of humic substances[J]. Nucl Sci Tech, 2013, 24: 030301.
- [9] Xie J, Lin J, Liang W, et al. Decreased solubilization of Pu(IV) polymers by humic acids under anoxic conditions[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2016, 192: 122-134.
- [10] Wang Q, Zhu C, Huang X, et al. Abiotic reduction of uranium(VI) with humic acid at mineral surfaces: competing mechanisms, ligand and substituent effects, and electronic structure and vibrational properties[J]. Environ Pollut, 2019, 254: 113110.
- [11] Velasco C A, Brearley A J, Gonzalez-Estrella J, et al. From adsorption to precipitation of U(VI): what is the role of pH and natural organic matter?[J]. Environ Sci Technol, 2021, 55: 16246-16256.
- [12] 郭亮天, 史英霞. 超铀元素络合行为研究进展[J]. 辐射防护通讯, 2003, 23: 16-23.
- [13] 王会, 柴之芳, 王东琪. 腐殖酸与锕系金属离子相互作用的研究进展[J]. 无机化学学报, 2014, 30: 37-52.
- [14] Dong W, Zhang H, Huang M, et al. Use of the ion exchange method for the determination of stability constants of trivalent metal complexes with humic and fulvic acids: part I: Eu<sup>3+</sup> and Am<sup>3+</sup> complexes in weakly acidic conditions[J]. Appl Radiat Isot, 2002, 56: 959-965.
- [15] Nagao S, Aoyama M, Watanabe A, et al. Complexation of Am with size-fractionated soil humic acids[J]. Colloids Surf A, 2009, 347: 239-244.
- [16] Plaschke M, Rothe J, Denecke M A, et al. STXM/C1s-NEXAFS study of Eu(III) and uranyl humic acid aggregates at different pH[J]. AIP Conf Proc, 2010, 1221: 144-149.
- [17] Stern J C, Foustoukos D I, Sonke J E, et al. Humic acid complexation of Th, Hf and Zr in ligand competition experiments: metal loading and pH effects[J]. Chem Geol, 2014, 363: 241-249.
- [18] Czerwinski K R, Buckau G, Scherbaum F, et al. Complexation of the uranyl ion with aquatic humic acid[J]. Radiochim Acta, 1994, 65: 111-120.
- [19] Pompe S, Brachmann A, Bubner M, et al. Determination and comparison of uranyl complexation constants with natural and model humic acids[J]. Radiochim Acta, 1998, 82: 89-96.
- [20] Montavon G, Mansel A, Seibert A, et al. Complexation studies of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> with humic acid at low metal ion concentrations by indirect speciation methods[J]. Radiochim Acta, 2000, 88: 17-25.
- [21] Pacheco M L, Havel J. Capillary zone electrophoretic(CZE) study of uranium(VI) complexation with humic acids[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2001, 248: 565-570.
- [22] Sachs S, Brendler V, Gerhard G. Uranium(VI) complexation by humic acid under neutral pH conditions studied by laser-induced fluorescence spectroscopy[J]. Radiochim Acta, 2007, 95: 103-110.
- [23] Möser C, Kautenburger R, Beck H P. Complexation of europium and uranium by humic acids analyzed by capillary electrophoresis-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Electrophoresis, 2012, 33: 1482-1487.
- [24] Swift R S. Organic matter characterization// Methods of soil analysis; part 3: chemical methods[M]. Madison: Soil Science Society of America, 1996: 1011-1069.
- [25] 高焕新, 栾新福, 辛文达, 等. 离子交换法测定稀土元素与巩县风化煤黄腐酸的配合物的稳定常数[J]. 核化学与放射化学, 1993, 15: 139-143.
- [26] Davies G, Fataftah A, Cherkasskiy A, et al. Tight metal binding by humic acids and its role in biomineralization[J]. Dalton Trans, 1997: 4047-4060.
- [27] Niederer C, Goss K U. Quantum chemical modeling of humic acid/air equilibrium partitioning of organic vapors[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 3646-3652.
- [28] Zhou X, Wang B, Lan T, et al. Chirality of graphene oxide-humic acid sandwich complex induced by a twisted, long-range-ordered nanostructure[J]. J Phys Chem C, 2016, 120: 25789-25795.
- [29] Lan T, Wu P, Liu Z, et al. Understanding the effect of pH on the solubility and aggregation extent of humic acid in solution by combining simulation and the experiment[J]. Environ Sci Technol, 2022, 56: 917-927.
- [30] Tan L, Tan X, Mei H, et al. Coagulation behavior of humic acid in aqueous solutions containing Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Eu<sup>3+</sup>: DLS, EEM and MD simulations[J]. Environ Pollut, 2018, 236: 835-843.
- [31] Tan L, Yu Z, Tan X, et al. Systematic studies on the binding of metal ions in aggregates of humic acid: aggregation kinetics, spectroscopic analyses and MD simulations[J]. Environ Pollut, 2019, 246: 999-1007.

- [32] Petrov D, Tunega D, Gerzabek M H, et al. Molecular dynamics simulations of the standard leonardite humic acid: microscopic analysis of the structure and dynamics[J]. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5414-5424.
- [33] Pomogaev V, Tiwari S P, Rai N, et al. Development and application of effective pairwise potentials for  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$ ,  $\text{PuO}_2^{2+}$ , and  $\text{AmO}_2^{2+}$  ( $n=1, 2$ ) ions with water[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 15954-15963.
- [34] Lan T, Wang H, Liao J, et al. Dynamics of humic acid and its interaction with uranyl in the presence of hydrophobic surface implicated by molecular dynamics simulations[J]. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 11121-11128.
- [35] Lan T, Liao J, Yang Y, et al. Competition/cooperation between humic acid and graphene oxide in uranyl adsorption implicated by molecular dynamics simulations[J]. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5102-5110.
- [36] Berendsen H, Grigera J, Straatsma T. The missing term in effective pair potentials[J]. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269-6271.
- [37] Bussi G, Donadio D, Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling[J]. *J Chem Phys*, 2007, 126: 014101.
- [38] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: a new molecular dynamics method[J]. *J Appl Phys*, 1981, 52: 7182-7190.
- [39] Hess B. P-LINCS: a parallel linear constraint solver for molecular simulation[J]. *J Chem Theory Comput*, 2008, 4: 116-122.
- [40] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L, et al. A smooth particle mesh Ewald method[J]. *J Chem Phys*, 1995, 103: 8577-8593.
- [41] Poger D, Van Gunsteren W F, Mark A E. A new force field for simulating phosphatidylcholine bilayers[J]. *J Comput Chem*, 2010, 31: 1117-1125.
- [42] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: high performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers[J]. *Software X*, 2015, 1-2: 19-25.
- [43] Liu J, Wang J, Chen Y, et al. Comparative characterization of two natural humic acids in the Pearl River Basin, China and their environmental implications[J]. *J Environ Sci*, 2010, 22: 1695-1702.
- [44] Agarwal S P, Anwer M D K, Khanna R, et al. Humic acid from Shilajit: a physico-chemical and spectroscopic characterization[J]. *J Serb Chem Soc*, 2010, 75(3): 413-422.
- [45] He M, Shi Y, Lin C. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China[J]. *J Environ Sci*, 2008, 20: 1294-1299.
- [46] Domeizel M, Khalil A, Prudent P. UV spectroscopy: a tool for monitoring humification and for proposing an index of the maturity of compost[J]. *Bioresour Technol*, 2004, 94: 177-184.
- [47] Shirshova L T, Ghabbour E A, Davies G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using different extraction procedures[J]. *Geoderma*, 2006, 133: 204-216.
- [48] Hagberg D, Karlström G, Roos B O, et al. The coordination of uranyl in water: a combined quantum chemical and molecular simulation study[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 14250-14256.