

國立臺灣大學生物資源暨農學院農業化學系



碩士論文

Department of Agricultural Chemistry

College of Bioresources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

腐植酸-水鐵礦對鎵和銦的錯合作用

Complexation of gallium and indium on humic acid-

ferrihydrite

劉韋麟

Wei-Lin Liu

指導教授：王尚禮 博士

Advisor: Sang-Li Wang, Ph.D.

中華民國 109 年 7 月

July, 2020

誌謝

2020 完成人生第一本著作，從大學到碩士班，直到現在，一切都很波折。

我會進小花園實驗室應該是受到王尚禮老師的個人魅力影響，因為老師每次說出一些很神奇的比喻來解釋一些理論，以及一些人生期許，讓我真的很好奇要如何做到這樣，所以就決定進老師實驗室一探究竟。非常感謝老師這兩年對我的指教跟包容，讓我自己能思考、學習完成一個實驗，能在 2020 年完成這篇論文，真的感謝老師在我放棄自己的時候沒放棄我。

在我大三接觸實驗室，謝謝亮心、家維、聆亦一開始教我實驗室所有大大小小，從零開始的研究生生活就此展開，也特別感謝婉婷，論文很多實驗細節和結果都是找你討論。還記得第一次去同步輻射中心，就被圍臺震撼到，熬了整夜還載我回台北，讓我體會到研究人對自己實驗的堅持與要求。也感謝琇妍、子珊、宗儒協助我很多大小事。更要謝謝歐明翰、顏宏瑋這兩位室友忍受我打呼，最後一定要感謝的，謝謝欣亞！

2019 年是我人生最挫折的一年，這一年不斷奔波、失去到堅強，經歷到悲歡離合，也讓我意識人情冷暖。讓我理解到人生中家人永遠是最重要的，謝謝陪我一直度過這一些家人，也期許未來的我不要忘记。

最後感謝我的阿媽跟阿公，謝謝您們。

劉韋麟 謹誌於

國立臺灣大學農業化學系

中華民國一百零九年八月

中文摘要



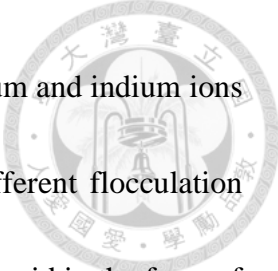
隨著半導體、光電和能源等科技的發展，鎘、銻兩個元素成為重要的原料而被使用於相關製程中並逐漸釋放至環境中。而排放入水體的污染物排放至環境，可能進入土壤或地下水系統造成環境污染，亦可能藉由食物鏈或飲水對人體產生風險，因此必須瞭解這些污染物進入環境後的物種型態與宿命。在土壤環境中，腐植酸對金屬的宿命扮演重要的角色；水鐵礦廣泛分布於環境中，對許多金屬有錯合能力。而本研究以腐植酸與水鐵礦，以及與水鐵礦共沉澱的腐植酸作為實驗材料，探討腐植酸和水鐵礦對鎘和銻的作用機制。在pH 4，與腐植酸錯合的鎘配位環境隨著反應時間增加趨於穩定；而在pH 7、9，液相中鎘金屬的比例逐漸減少。在鹼性條件(pH9)下，腐植酸主要是以羧基與鎘進行錯合。可以看到添加水鐵礦(包含共沉澱)，溶液中鎘的比例皆有下降，在添加水鐵礦後(包含共沉澱組)，添加固體的水鐵礦會影響腐植酸鎘的外圍電荷，推測鎘可能以表面錯合或吸附與水鐵礦反應。在pH4，銻與腐植酸形成的結構穩定。這部分推測與鎘的結果類似，主要受到腐植酸在酸性狀態下的型態影響。而中性和鹼性的部分與鎘不同，顯示鎘和銻與腐植酸錯合的機制有差異。其差異推測為鎘和銻不同絮聚能力所造成。以EXAFS結果顯示有無添加水鐵礦，銻可能皆以 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的物種與腐植酸反應。鎘和銻同為13族元素，但在與腐植酸的作用機制，以及此機制受水鐵礦的影響皆完全不同。因此未來需要更多研究探討腐植酸結構、官能基對鎘跟銻的反應機制，以評估鎘和銻污染後的環境宿命與風險。

關鍵字: 鎘、銻、腐植酸、水鐵礦、X光吸收光譜

Abstract



Recent development of semiconductors and energy industries results in the release of trace elements such as gallium (Ga) and indium (In) into the environment. The contamination of Ga and In in soil and groundwater may lead the risk to human health via food chain. Hence, it is crucial to understand the fate of these trace metals in the environment. In soil environments, humic acid and ferrihydrite play an important role in the fate of metals in the soil environment. In this study, humic acid, ferrihydrite, and ferrihydrite-humic acid co-precipitates were investigated for the retention mechanisms of gallium and indium in aqueous solution. The complexation of gallium and humic acid tends to be stable along with the reaction time at pH 4, whereas the proportion of gallium in the aqueous phase gradually decreased at pH 7-9. Humic acid may form a smaller structure which results in increasing complexation of gallium and humid acid, causing flocculation over time. Under alkaline conditions (pH9), humic acid mainly complexed with gallium via the carboxyl group. The proportion of gallium in the solution was shown to be reduced after the addition of ferrihydrite (including co-precipitation). Ferrihydrite influenced the external charge of gallium humate. As the external charge of gallium was influenced by ferrihydrite, gallium is suggested to react with ferrihydrite by surface complexation or adsorption. Similarly, the complexation of indium and humic acid was shown to be stable at pH 4. However, the complexation of humic acid with gallium or



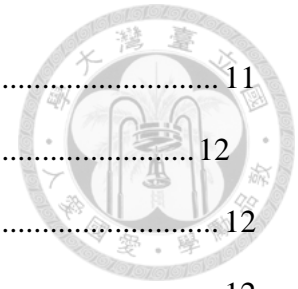
indium varied in neutral and alkaline conditions, indicating that gallium and indium ions exhibit different complexation mechanism with humic acid and different flocculation abilities of the complexes. Indium was suggested to react with humic acid in the form of $\text{In}(\text{OH})_3$ with or without the presence of ferrihydrite (including co-precipitation) according to EXAFS results. Although, gallium and indium are both group 13 elements, their complexation mechanisms with humic acid and the influence of ferrihydrite on the complexation are completely different. Further studies are needed to elucidate the effect of the structure and functional group of humic acid on the complexation mechanisms of gallium and indium with humic acid for understanding the fates and potential risks of gallium and indium in the environment.

Key words: Gallium; Indium; Humic acid; Ferrihydrite; X-ray absorption spectroscopy

目錄



誌謝.....	II
中文摘要.....	III
ABSTRACT.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	X
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
第一節 鎘與鈹.....	3
1.化學性質與應用.....	3
2.環境濃度與來源.....	4
3.接觸與毒性.....	5
第二節 腐植酸.....	7
1.性質與來源.....	7
2.腐植酸與金屬.....	7
第三節 水鐵礦.....	9
1. 物理與化學性質.....	9
2. 水鐵礦與腐植酸.....	9
第三章 材料與方法.....	11
第一節 材料純化與合成.....	11
1.腐植酸純化.....	11
2.水鐵礦合成.....	11



3.水鐵礦、腐植酸共沉澱	11
第二節 實驗溶液配置	12
1.背景溶液	12
2.金屬母液	12
3.腐植酸懸浮溶液	12
第三節 錯合實驗	12
1.實驗步驟	12
第四節 化學分析	14
1. 金屬濃度分析	14
2. X光吸收光譜分析	14
3. Visual Minteq	14
第四章 結果與討論	15
第一節 腐植酸對鎂和鈦的錯合作用	15
1.鎂	15
2.鈦	22
第二節 添加水鐵礦後腐植酸對鎂和鈦的錯合作用	28
1.鎂	28
2.鈦	34
第三節 腐植酸與水鐵礦共沉澱後與鎂和鈦的錯合反應	39
1.鎂	39
2.鈦	46
第五章 結論	51
第六章 參考文獻	53

圖目錄



圖 1、不同 pH 值，腐植酸鎳錯合物在不同反應時間的溶液態/總量比例	17
圖 2、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-鎳錯合物在不同反應時間的鎳 K 邊緣 X 光 吸收光譜	18
圖 3、溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天的腐植酸-鎳錯合物 X 光吸收光譜進行線性 擬合結果	19
圖 4、溶液 pH 為 9，反應時間為 28 天的腐植酸-鎳錯合物 X 光吸收光譜進行線性 擬合結果	19
圖 5、溶液 pH 為 4，腐植酸-鎳錯合物鎳 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合 圖譜	20
圖 6、溶液 pH 為 9，腐植酸-鎳錯合物鎳 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合 圖譜	20
圖 7、 $[\text{Ga}(\text{Cit})_2]^{3-}$ 陰離子(O'BRIEN ET AL. 1997).....	21
圖 8、不同 pH 值，腐植酸-鈹在不同反應時間的溶液態/總量比例.....	24
圖 9、以 VISUAL MINTEQ 模擬鈹離子物種	24
圖 10、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-鈹錯合物在不同反應時間的鈹 K 邊緣 X 光吸收光譜	25
圖 11、溶液 pH 為 4，腐植酸鈹錯合物鈹 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合 圖譜	26
圖 12、溶液 pH 為 9，腐植酸鈹錯合物鈹 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合 圖譜	26
圖 13、在不同溶液 pH 條件下，添加水鐵礦的腐植酸-鎳錯合物在不同反應時間的 鎳 K 邊緣 X 光吸收光譜.....	30
圖 14、溶液 pH 為 4，添加水鐵礦的腐植酸-鎳錯合物鎳 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖譜.....	31

圖 15、溶液 PH 為 9，添加水鐵礦的腐植酸-鎂錯合物鎂 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖.....	31
圖 16、不同 PH 值，添加水鐵礦的腐植酸-鎂錯合物在不同反應時間的溶液態/總量比例	33
圖 17、在不同溶液 PH 條件下，添加水鐵礦的腐植酸-鈦錯合物在不同反應時間的鈦 K 邊緣 X 光吸收光譜.....	36
圖 18、溶液 PH 為 4，添加水鐵礦的腐植酸鈦錯合物鈦 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖譜.....	37
圖 19、溶液 PH 為 9，添加水鐵礦的腐植酸鈦錯合物鈦 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖譜.....	37
圖 20、不同 PH 值，添加水鐵礦的腐植酸-鈦在不同反應時間的溶液態/總量比例	38
圖 21、在相同溶液 PH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合，鎂的溶液態/總量比例 ...	41
圖 22、在不同溶液 PH 條件下，腐植酸-水鐵礦共沉澱-鎂 K 邊緣 X 光吸收光譜	42
圖 23、在相同溶液 PH 及反應時間，不同腐植酸與水鐵礦組合的鎂 X 光吸收光譜	43
圖 24、溶液 PH 為 4，腐植酸與水鐵礦共沉澱-鎂 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖譜.....	45
圖 25、溶液 PH 為 9，腐植酸與水鐵礦共沉澱-鎂 K-EDGE EXAFS R SPACE 和 K SPACE 擬合圖譜.....	45
圖 26、不同 PH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱-鈦的溶液態/總量比例.....	47
圖 27、在相同溶液 PH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合，鈦的溶液態/總量比例 ...	48
圖 28、在不同溶液 PH 條件下，腐植酸-水鐵礦共沉澱-鈦 K 邊緣 X 光吸收光譜	49
圖 29、在相同溶液 PH 及反應時間，不同腐植酸與水鐵礦組合的鈦 X 光吸收光譜	50

表目錄




表 1、不同銻化合物的急毒性(WHITE AND HEMOND, 2012).....	6
表 2、以 VISUAL MINTEQ 模擬鎘離子物種	17
表 3、不同 PH 值，腐植酸-鎘錯合物中的鎘 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	21
表 4、在不同 PH 值，腐植酸-銻錯合物中的銻 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	27
表 5、在不同 PH 值，添加水鐵礦的腐植酸-鎘 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	32
表 6、在不同 PH 值，添加水鐵礦的腐植酸-銻 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	38
表 7、在不同 PH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱的鎘 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	44
表 8、在不同 PH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱的銻 K-EDGE EXAFS 擬合結果.....	47

第一章 前言

鎘和銻是地殼中豐度較低的金屬，鎘地殼平均濃度約為15至19 mg kg⁻¹，銻則約為0.05至0.25 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Wood and Samson, 2006)。隨著半導體、光電和能源等科技的發展，鎘和銻兩個元素成為重要的原料而被使用於相關製程並逐漸釋放至環境中(White and Hemond, 2012)，因此鎘和銻對環境污染的問題也逐漸浮現。已有相關研究發現新竹科學園區附近地區地下水及工業園區下游含有鎘和銻，濃度分別為7.91-41.39 μg L⁻¹和0.95-20.05 μg L⁻¹，並認為是由於工業園區的放流水造成地下水中鎘和銻濃度增加 (Chen, 2006; Połedniok, 2008)。

到目前為止，鎘和銻的研究主要在從LED、半導體中回收鎘和銻的技術、萃取效率的提升(Sturgill et al., 2000; Zhao et al., 2012; Swain et al., 2015)以及土壤礦物對其錯合行為。然而鎘和銻在環境的物種以及毒性尚未完全釐清(Nakayama and Egawa, 1997; Sasaki et al., 2016)。鎘和銻在環境中主要為三價以及水解形式存在(Ga/In(OH)²⁺, Ga/In(OH)₂⁺, Ga/In(OH)₃以及Ga/In(OH)₄⁻)，此外這兩個元素可能會與無機官能基(HS⁻)形成錯合物進而沉澱，亦可與氫氧基以及羧基錯合(Wood and Samson, 2006)。一旦鎘和銻進入到水體中，可能在自然水體中形成錯合物沉澱，抑或是增加其移動性，甚至可能累積至土壤，因而進入食物鏈。

在水體和土壤系統中，金屬污染物的移動性和生物可利用性決定它的污染風險。在這些系統中，金屬污染物與普遍存在的鐵、鋁、錳水合氧化物以及有機物質和黏土礦物的交互作用非常重要，因為它們影響污染物的分布和傳輸。而土壤中重要組成之一，有機物質因為具有錯合重金屬/污染物的能力，被認為是影響土壤中元素移動性及可利用性的重要物質(Shaheen et al., 2013)。腐植酸是一種環境中常見的有機物質，許多研究發現腐植酸會與金屬元素錯合，進而影響金屬在水相環境的固定以及傳輸(Ritchie, 1995; LeBoeuf and Weber, 2000; Zhou et al., 2005)。因此腐植酸對在土壤環境中金屬的傳輸以及固定扮演重要的角色。少數研究指出銻會與腐



植酸形成鍵結(Guangzhong et al., 1999)。而有研究指出腐植酸與鋁會形成錯合(Tipping et al., 1988; Clarke et al., 1995)，推測同為13族的鎘跟銻亦可能與腐植酸形成錯合物。因此需要進一步的研究探討鎘跟銻與腐植酸的交互作用。

水鐵礦廣泛分布於自然界中水體和土壤環境中(Bowles, 1997)。水鐵礦具有高表面積以及反應活性，因此對許多金屬元素(如銅、鉛、鋅)有很大的錯合能力(Vu, Shaw et al., 2010)。此外，水鐵礦會受到環境因子(例如pH、溫度)的影響而轉變為其他鐵氧化物。例如在pH較高的環境下，會傾向於轉變為針鐵礦以及赤鐵礦(Schwertmann et al., 2004; Shaw, 2005)，而有研究指出某些金屬元素(例如鈦、錳、鎳)可能在水鐵礦轉變的過程中進入至針鐵礦以及赤鐵礦的結構，進而限制其移動性(Ford et al., 1997; Liu et al., 2012)。另一方面，腐植酸含有許多活性官能基，如羧基、胺基等(Koopal et al., 2005)，使腐植酸容易錯合在鐵氧化物上(Saito et al., 2004)，並影響鐵氧化物的物種轉變(Chen et al., 2015)。

因此當鎘和銻藉由河流、土壤、地下水等途徑進入到環境中，是否會與腐植酸錯合，形成沉澱或是增加移動性；水鐵礦與腐植酸的交互作用，是否會影響鎘和銻與腐植酸的反應；以及鎘和銻是否會類似鈦、錳、鎳金屬固定於水鐵礦中，對其移動性、生物有效性的影響是值得被關注的。然而，現今多數與鎘和銻有關的研究多為半導體工業回收、性質改良，對於鎘和銻釋放到環境的相關研究有限。為了瞭解鎘和銻釋放至環境後，環境中的介質對鎘和銻的影響。本研究以腐植酸與水鐵礦，以及與水鐵礦共沉澱的腐植酸作為實驗材料，以模擬鎘和銻釋放至環境所接觸的介質。探討腐植酸和水鐵礦對鎘和銻的作用機制，了解其移動性和生物有效性，才能及早了解污染的危害並預防。

第二章 文獻回顧



第一節 鎘與銦

1. 化學性質與應用

鎘在周期表為 III 族元素，近室溫條件下（29°C）為液態。主要為三價 Ga^{3+} 氧化態存在。離子半徑(0.62Å)與 Al^{3+} (0.54 Å)和 Fe^{3+} (0.64 Å)相近，使其能同構取代於鐵鋁礦物的結構中，並可能取代人體中的鐵(Wood and Samson, 2006; Sillanpää et al., 2018)。鎘易於 OH^- 、 F^- 錯合。在 pH 值小於 3 的環境下，鎘主要是 Ga^{3+} 為主要物種，而在 pH 值大於 4.5 的環境下則以 GaOOH 、 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 為主(Wood and Samson, 2006)。鎘主要用於電路和光電子設備，包含 LED 和太陽能電池等。此外鎘亦被使用於藥物中，其中放射性同位素 ^{67}Ga 和 ^{68}Ga 可作為顯影劑，而穩定的鎘化合物會作為化學治療劑，用於治療高鈣血症(Fowler and Sexton, 2007; Chitambar, 2010)。

銦在周期表中和鋁(Al)、鎘(Ga)、鉍(Tl)同為 III 族元素。它主要以 In^{3+} 氧化態存在，在極端情況下亦能形成 In^+ ，離子半徑為 0.80Å。在環境水系統中，在 pH 低於 4.5 的環境中，銦主要是以 In^{3+} 為主要物種，而在中性環境中則是以 $\text{In}(\text{OH})_3^0$ 為主。與鎘類似，銦主要會和 OH^- 、 F^- 及醋酸根形成鍵結，但亦會和 HS^- 錯合，且在低 pH 的情況容易和 Cl^- 形成錯合(Wood and Samson, 2006)。銦主要用於平板和液晶顯示中器的氧化銦錫(ITO)，也用於 LED 和高效光伏電池(Jorgenson and George, 2004)。此外放射性同位素 ^{111}In 則常用於醫學成像和生物分佈研究(Lahiri et al., 2013)。這兩種元素的需求近幾年有急遽上升，因其具有高電子移動力等化學特性而難以被取代(Bi and Westerhoff, 2016)。



2.環境濃度與來源

鎘和銻因為人為活動而進入我們的生活圈，主要途徑為礦場冶煉及工業使用，鎘和銻在地殼平均濃度分別為 15.0-19.0 mg kg⁻¹ 及 0.05 至 0.25 mg kg⁻¹，而鎘在地下水中的濃度範圍則約為 0.1 至 72 μg L⁻¹ (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007; Wood and Samson, 2006)。因為離子半徑的相似性，Ga³⁺經常替代 Al³⁺和 Fe³⁺，形成岩石的礦物(Burton and Culkin, 1978)，因此鎘常在鋁礦、鋅-鉛-銅礦中被發現，而銻出現在錫石礦等礦物中。而礦物冶煉增加了鎘與銻在自然環境中的背景值 (Geldron, 1983)，如在美國受採礦影響的溪流中，銻濃度是自然界中的 10,000 倍 (White et al., 2017)；在法國的冶煉廠附近的河流沉積物中發現了高濃度的銻 (高達 75 mg kg⁻¹) (Boughriet et al., 2007)。

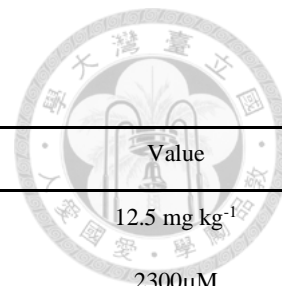
因為鎘和銻大量應用於在半導體、光電產業中使用，環境中的鎘和銻濃度明顯提升，形成潛在的環境污染物。有文獻指出電子廢棄污染場址以及工廠地區皆有高濃度的鎘跟銻。在日本，河流中因為人為活動造成的銻濃度為 1 至 14.7 pmol kg⁻¹；而泰國河流測得的銻濃度則為 0.03 to 0.4 pmol kg⁻¹ (Wood and Samson, 2006)；在台灣，新竹科學園區的地下水測得鎘和銻的濃度分別為 7.91-41.39 μg L⁻¹ 和 0.95-20.05 μg L⁻¹ (Chen, 2006)；在印度，電子廢棄物處理場、回收場的地區亦測得高於當地背景值的鎘和銻濃度(0.6 mg kg⁻¹ 及 0.051 mg kg⁻¹)(Tokumar et al., 2017) 另一方面，由於檸檬酸銻常於在診斷腫瘤中使用，因此銻可能藉由醫院廢水排放至環境(Anderson and Welch, 1999)。



3.接觸與毒性

人類接觸到鎘和銻的途徑主要為在工作接觸、受工業排放水污染的地下水和河流，以及污染土壤所種植的作物。半導體製造業中，工人可能暴露於包括鎘(Ga)、銻(In)等 III A、IV A 金屬(Chen, 2006; Liao et al., 2006)，有研究指出，工人暴露於銻化合物環境，會造成肺部疾病(Tanaka et al., 2010)。前人研究觀察鎘金屬對海洋魚類的影響(Onikura et al., 2005)；有研究使用淡水蝦類進行了急性毒性試驗，做為水生生態系統的毒性指標，實驗結果中鎘和銻 96h-LC₅₀ 分別為 2.77 mg L⁻¹ 和 6.89 mg L⁻¹ (Yang, 2014)，以及使用斑馬魚觀察鎘和銻對其發育及行為影響(Olivares et al., 2016)。並發現鎘和銻對植物有負面影響，如會抑制水稻根的生長，且水稻植株中積累的養分也明顯減少等(Syu et al., 2017)。鎘和銻金屬具有多種毒性，並可能增加動物和人類中罹患癌症的風險(Fowler et al., 1993)。有研究對不同銻化合物進行毒性測驗，結果如下表一(White and Hemond, 2012)，而鎘、銻對小鼠的半致死濃度值(LD₅₀)分別為 80.80、7.45 mg L⁻¹ (Hart and Adamson, 1971)。而多數對於人類毒性研究多為高暴露在鎘和銻環境或是直接接觸的情況，但卻很少對於環境中流佈的鎘和銻污染對於人體之影響，主要原因為自然環境中鎘/銻背景值非常低。因此鎘和銻在環境中物種以及造成的毒性仍尚未完全釐清。

表 1、不同銦化合物的急毒性(White and Hemond, 2012)



Compound	Species	Acute toxicity measure	Value
InCl ₃	Mice, intravenous	LD50	12.5 mg kg ⁻¹
InCl ₃	Mouse fibroblast cells	TC50	2300 μM
InCl ₃	Hamster kidney cells	TC50	2110 μM
InCl ₃	Human gingival fibroblasts	TC50	4200 μM
In ₂ O ₃	Mice, intravenous	LD 50	0.3 mg kg ⁻¹
In(NO ₃) ₃	Rats, intraperitoneal	LD50	5.55 mg kg ⁻¹
InCl ₃	<i>Americamysis babia</i>	LC50	30,48 mg L ⁻¹
InCl ₃	<i>Brachionus plicatilis</i>	LC50	24.42 mg L ⁻¹
InCl ₃	<i>Artemia salina</i>	LC50	51.00 mg L ⁻¹
InCl ₃	<i>Sillago japonica</i>	LC50	> 20 mg
ITO (nanomaterial)	<i>Hydra attenuata</i> (invertebrate)	EC50	Very toxic (0.1-1 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (alga)	IC50	Toxic (1-10 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	11 microbial species (MARA assay)	MTC (~EC50)	Harmful (10-100 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	<i>Thamnoplatyurus platyurus</i> (invertebrate)	LC50	Harmful (10–100 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	Photosynthetic enzyme complexes (PECs) from spinach	IC20	Harmful (10–100 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	<i>Vibrio fischeri</i> (bacteria)	IC25	Not toxic (>100 mg L ⁻¹)
ITO (nanomaterial)	trout primary hepatocyte cells	TEC	Not toxic (>100 mg L ⁻¹)
InCl ₃	Tilapia larvae	LC50	170 μM
In(NO ₃) ₃	<i>Vibrio fischeri</i> (bacteria)	EC50 at 24 hr	0.06 mM
In(NO ₃) ₃	<i>Chlorella vulgaris</i> (alga)	EC50 at 24 hr	0.68 mM
In(NO ₃) ₃	<i>Daphnia magna</i> (cladoceran)	EC50 at 24 hr	0.28 mM
In(NO ₃) ₃	PLHC-1 fish cell line	EC50 at 24 hr	5.9 mM

LD50 = lethal dose 50 (dose at which 50% of organisms die); IC = inhibitory concentration; TC = toxic concentration (based on growth rate, not mortality); EC = effective concentration; MTC = microbial toxic concentration, essentially EC50; TEC = threshold effect concentration (as indicated by significant cell viability reduction)



第二節 腐植酸


1. 性質與來源

腐植質主要由植物及自然殘體，分解與轉化後而生成(MacCarthy, 2001)，而腐植質廣泛存在於土壤環境及水體中，是環境中重要的化合物(Matilainen et al., 2011)。有研究指出，自然環境中，土壤內的有機質有 60-70% 為腐植質(Woodwel et al., 1978)，而水質處理廠的水中有 3-28% 的溶解有機物為腐植質(Imai et al., 2002; Moura et al., 2007)。腐植質內包含腐植酸及黃酸，兩者差異主要在分子量及官能基含量，腐植酸含有較少含氧官能基。腐植酸主體結構為多環的芳香族構造，含有大量官能基，主要為酚基、羧酸、烯醇、醌和醚官能團組成，也可能包括糖和胜肽(Stevenson, 1994)。而腐植酸的化學組成會受到地理、氣候、有機質來源及生化條件所影響。腐植酸的結構會影響腐植酸的溶解度、金屬螯合能力及親水、疏水能力，因此被使用在不同研究領域上。在藥物領域上，腐植酸的羧酸、醇官能基團能具有影響病毒、免疫系統等生理活性；在農業領域上，腐植酸會影響植物成長、養分吸收。且腐植酸產生的活性氧會影響細菌及真菌對植物的影響(de Melo et al., 2016)。

2. 腐植酸與金屬

腐植酸具有高陽離子交換容量和比表面積的性質，因此能與重金屬進行反應。腐植酸與重金屬的錯合能力強，因此會影響重金屬在水相的傳輸，並同時影響腐植酸跟重金屬在環境中的行為(Yang et al., 2011; Tang et al., 2014)。而腐植質上的羧基(-COOH)和酚類結構上的(-OH)是主要與金屬錯合的重要官能基(Datta et al., 2001)，且腐植酸與金屬的錯合強度會受到土壤 pH 和離子強度所影響(Andrino, 2001)。

歷年有許多研究在探討腐植酸與金屬的交互作用，包含腐植酸與重金屬的錯合，顯示腐植酸與金屬作用主要會受到環境中的酸鹼值及金屬種類影響，並指出部分重金屬在與土壤中有機質中小分子有機酸錯合後，移動性及生物有效性增加，而與腐植質則可能降低移動性(Boruvka and Drabek, 2004)。研究指出污染的土壤中，Cu 與 Zn 等重金屬分布與腐植酸相關，且與腐植酸錯合的總量與土壤 pH 呈負相關



(Boruvka and Drabek, 2004; Reyes-Solís et al., 2009) 。在重金屬中，Cu 對腐植酸的親和力較大，而 V、Cr、Ni、Zn 和 Pb 對腐植酸的親和力較弱(Ding et al. 2019) 。而以黏土礦物-腐植酸錯合物錯合的 Cu、Cd 及 Ca 有不同親和力(Cu>Cd>Ca)，且受到 pH 影響(Evangelou et al., 1999) 。

金屬離子主要與腐植酸的羧基反應，pH 值越高，金屬與腐植酸錯合的比例亦會提升。在 pH <5 時，僅部分的羧基官能基(-COOH)與金屬離子反應，在 pH 6-7 時，多數的羧基官能基皆與金屬反應。而特定金屬，如 Pb、Ag、Hg 和 Cu 在低 pH (<5) 條件下，能與酚類結構上(-OH)反應(Martyniuk and Wieckowska, 2003) 。有研究發現銻在與腐植酸反應後產生鍵結後，增加銻的移動性，而鎘則無明顯差異，推測為兩種金屬對於腐植酸不同的親和力造成，進而影響在多孔介質下的傳輸。腐植酸改變金屬的移動性及遲滯現象，影響金屬在水相環境的固定以及傳輸(Ringering et al., 2019) 。有許多文獻研究關於鎘和銻與小分子有機酸反應，如鎘和銻在酸性條件下會與果酸 AHA(α -hydroxyl acids)形成相對較強的多核錯合物(Ivanova et al., 2015)，且會與醋酸形成橋連(Bridging)的聚合物(Mensing et al., 2009) 。



第三節 水鐵礦

1. 物理與化學性質

鐵氧化物是陸地系統中普遍存在的礦物，由於它們的高表面積和高吸附能力，被認為是許多過渡金屬/準金屬(例如，銻和砷)、營養元素(例如，磷)和有機物(OM)的主要匯聚池(sink)，因此在地球化學的元素循環中扮演重要角色 (Schwertmann and Taylor, 1989; Mak et al., 2009; Wan et al., 2013)。水鐵礦在鐵氧化物中為較不穩定的礦物型態，在與水中 Fe (II) 交互作用，水鐵礦容易轉變為更穩定形式的 Fe 氧化物(例如，纖鐵礦，針鐵礦，磁鐵礦)(Pedersen et al., 2005)。水鐵礦對生物地球化學循環有深遠的影響，因為特定細菌會使用水鐵礦進行呼吸作用，且水鐵礦為生物利用性最高的鐵化合物(Benner et al., 2002; Pallud et al., 2010)。

2. 水鐵礦與腐植酸

有機質與鐵礦物常一起出現在土壤中(Lalonde et al., 2012)，且有機物和鐵礦物之間的交互作用會影響鐵礦物的特性和行為以及土壤中有機碳的有效性。例如，有研究指出土壤中與鐵礦物反應的碳可以防止微生物的礦化作用(Torn et al., 1997)。亦有研究探討關於在自然環境中，有機質對水鐵礦與金屬交互作用的影響。錯合在水鐵礦上的腐植酸，使水鐵礦轉變成赤鐵礦/針鐵礦反應速度降低，影響砷、鉛與鐵氧化物錯合，改變金屬在環境中的宿命(Hu et al., 2018; Lu et al., 2019)。

此外有機質的存在會影響水鐵礦的結構，水鐵礦和有機物反應生成的晶體其結構較小且有較多的晶體缺陷(Cismasu et al., 2011)，亦有研究發現與有機質共沉澱生成的水鐵礦的表面積比純水鐵礦小，且不易轉變為次生礦物(Cornell and Schwertmann, 1979)，因為與水鐵礦共沉澱或吸附在水鐵礦的有機質發現都會抑制水鐵礦轉變成次生礦物(Jones et al., 2009; Chen et al., 2015; Zhou et al., 2018)。有研究探討腐植酸與水鐵礦的共沉澱物的性質，發現共沉澱物主要受到腐植酸上的酚類結構上的官能基解離而影響共沉澱物的大小和表面負電荷，而受羧酸官能基的

影響較小。而此現象會使腐植酸與水鐵礦的共沉澱物帶負電位的表面增加，進而增加共沉澱物的分散性(Angelico et al., 2014)。

綜合以上文獻整理，鎂和鈉在與腐植酸錯合，可能會增加其原本在中性和鹼性條件下的移動性，增加在環境流佈的風險。而是否會隨著時間脫附，進而產生沉澱，尚未清楚。鎂離子與鐵離子半徑接近，在水鐵礦存在的情況下，與腐植酸錯合的鎂，是否會同構置換進入鐵氧化物的結構，減少移動性及生物有效性，抑或是錯合於表面。添加鐵氧化物是否會影響腐植酸與鎂和鈉的錯合反應仍不清楚。因此本研究目的是探討腐植酸對鎂、鈉的錯合。觀察腐植酸錯合鎂和鈉隨時間的改變，鎂和鈉是否有脫附以及沉澱現象發生，以及添加水鐵礦對錯合反應的影響，觀察鎂和鈉是否會在水鐵礦轉變過程中，進入到水鐵礦的結構中，抑或是錯合在鐵氧化表面。以了解其進入環境後，在土壤中的移動性和生物有效性。

第三章 材料與方法



第一節 材料純化與合成

1. 腐植酸純化

錯合實驗所使用的腐植酸為市售(Sigma-Aldrich)工業級含鈉腐植酸(Humic acid, 簡稱HA), 並將HA依照參考文獻方法進行純化。秤取50 g HA於塑膠燒杯後, 添加0.1 g的氟化鈉(NaF), 去除腐植酸中的石英砂; 以0.01 N 氫氧化鈉(NaOH)將HA溶解, 溶解完成後; 以0.01 M 鹽酸(HCl)沉澱, 重複3次(Kim, Buckau et al., 1990); 並以0.1 M HCl清洗HA, 將HA懸浮液以20000rpm離心, 重複上述步驟清洗數次後。以火焰式原子吸收光譜(FASS, Flame Atomic absorption spectroscopy)測量上清液無測得鈉離子(Na^+)即完成純化, 若測得 Na^+ 則再繼續進行清洗的步驟, 將純化好的HA, 利用冷凍乾燥機(Kingmech, FD4.5-8P-D)進行冷凍乾燥後, 存放於室溫下備用。

2. 水鐵礦合成

依據參考文獻(Bowles, 1992)計算所需硝酸鐵($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)和調整至pH 9的NaOH。取40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 將溶於純水後, 將330 ml 0.1N NaOH以燒杯迅速添加至 FeNO_3 溶液, 而最後20滴的NaOH以滴管方式緩慢添加, 並以0.1N NaOH將pH值調整至9。水鐵礦(Ferrihydrite, 簡稱Fh)快速生成後, 收集紅色固體, 並以透析膜進行24小時透析, 其間需定時更換透析裝置的純水, 並於24小時後測定電導度($<1 \mu\text{S cm}^{-1}$), 以確認透析完成, 以20000 rpm離心後收集固體, 並將固體利用冷凍乾燥機進行冷凍乾燥。

3. 水鐵礦、腐植酸共沉澱

將合成好的水鐵礦秤重, 計算水鐵礦合成的產率後, 取重量比與水鐵礦為1:1的HA的溶於純水後, 加入40 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 並迅速以0.1N NaOH調整pH值至9。將溶液進行透析24小時後, 其間需定時更換透析裝置的純水, 並測定電導度($<1 \mu\text{S cm}^{-1}$), 確認透析完成。以0.001 M 硝酸(HNO_3)和0.01 M 硝酸鈉(NaNO_3)背景溶液配置成 6 g L^{-1} HA-Fh共沉澱溶液。



第二節 實驗溶液配置

1. 背景溶液

以 HNO_3 與 NaNO_3 配置 0.001 M HNO_3 , 0.01 M NaNO_3 作為後續實驗使用的背景溶液。

2. 金屬母液

將硝酸鎘 [$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$] 和硝酸銦 [$\text{In}(\text{NO}_3)_3$] 分別溶入 pH 2 的 0.01 M NaNO_3 溶液，分別配製成 0.02 M 的鎘和銦金屬母液以供後續腐植酸錯合實驗使用。

3. 腐植酸懸浮溶液

將純化後的 HA 粉末，以背景溶液配置為 6 g L^{-1} 的 HA 懸浮溶液 (0.001 M HNO_3 , 0.01 M NaNO_3)，並將 pH 調整至 2。

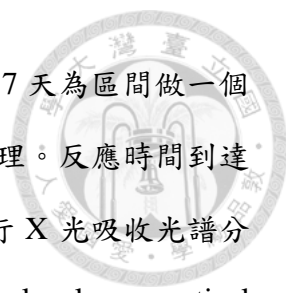
第三節 錯合實驗

錯合實驗主要分為 2 種金屬，為鎘和銦，且各有 3 種處理，分別為 1. 與腐植酸處理組；2. 與腐植酸混合後添加水鐵礦處理組；3. 與腐植酸-水鐵礦共沉澱物處理組，合計 6 種錯合實驗。每種處理會調整樣品分別到 pH 4、pH 7 和 pH 9，各樣品皆進行 3 重複。

1. 實驗步驟

A. 鎘或銦與腐植酸處理組

加入 $10 \text{ mL } 6 \text{ g L}^{-1}$ 的 HA 懸浮溶液於離心管中，秤重記錄。再加入 $10 \text{ mL } 0.2 \text{ mM Ga}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (背景溶液為 0.001 M HNO_3 , 0.01 M NaNO_3) 於離心管中，秤重記錄。在樣品快速攪拌的情況下，加入 0.01 M NaOH 溶液，滴定至 pH 4、pH 7 和 pH 9。以 0.01 M NaNO_3 溶液將溶液總重量調整至其他 pH 值相同的重量，以平衡各樣品溶液中腐植酸與金屬濃度。



以 200 rpm 持續震盪，鎂處理組反應時間為 1 至 49 天，以 7 天為區間做一個處理；鈦處理組反應時間為 1 至 80 天，以 7 天為區間做一個處理。反應時間到達後，以 0.45 μm 濾膜過濾，分別收集固體和濾液。後續固體進行 X 光吸收光譜分析。而濾液以感應耦合電漿原子放射光譜儀 (Inductively couple plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) 測定平衡溶液中鎂或鈦濃度。

B. 鎂或鈦與腐植酸混合後添加水鐵礦組

加入 10 mL 6 g L^{-1} 的 HA 懸浮溶液於離心管中，秤重記錄。加入 10 mL 0.2 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (背景溶液為 0.001 M HNO_3 , 0.01 M NaNO_3) 於離心管中，秤重記錄。樣品快速攪拌的情況下，加入 0.01 M NaOH 溶液，滴定至 pH 4、pH 7 和 pH 9。以 0.01 M NaNO_3 溶液將溶液總重量調整至管重與其他 pH 值相同的重量後，以平衡各樣品溶液中腐植酸與金屬濃度。最後再加入 0.06 g 的水鐵礦。

以 200 rpm 持續震盪，鎂處理組反應時間為 1 至 18 天，以 7 天為區間做一個處理；鈦處理組反應時間為 1 至 42 天，以 7 天為區間做一個處理。反應時間到達後，以 0.45 μm 濾膜過濾，分別收集固體和濾液。後續固體進行 X 光吸收光譜分析，而濾液以 ICP-OES 測定平衡溶液中鎂或鈦和鐵的濃度。

C. 鎂或鈦與腐植酸-水鐵礦共沉澱物處理組

加入 10 mL 6 g L^{-1} 的腐植酸-水鐵礦共沉澱物懸浮溶液於離心管中，秤重記錄。加入 10 mL 0.2 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 或 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 (背景溶液為 0.001 M HNO_3 , 0.01 M NaNO_3) 於離心管中，秤重記錄。樣品快速攪拌的情況下，加入 0.01 M NaOH 溶液，滴定至 pH 4、pH 7 和 pH 9。以 0.01 M NaNO_3 溶液將溶液總重量調整至管重與其他 pH 值相同的重量，以平衡各樣品溶液中腐植酸與金屬濃度。

以 200 rpm 持續震盪，鎂處理組反應時間為 1 至 18 天，以 7 天為區間做一個處理；鈦處理組反應時間為 1 至 42 天，以 7 天為區間做一個處理。反應時間到達後，以 0.45 μm 濾膜過濾，分別收集固體和濾液。後續固體進行 X 光吸收光譜分析，而濾液以 ICP-OES 測定平衡溶液中鎂或鈦和鐵的濃度。



第四節 化學分析

1. 金屬濃度分析

將濾液以0.45 μm濾膜過濾後，平衡溶液中的鎂、鈦及鐵會以ICP-OES測定濃度。結果討論的部分，會將測得濃度轉換成溶液中鎂和鈦占總添加量的百分比表示。

$$\left[\frac{\text{溶液中鎂或鈦金屬總量}}{\text{添加的鎂或鈦金屬總量}} \right] \times 100\%$$

2. X光吸收光譜分析

X光吸收光譜分析在國家同步輻射研究中心 (National Synchrotron Radiation Research Center, NSRRC, Taiwan) 進行。X光吸收光譜包括X光吸收近邊緣結構(X-ray Absorption Spectroscopy, XANES)及X光吸收精細結構(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)兩部分。XANES部分是指能譜範圍從目標元素之吸收邊緣約40eV之間，而EXAFS為能譜範圍從目標元素之吸收邊緣後1000eV之間。在17C光束線進行無添加水鐵礦的樣品Ga之K edge X光吸收圖譜分析。在TPS44光束線進行其餘樣品Ga之K edge 吸收圖譜及In之K edge X光吸收圖譜分析。X光吸收光譜的數據以Athena和Artemis進行處理，並在Athena進行Linear combination fitting(LCF)。

3. Visual Minteq

以Visual Minteq模擬鎂和鈦在本實驗系統中的物種分布。

第四章 結果與討論



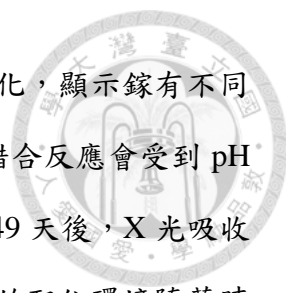
第一節 腐植酸對鎂和鈾的錯合作用

1. 鎂

本實驗在 pH 2 的條件下，將鎂與腐植酸進行反應，再將溶液調整至 pH 4、pH 7 和 pH 9。以 Visual minteq 模擬(表 2)，鎂在 pH 2 溶液中的主要物種為 Ga^{3+} ，在 pH 4、pH 7 和 pH 9 溶液中的主要物種為 $\text{GaOOH}_{(s)}$ 沉澱，而腐植酸的型態不穩定，主要會受到 pH 影響，在本實驗可通過 0.45 μm 濾膜定義為可溶性有機碳(可溶性腐植酸)，而不可通過的固體則定義為顆粒性腐植酸。

圖1 為腐植酸對鎂錯合動力學實驗結果。可以觀察到 pH 4 的處理組在不同反應時間處理後，溶液中鎂的比例沒明顯變化，溶液中的鎂大約都維持在 $14.18 \pm 1.21\%$ ，顯示鎂金屬與腐植酸錯合穩定。有研究指出在 pH 4 的條件下，腐植酸為不易溶解膠體狀態，但仍可在液相中測得少量可溶性有機碳(廖, 2019)，推測與腐植酸錯合的鎂在過濾步驟多被保留在固體相，而約為 14.18% 的可溶性有機碳錯合的鎂則存在於液相。而在 pH 7 和 pH 9 的條件下，鎂金屬隨著反應時間增加而減少在液相的比例，而且在 28 天前有明顯的變化。此外 pH 7 和 pH 9 處理組的鎂在溶液中的百分比皆較 pH 4 處理組高。推測主要是因為在中性、鹼性條件下，腐植酸結構不穩定而轉變成分子量較小的有機分子(Lead et al., 1998; Kinniburgh et al. 1999)，導致溶液中的可溶性有機碳(DOC)含量增加，增加了可以與鎂錯合的可溶性有機碳，進而提高溶液中鎂的比例。但隨著反應時間增長，鎂的配位改變，抑或是絮聚現象的發生，因此溶液中鎂的含量在反應時間拉長後會逐漸下降，這部分會在 EXAFS 數據部分進一步討論。

在進行完腐植酸和鎂的錯合反應後，將以 0.45 μm 濾膜收集到的固體進行 X 光吸收光譜分析，以觀察不同溶液 pH 值及反應時間對鎂與腐植酸配位環境的影響。圖 2 為不同溶液 pH 值、反應時間下腐植酸與鎂金屬反應的 X 光吸收光譜。從圖 2



可以看到在不同 pH 環境下，鎘的 X 光吸收光譜的振動波峰變化，顯示鎘有不同的配位環境，並隨著反應時間有不同的變化，顯示鎘和腐植酸錯合反應會受到 pH 和時間影響。在 pH4 的條件下(圖 2(a))，可以看到鎘金屬反應 49 天後，X 光吸收光譜和反應 1 天的結果並沒有明顯差異，顯示鎘在酸性條件下的配位環境隨著時間沒有明顯改變。圖 3 是以 pH4 反應 1 天和 pH9 反應 1 天腐植酸-鎘的 X 光吸收光譜作為 End member，對 pH7 腐植酸-鎘反應 1 天 X 光吸收光譜進行線性擬合 (Linear combination fitting) 的結果，顯示鎘的 X 光吸收光譜在 pH4 及 pH9 之間為規律、有序地的變化，故將 pH7 視為 pH4、pH9 之間的過渡型態。

從圖 2(b)(c) 可以看到，在 pH 7 和 pH9，在不同的反應時間上有不同的 X 光吸收光譜結果，顯示在中性及鹼性條件下，鎘的配位環境會隨著時間變動。圖 4 為 pH 9 的條件下，以反應 1 天及 49 天的 X 光吸收光譜作為 End members，進行 28 天的 X 光吸收光譜線性擬合，觀察後發現隨著反應時間增長，鎘的 X 光吸收光譜有序地變化，表示配位環境會受時間增長漸進的改變。

圖 5 和圖 6 為 pH 4 和 pH 9 不同反應時間的腐植酸-鎘錯合物鎘 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜，將其擬合結果整理於表 3。EXAFS 數據結果可以得知在 pH4 的條件下鎘的配位數接近 6，可以得知系統中並未有 Ga_2O_3 的沉澱物，鎘周圍主要為氧，且周圍有兩種不同鍵長的氧，分別為 1.92 Å 和 2.03 Å，兩者配位數接近。在反應 49 天的處理組，鎘配位的氧鍵長為 1.96 Å 和 2.11 Å。而與反應 1 天的處理組相比，在反應時間增加後，鍵長與配位數皆有變化。

而 pH9 反應 1 天的處理組周圍主要為氧，且周圍有兩種不同鍵長的氧，分別為 1.84 Å 和 2.07 Å。在前人研究中，在中性、鹼性條件，羧基解離，易與金屬進行錯合 (Martyniuk and Wieckowska 2003)，推測在 pH9 的處理組中的鎘主要與腐植酸的羧基錯合。有研究以鎘和檸檬酸進行錯合實驗，觀察鎘與小分子酸的反應 (圖 7) (O'Brien et al., 1997)，以本研究 pH 9 反應一天的處理組的 EXAFS 擬合結果與之比較，顯示腐植酸和檸檬酸與鎘錯合的配位環境類似。而在反應 49 天的處理組，

EXAFS 結果與 pH 4 反應 49 天結果類似，顯示在 pH 9 的條件下，推測鎂與腐植酸的鍵結並非穩定，會隨著時間改變，鍵長與配位數傾向 pH 4 的配位形式。根據前人研究，腐植酸主要與金屬反應的官能基為羧基和酚類結構上的(-OH)，且在低 pH 傾向以酚類結構上的(-OH)為主要反應官能基(Datta et al., 2001)。因此推測在 pH 4 條件下，鎂傾向與腐植酸上的酚類結構上的(-OH)反應。

表 2、以 Visual Minteq 模擬鎂離子物種(0.2 mM Gallium in 0.01 M NaNO₃)

Species	Precipitated	Dissolved	Percentage distribution among			
	phase(%)	phase(%)	dissolved species(%)			
	GaOOH _(s)		Ga ³⁺	Ga(OH) ₂ ⁺	GaOH ²⁺	Ga(OH) ₄ ⁻
pH 2	0	100	92.9	0.1	7.0	0
pH 4	99.9	0.1	5.7	50.5	43.2	0.6
pH 7	99.9	0.1	0	0	0	100
pH 9	98.8	1.1	0	0	0	100

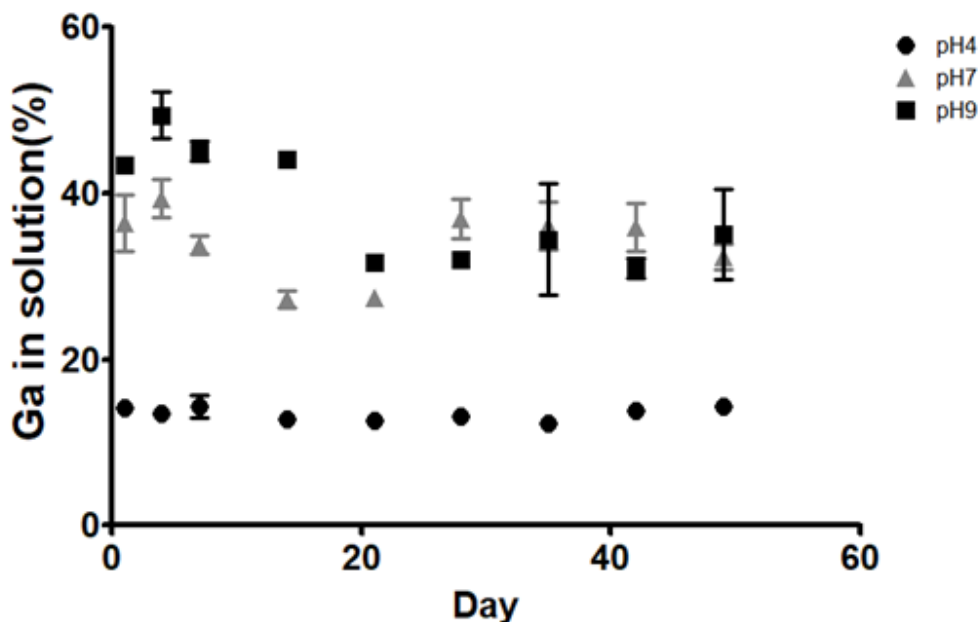


圖 1、不同 pH 值，腐植酸-鎂錯合物在不同反應時間的溶液態/總量比例

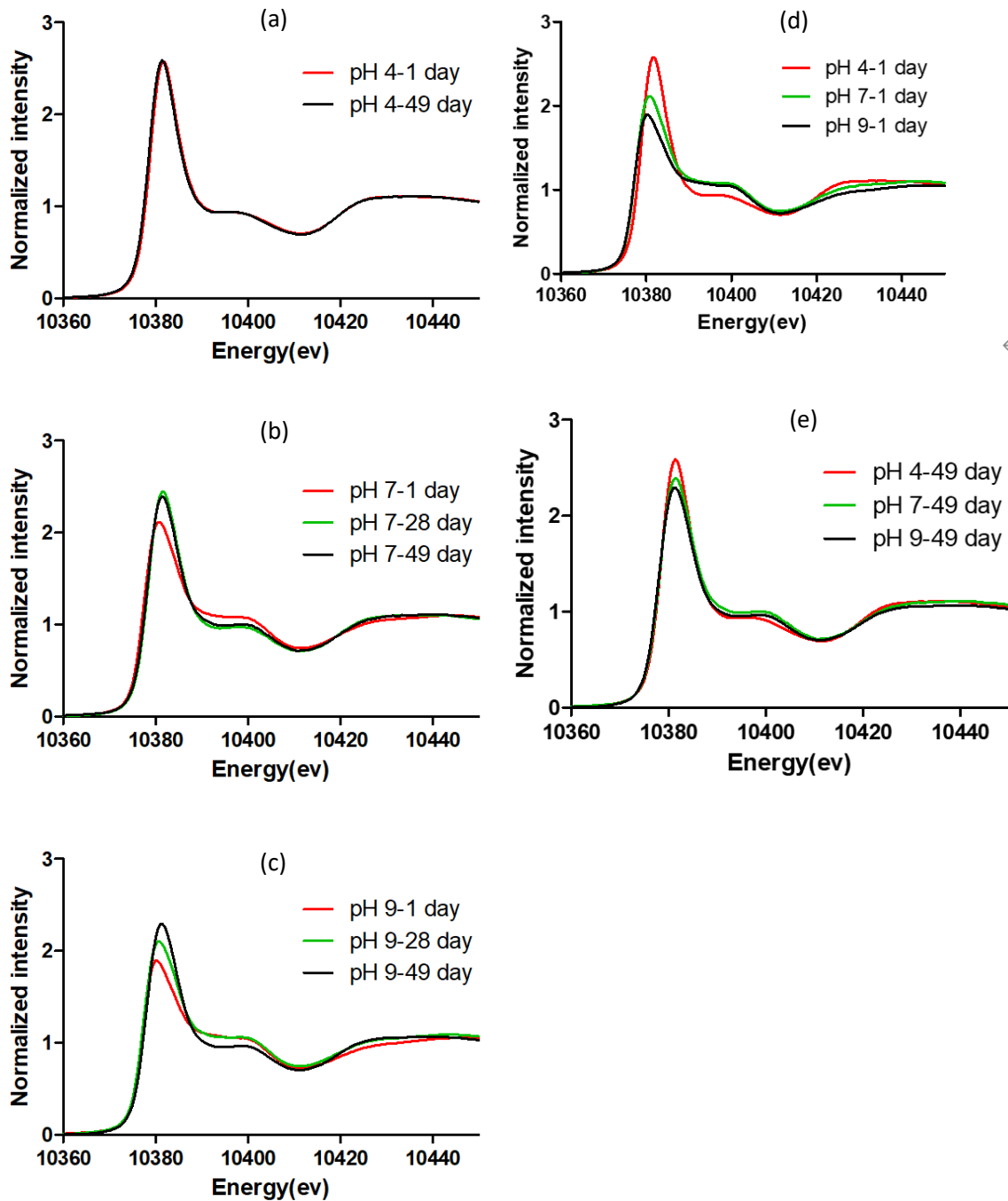


圖 2、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-鋅錯合物在不同反應時間的鋅 K 邊緣 X 光吸收光譜。(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 49 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1、28 和 49 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1、28 和 49 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 1 天 (e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 49 天

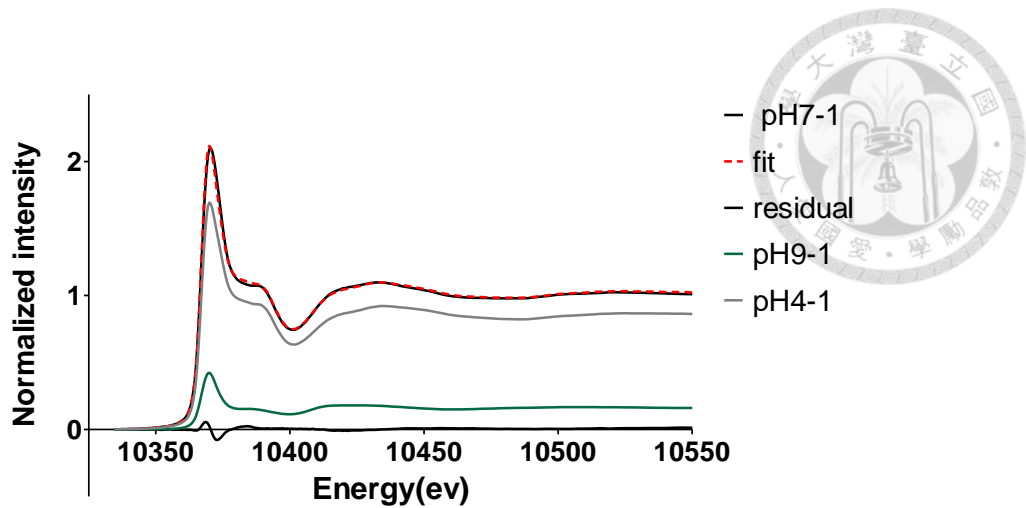


圖 3、溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天的腐植酸-鎳錯合物 X 光吸收光譜進行線性擬合結果。以溶液 pH 為 4 和 9，反應時間為 1 天處理組的腐植酸-鎳錯合物的 X 光吸收光譜作為 End member。

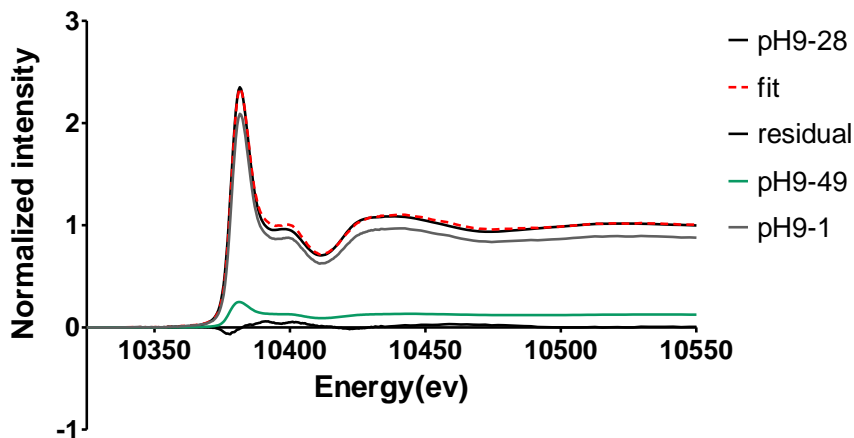


圖 4、溶液 pH 為 9，反應時間為 28 天的腐植酸-鎳錯合物 X 光吸收光譜進行線性擬合結果。以溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天和 49 天處理組的腐植酸-鎳錯合物的 X 光吸收光譜作為 End member。

。

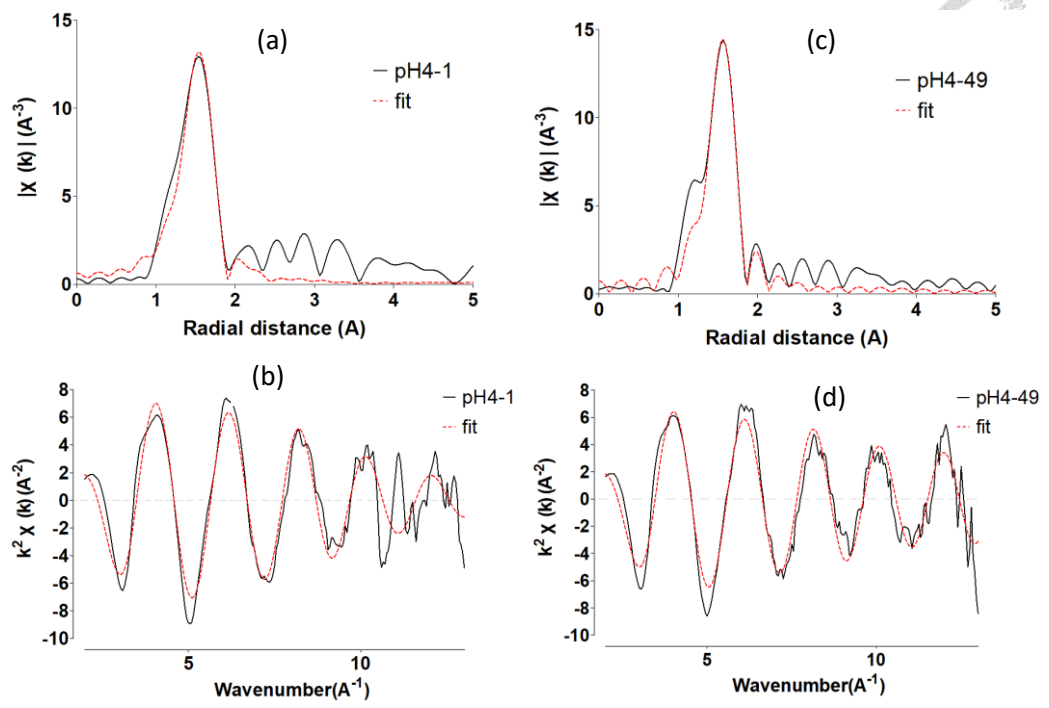


圖 5、溶液 pH 為 4，腐植酸-鎳錯合物鎳 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 49 天

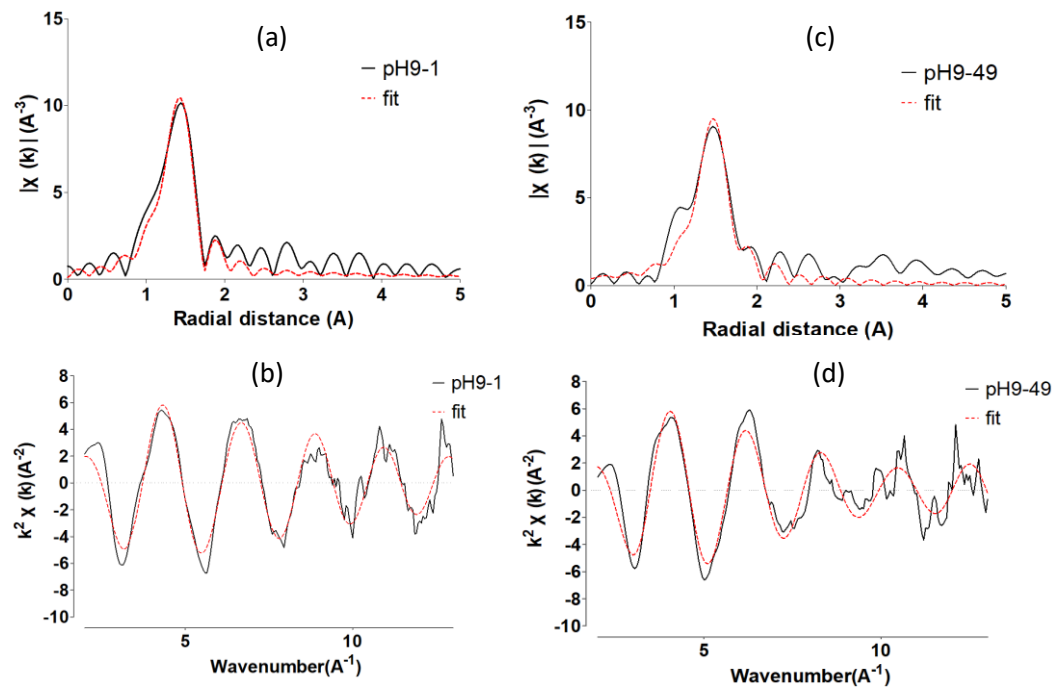
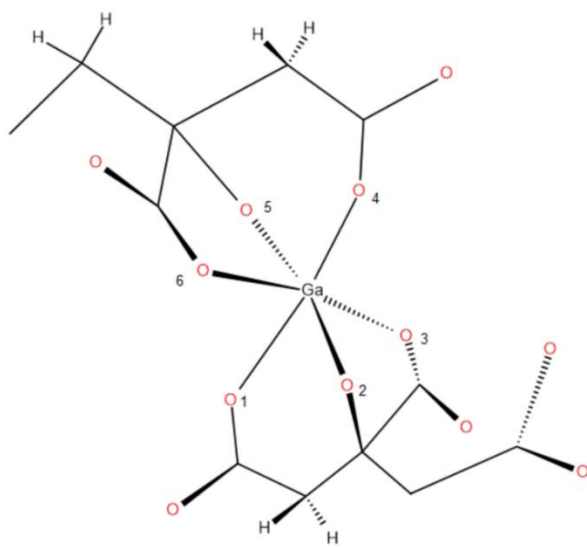


圖 6、溶液 pH 為 9，腐植酸-鎳錯合物鎳 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 49 天



Ga-O ₂	1.90 Å
Ga-O ₃	1.98 Å
Ga-O ₁	2.05 Å
Ga-O ₅	1.89 Å
Ga-O ₆	1.98 Å
Ga-O ₄	2.02 Å
O ₂ -C	1.42 Å
O ₅ -C	1.41 Å

圖 7、 $[\text{Ga}(\text{Cit})_2]^{3-}$ 陰離子(O'Brien et al. 1997)

表 3、不同 pH 值，腐植酸-鎘錯合物中的鎘 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample	Shell	E_0	$N * S_0^2$	$R+\Delta R(\text{Å})$	σ^2
pH4-1day	Ga-O ₁	8.41	3.20	1.92	0.00160
	Ga-O ₂	8.41	2.74	2.03	0.00168
pH4-49 day	Ga-O ₁	10.01	4.47	1.96	0.00211
	Ga-O ₂	10.01	0.92	2.11	0.00174
pH9-1 day	Ga-O ₁	9.59	4.77	1.84	0.00534
	Ga-O ₂	9.59	0.76	2.07	0.00300
pH9-49 day	Ga-O ₁	8.69	3.44	1.91	0.00261
	Ga-O ₂	8.69	2.26	2.06	0.00286

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor; R-factor = 0.0293, 0.0197, 0.0309 and 0.0276

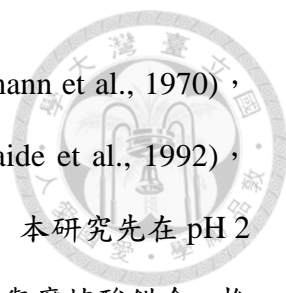


2. 鈾

圖 8 為腐植酸對鈾錯合的動力學實驗結果。可以觀察到 pH 4 的處理組的溶液中的鈾的濃度百分比在不同反應天數(1 至 80 天)的濃度百分比沒明顯變化。溶液中的鎂大約都維持在 $0.81 \pm 0.05\%$ ，顯示鈾金屬與腐植酸反應後，並沒有因為反應時間的增加而釋放至液相，並推測鈾與腐植酸形成的結構穩定。這部分推測與鎂的結果類似，主要受到腐植酸在 pH4 狀態下的不易溶膠狀型態影響，進而降低金屬在液相的比例。在 pH 7 和 pH 9 的處理組，液體相比比例分別為 4.15-5.51 % 和 4.33-5.21 %，隨著反應時間增加並沒有明顯的變化，這部分與鎂不同，推測鎂和鈾與腐植酸錯合的機制有差異。在純系統中，以 Visual minteq 模擬(圖 9)，鈾在 pH 3.2 以後以 $\text{In}(\text{OH})_{3(s)}$ 為主要物種。在添加腐植酸後，在 pH 4 的環境下，測得鈾在水相環境中，顯示腐植酸可能與鈾 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的物種反應。且有研究指出添加腐植酸的條件下，鈾在管柱實驗的移動性較鎂高，因此推測鈾可能與腐植酸形成可溶性的錯合物 (Ringering et al., 2019; Kouhail et al., 2020)。

腐植酸和鈾錯合反應結束後，將過濾收集到的固體進行 X 光吸收光譜分析，以觀察不同溶液 pH 值及反應時間對鈾與腐植酸配位環境的影響。圖 10 為在不同溶液 pH、反應時間條件下，腐植酸-鈾在不同反應時間的 X 光吸收光譜。從圖 10(d) 可以看到在 pH 4、pH 7 和 pH 9 的處理組，鈾的 X 光吸收光譜並沒有明顯差異，而在不同反應時間的吸收光譜圖譜結果也無明顯變化(圖 10(a)(b)(c))，顯示鈾在不同條件下是以接近的配位條件存在於系統中。

圖 11、12 為 pH 4 和 pH 9 不同反應時間的腐植酸-鈾錯合物鈾 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜，並將其擬合結果整理於表 4。可以從表中觀察在 pH4，鈾周圍主要為距離 2.15 \AA 的氧，且反應 80 天的處理組與反應 1 天的處理組之間沒有明顯的變化；在 pH 9，鈾圍的氧距離為 2.15 \AA ，且反應 80 天的處理組與反應 1 天的處理組之間一樣沒有明顯的變化，配位數差異亦不大。顯示腐植酸鈾錯合物的配位環境並沒有受到 pH 和反應時間而有所改變。而根據前人研究 $\text{In}(\text{OH})_3$ 形成的



八面體結構，銻與氧的距離為 2.15 Å 及 2.20 Å 或 2.22 Å (Lehmann et al., 1970)，有研究指出腐植酸可能與 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉澱物形成可溶性錯合物(Hiraide et al., 1992)，顯示本研究的銻並非單純形成 $\text{In}(\text{OH})_3$ 沉澱後再被腐植酸吸附。本研究先在 pH 2 的條件下讓銻與腐植酸反應，此 pH 值銻的主要物種為 In^{3+} ，並與腐植酸錯合。推測在 pH 上升後，銻逐漸轉變為 $\text{In}(\text{OH})_3$ ，但與腐植酸形成可溶性錯合物；pH 上升後，腐植酸溶解出較多可溶性有機碳，因此在高 pH 有較多溶液態的腐植酸銻錯合物，且銻無配位環境的改變。

同樣與腐植酸錯合，鎘(14%-42 %)和銻(0.8%-5.2 %)溶液態的比例卻有明顯差異，且時間對其配位環境的影響也不同，推測兩種金屬對於腐植酸的親和力或是反應機制的差異造成，而以下參考其他研究探討兩者之間的差異。根據先前研究指出銻與腐植酸錯合較穩定，使溶液中的可溶性有機碳較少(廖婉婷, 2019)，因而減少銻存在溶液中的比例。另一篇研究指出鐵(離子半徑 0.64 Å)可以產生比鋁(離子半徑 0.54 Å)更高電荷密度的絮聚物，更能有效移除有機質，而鐵離子半徑較鋁離子大 (Sillanpää et al., 2018)，鎘和銻離子半徑為 0.620 Å 和 0.800 Å，且同為 13 族，因此推測鎘和銻可能有類似現象，因而導致兩者在溶液態比例上的差異。

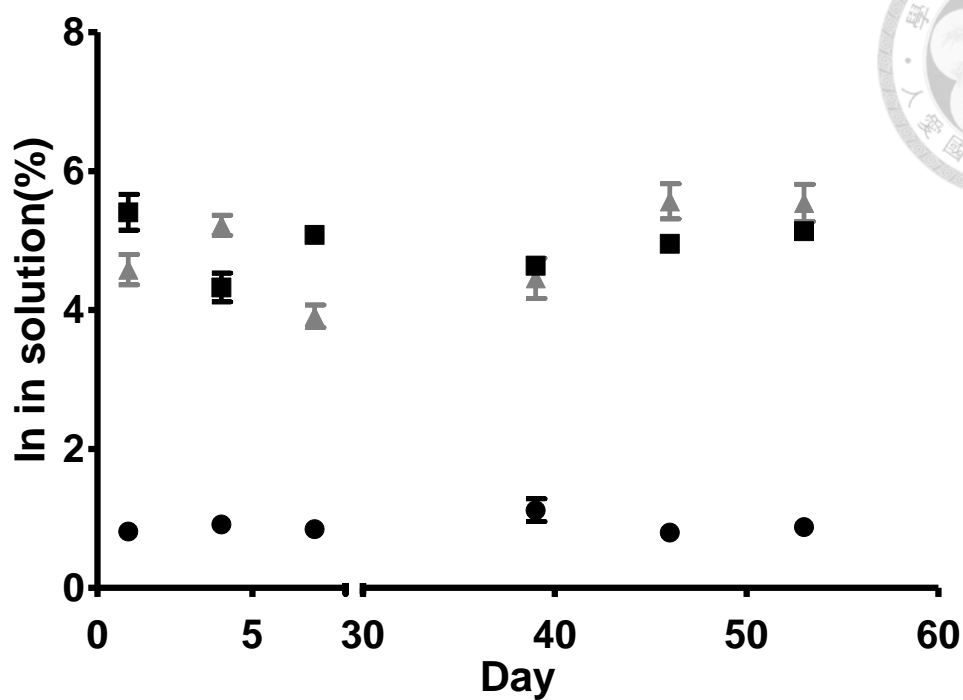
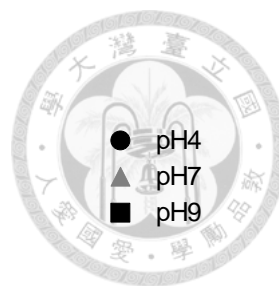


圖 8 錯誤! 找不到參照來源。、不同 pH 值，腐植酸-銦在不同反應時間的溶液態/總量比例

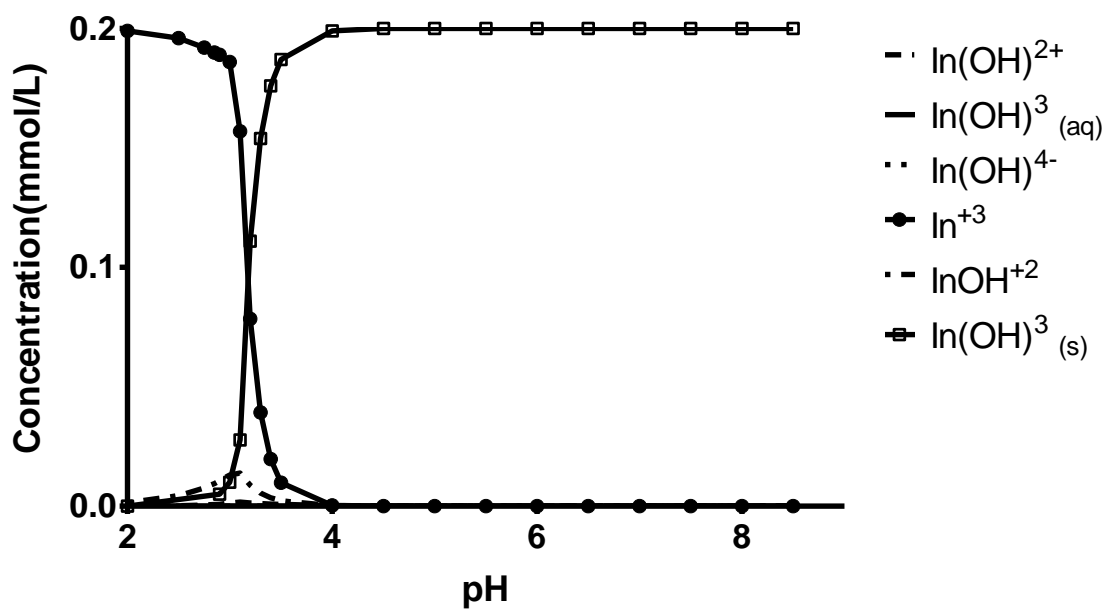


圖 9、以 Visual Minteq 模擬銦離子物種 (0.2mM Indium in 0.01 M $NaNO_3$)

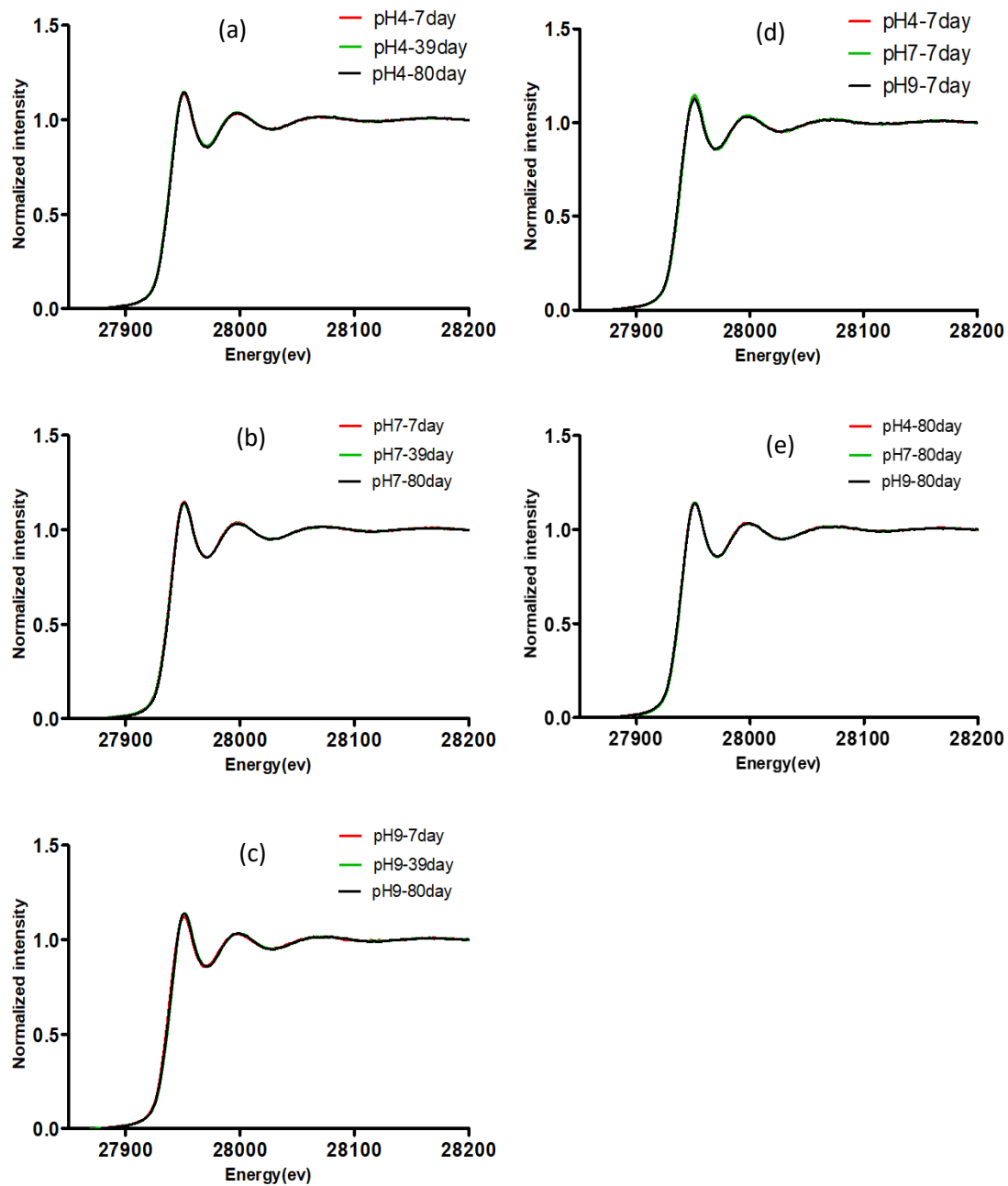


圖 10、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-銅錯合物在不同反應時間的銅 K 邊緣 X 光吸收光譜。(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 7 天、39 天和 80 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 7 天、39 天和 80 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 7 天、39 天和 80 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 7 天 (e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 80 天。

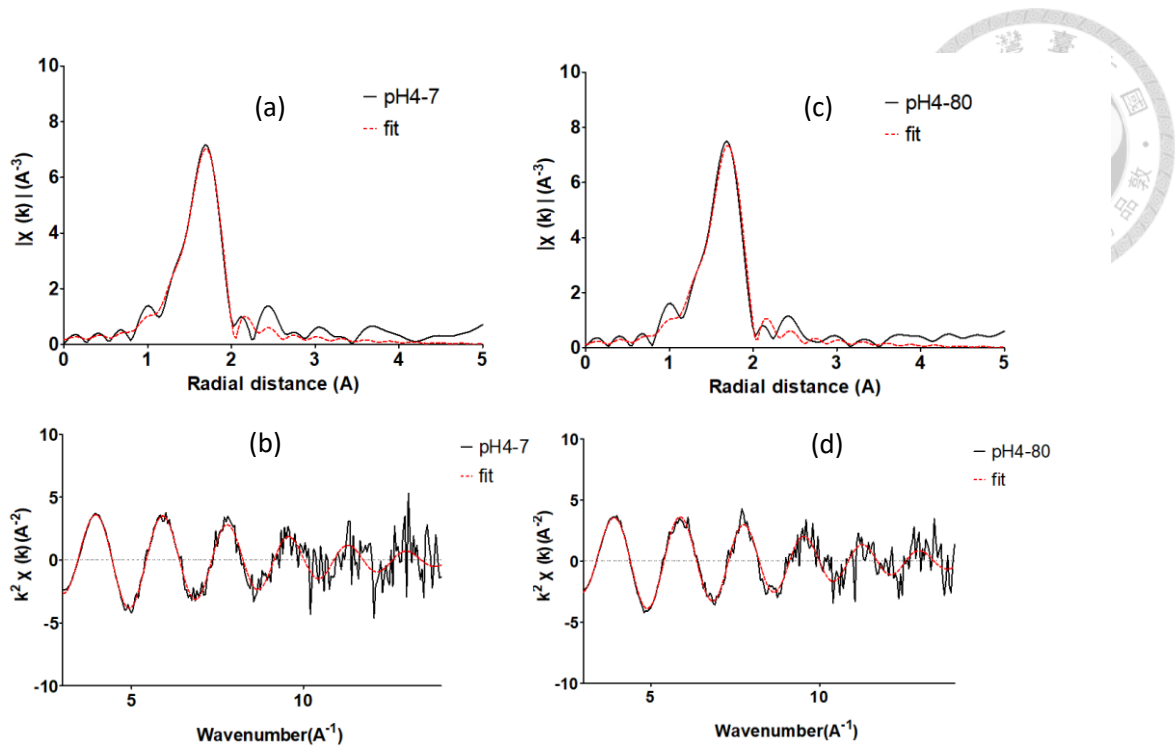


圖 11、溶液 pH 為 4，腐植酸銅錯合物銅 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 80 天。

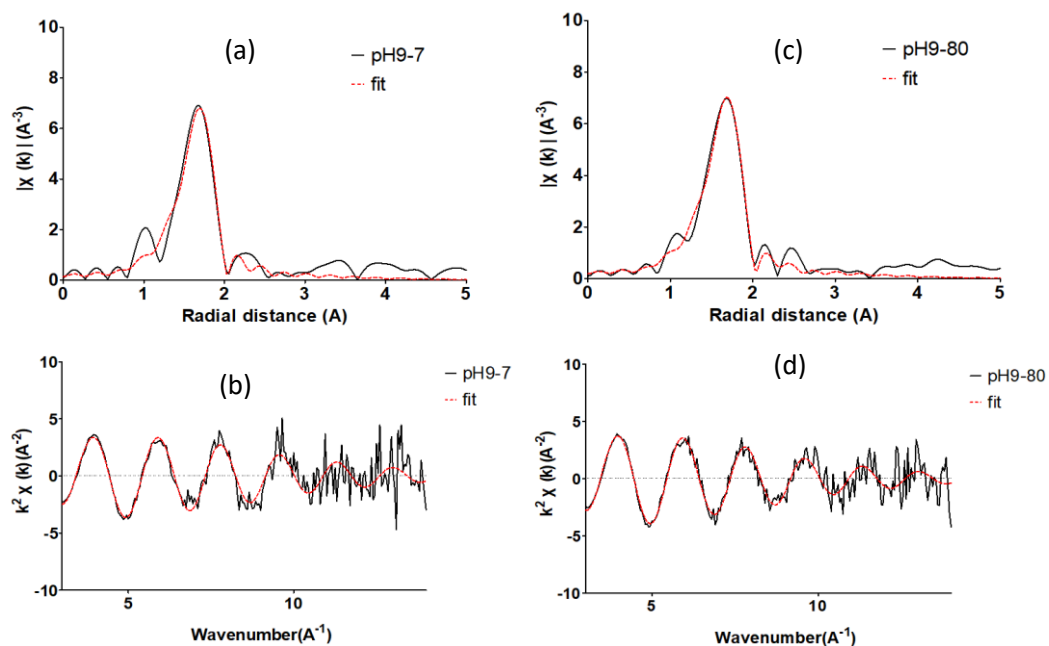


圖 12、溶液 pH 為 9，腐植酸銅錯合物銅 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 80 天。

表 4、在不同 pH 值，腐植酸-錫錯合物中的錫 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample	Shell	E_0	$N * S_0^2$	R+ ΔR	σ^2
pH4-7day	In-O	9.67	5.60	2.15	0.00644
pH4-80day	In-O	8.49	5.63	2.16	0.00613
pH9-7day	In-O	9.06	5.25	2.15	0.00630
pH9-80day	In-O	9.60	5.87	2.15	0.00712

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor; R-factor = 0.0111, 0.0066, 0.0141 and 0.0121



第二節 添加水鐵礦後腐植酸對鎂和鈾的錯合作用


1. 鎂

此節實驗處理是將腐植酸與鎂錯合後，再添加與腐植酸重量比 1:1 合成好的水鐵礦，觀察添加水鐵礦是否會影響腐植酸與鎂的錯合，並跟第一節無添加水鐵礦的鎂與腐植酸處理組的結果進行比較。該處理組在進行過濾收集固體的過程，可以觀察到 pH 4、pH 7 及 pH 9 所收集的固體有明顯顆粒狀，推測為水鐵礦的顆粒。在分析過程中光束打到樣品的位置會隨著能量調整而有些微的移動，而由於固體造成樣品不均勻及不平整，可能影響 X 光吸收光譜的圖譜品質。

圖 13 為不同溶液 pH 值、反應時間下腐植酸與鎂金屬錯合後，添加水鐵礦後經過反應的 X 光吸收光譜。從圖 13 可以看到在不同 pH 環境下(pH 4、7、9)，鎂的 X 光吸收光譜都有些微差異，且隨著反應時間都有變化。在反應 1 天，pH 4 的處理組的結果明顯與 pH 7 和 pH 9 的差異較大；在反應 18 天，pH 7 和 pH 9 處理組兩者結果有逐漸相似。而從圖 13(f)可以看到無添加水鐵礦對腐植酸鎂兩者 X 光吸收光譜的差異，white line 的高度及 XANES 的波動都有變化。

圖 14 和圖 15 為 pH 4 和 pH 9 不同反應時間的添加水鐵礦的腐植酸-鎂錯合物鎂 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜，並將其擬合結果整理於表 5。無添加水鐵礦的 pH 4 的處理組(反應 1 天和 49 天)，鎂周圍氧距離為 1.92 Å、1.96 Å 及 2.03 Å、2.11 Å。EXAFS 結果可以看到在添加水鐵礦後反應 1 天和 18 天的結果，鎂周圍氧距離主要為 1.83 Å、1.93 Å 以及 1.88 Å、2.09 Å，且有觀察到鎂與鐵的距離為 2.42 Å 和 2.46 Å，顯示添加水鐵礦會影響腐植酸與鎂形成的配位環境。

文獻中水鐵礦鐵與鐵距離約為 3-3.4 Å(Maillot et al., 2011)，而本實驗鎂與鐵的距離為 2.42-2.46 Å，因此推測中鎂沒有置換進水鐵礦。有研究指出腐植酸的存在會抑制水鐵礦的轉變，其因為腐植酸會錯合在水鐵礦表面阻礙表面鐵元素的交換(ThomasArrigo et al., 2017)。



實驗預期水鐵礦可能會吸附腐植酸與鎂的錯合物，因為水鐵礦具有高表面積及活性，且水鐵礦的 PZC 為 8.1 ± 0.2 (Hiemstra and Van Riemsdijk, 2009)，在高 pH 仍可以錯合或吸附腐植酸鎂錯合物，而此現象可能為添加水鐵礦造成溶液中鎂比例變少的主要原因 (圖 16)。尤其在高 pH，腐植酸絮聚性(coagulation)及穩定性最弱 (Sun et al., 2011)，更容易被水鐵礦錯合或吸附。在 pH 7 條件下，添加水鐵礦後溶液中鎂比例從 27-37 % 下降至 17-20 %；pH 9 添加水鐵礦後溶液中鎂比例從 31-46 % 下降至 18-29 %，顯示水鐵礦會降低環境中的存在於液相的腐植酸鎂錯合物。

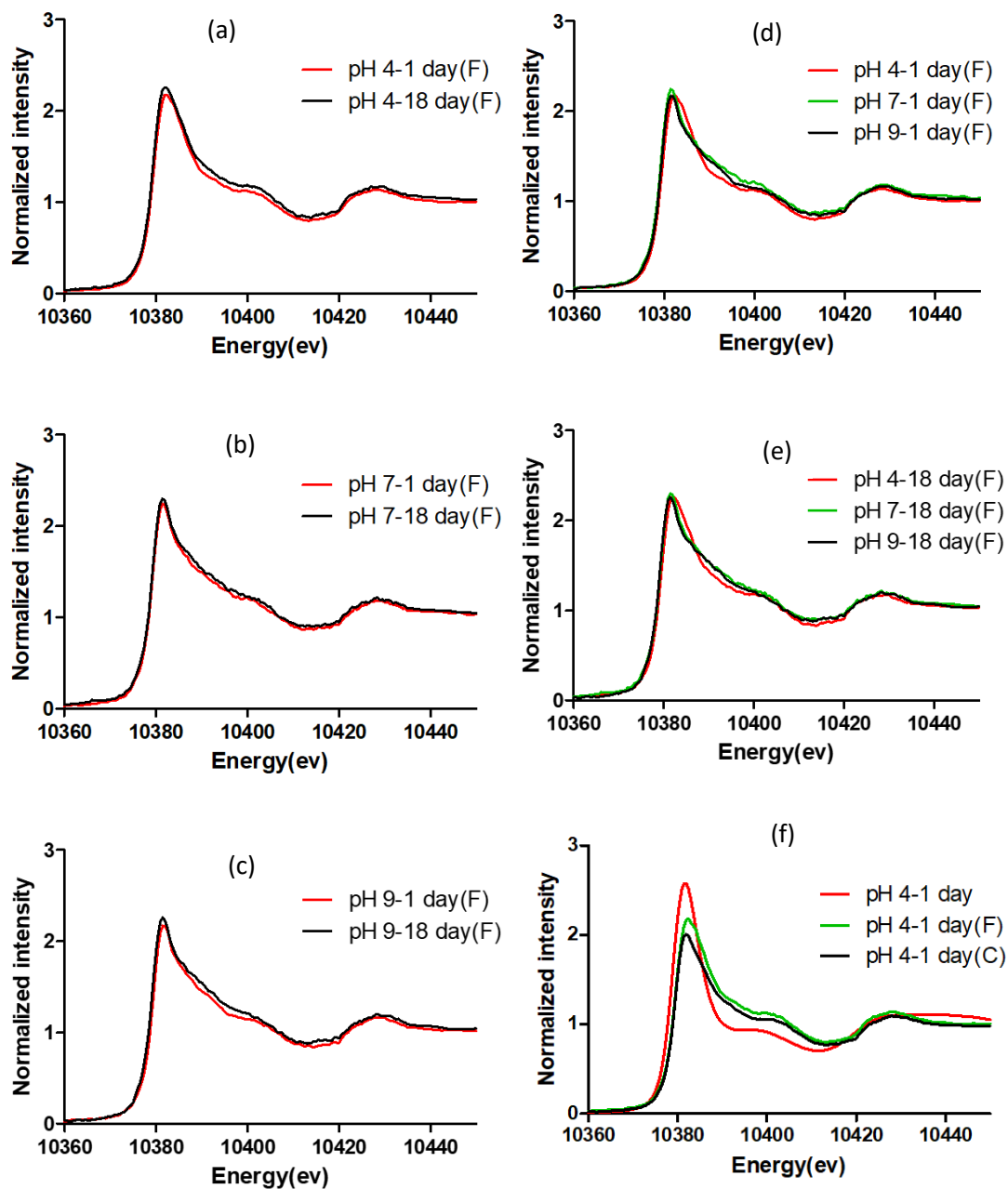


圖 13、在不同溶液 pH 條件下，添加水鐵礦的腐植酸-鎘錯合物在不同反應時間的鎘 K 邊緣 X 光吸收光譜。(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 18 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天和 18 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天和 18 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 1 天；(e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 18 天；(f) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天，pH4-1day(C) 為共沉澱處理組

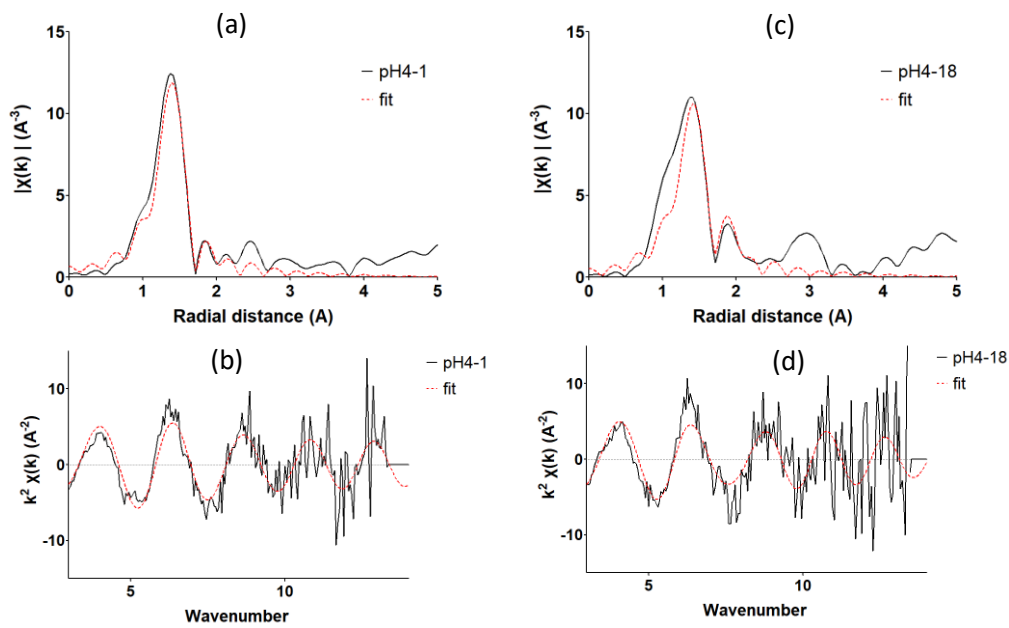


圖 14、溶液 pH 為 4，添加水鐵礦的腐植酸-鎳錯合物鎳 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 18 天。

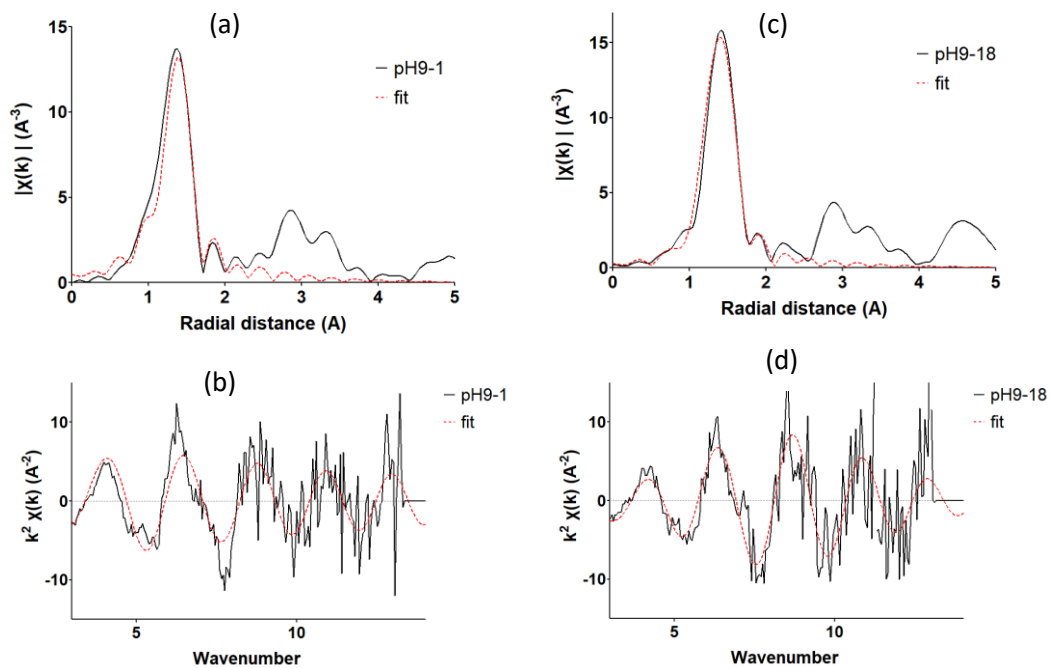


圖 15、溶液 pH 為 9，添加水鐵礦的腐植酸-鎳錯合物鎳 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 18 天。

表 5、在不同 pH 值，添加水鐵礦的腐植酸-鎂 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample	Shell	E_0	$N * S_0^2$	$R+\Delta R$	σ^2
pH4-1 day	Ga-O ₁	-3.77	2.47	1.83	0.00111
	Ga-O ₂	-3.77	3.08	1.93	0.00792
	Ga-Fe	-3.77	0.99	2.42	0.00175
pH4-18 day	Ga-O ₁	4.27	4.61	1.88	0.00485
	Ga-O ₂	4.27	1.38	2.09	0.00170
	Ga-Fe	4.27	0.84	2.46	0.00121
pH9-1 day	Ga-O ₁	-5.17	5.32	1.82	0.00240
	Ga-O ₂	-5.17	0.81	1.97	0.00300
	Ga-Fe	-5.17	1.21	2.43	0.00212
pH9-18 day	Ga-O ₁	-0.70	2.16	1.85	0.00530
	Ga-O ₂	-0.70	4.28	1.95	0.00347
	Ga-Fe	-0.70	0.62	2.44	0.00178

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor;
R-factor = 0.0168, 0.0234, 0.0117 and 0.0127

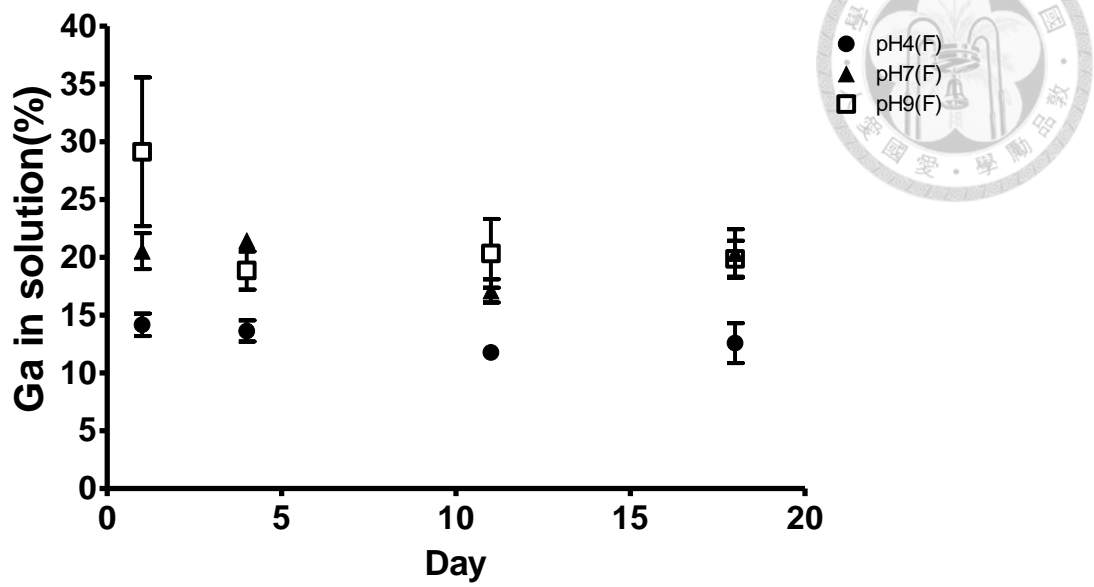


圖 16、不同 pH 值，添加水鐵礦的腐植酸-鎘錯合物在不同反應時間的溶液態/總量比例。




2. 鈾

從圖 17 觀察添加水鐵礦的腐植酸鈾錯合物的 X 光吸收光譜，可以看到在 pH 4、pH 7、pH 9 分別反應 1 天和 42 天，圖並譜沒有明顯的差異。在不同 pH 也無明顯變化，顯示腐植酸-鈾在添加水鐵礦後，仍維持穩定的配位環境。圖 18 和圖 19 為 pH 4 和 pH 9 在不同反應時間，添加水鐵礦的腐植酸-鈾錯合物鈾 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜，並將其擬合結果整理於表 6。在表 6 EXAFS 數據處理的結果，pH4 的處理組，鈾的周圍的氧距離皆為 2.15 Å，與無添加水鐵礦的處理一樣。但可以發現添加水鐵礦 pH9 的處理組有兩種不同氧的配位，其中一種氧距離為 2.14 Å，而在反應 42 天的處理組，鍵長變成 2.08 Å 及 2.18 Å，推測為使用 Artemis 分析數據時人為造成的影響。

圖 20 為不同 pH 值，添加水鐵礦，溶液中鈾的比例，可以觀察到鈾的比例並沒有隨著時間有變化，但以 pH 4 比例最高；其次 pH 7；最低為 pH 9。將添加水鐵礦的處理組與無添加水鐵礦的鈾與腐植酸處理組的結果進行比較。發現在添加水鐵礦後，pH 4 處理組溶液中的鈾增加，從 0.81 % 增加到 12 %；pH 7 處理組溶液中的鈾無明顯改變；pH 9 處理組溶液中的鈾稍微減少，從 4-5 % 減少至 3 %。水鐵礦的 PZC 為 8.1 ± 0.2 (Hiemstra and Van Riemsdijk, 2009)，在 pH 4 條件下，預期腐植酸鈾錯合物可能受到帶正電荷的水鐵礦吸附或錯合而降低溶液中鈾的比例，但反而增加。以下為兩種可能性假設，這兩種假設皆與腐植酸的性質有關。腐植酸表面官能基種類會決定表面電荷分布，並可能影響錯合反應和電荷中和，而腐植酸的濃度會通過靜電力、凡德瓦力、空間排斥，配體交換和氫鍵相互作用，影響溶液中膠體的傳輸或沉澱。

前人研究指出鋁離子自身形成正電荷的氫氧化物，進而錯合有機質，且在酸性 pH 條件下，電荷中和產生的絮聚物比在鹼性 pH 下通過物理和沉澱錯合產生的絮聚物更緊密。因為在酸性 pH 下具有較高的正電荷，減弱了絮聚物之間的排斥力。而在鹼性 pH 值下絮聚會形成較多分支的絮聚物，導致絮聚較鬆散 (Sun et al., 2011,



Sillanpää et al., 2018)。推測銻發生相同機制，在 pH4 的環境下，銻以 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的物種型態絮聚腐植酸，也因此銻周圍的配位環境變化不大。而在添加水鐵礦後，水鐵礦可能會與其競爭腐植酸，破壞原本腐植酸與 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的絮聚物，因而導致溶液態銻的量增加，且在 EXAFS 數據結果沒有觀察到銻周圍有鐵的結果，驗證上述競爭腐植酸的假設。

而有研究指出，當腐植酸被水鐵礦吸附及絮聚，會抑制水鐵礦及腐植酸的移動性，但吸附過多的腐植酸會提高水鐵礦的移動性，這主要因為吸附的腐植酸分子增強了腐植酸和水鐵礦腐植酸錯合物的電荷和空間穩定性(electrostatic and steric stabilization)(Liao et al., 2017)，因此穩定溶液膠體，而可能增加溶液態銻的量。而 pH7 和 pH9 條件下，腐植酸帶負電而分散的膠體，受到水鐵礦的影響較 pH4 小，因此溶液中銻比例無明顯變化。亦可能兩種假設同時發生，使溶液中的銻大幅提升。

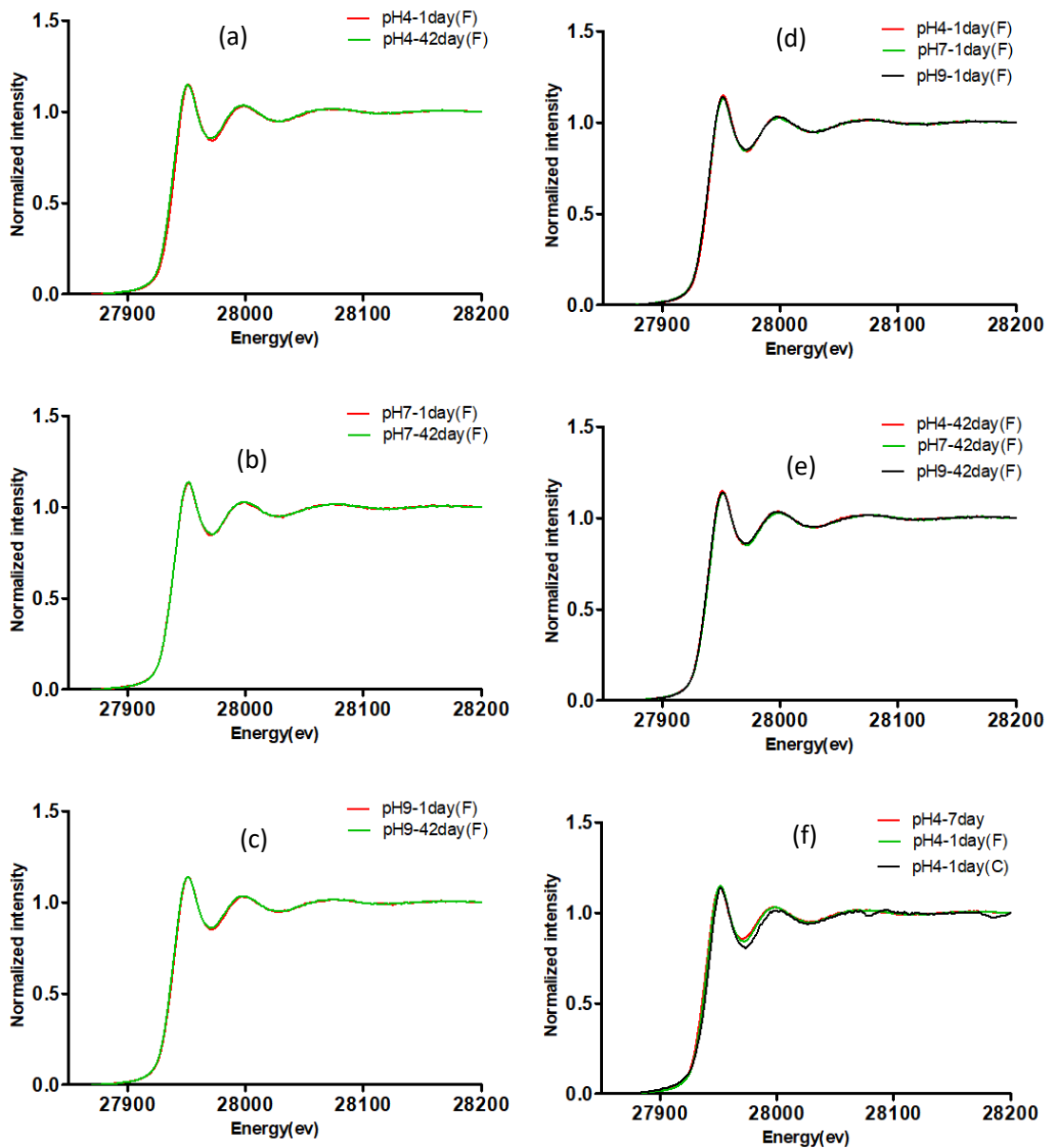


圖 17、在不同溶液 pH 條件下，添加水鐵礦的腐植酸-鈦錯合物在不同反應時間的鈦 K 邊緣 X 光吸收光譜。(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 42 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天和 42 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天和 42 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 1 天 (e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 42 天；(f) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天或 7 天，pH4-1day(C) 為共沉澱處理。

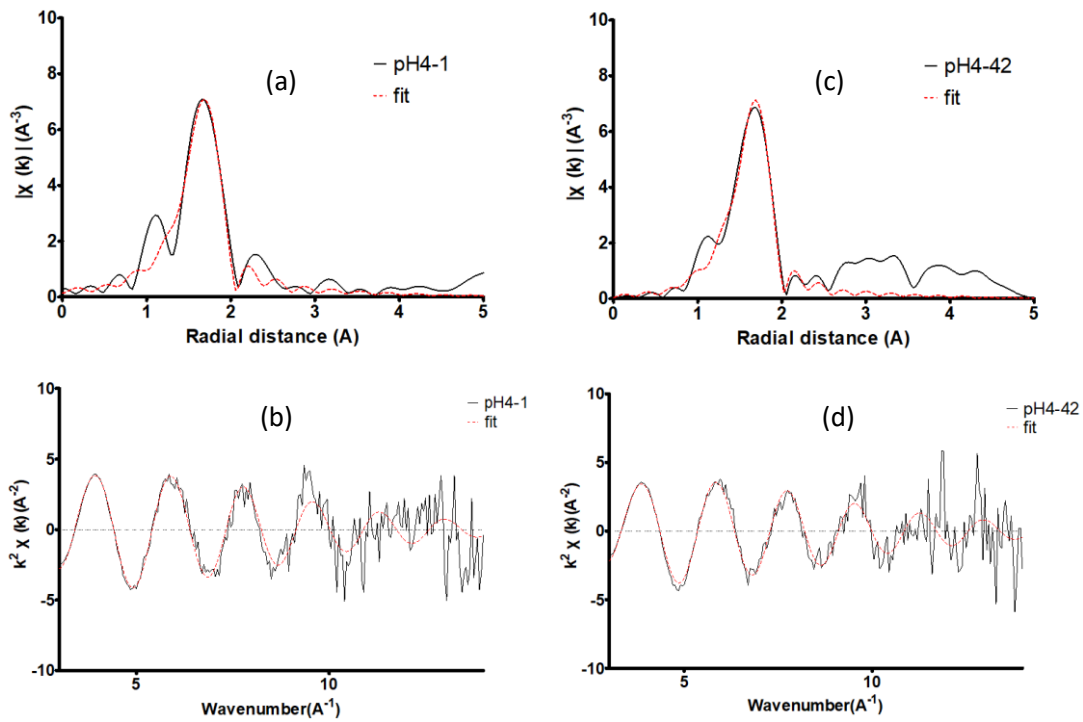


圖 18、溶液 pH 為 4，添加水鐵礦的腐植酸銅錯合物銅 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 42 天。

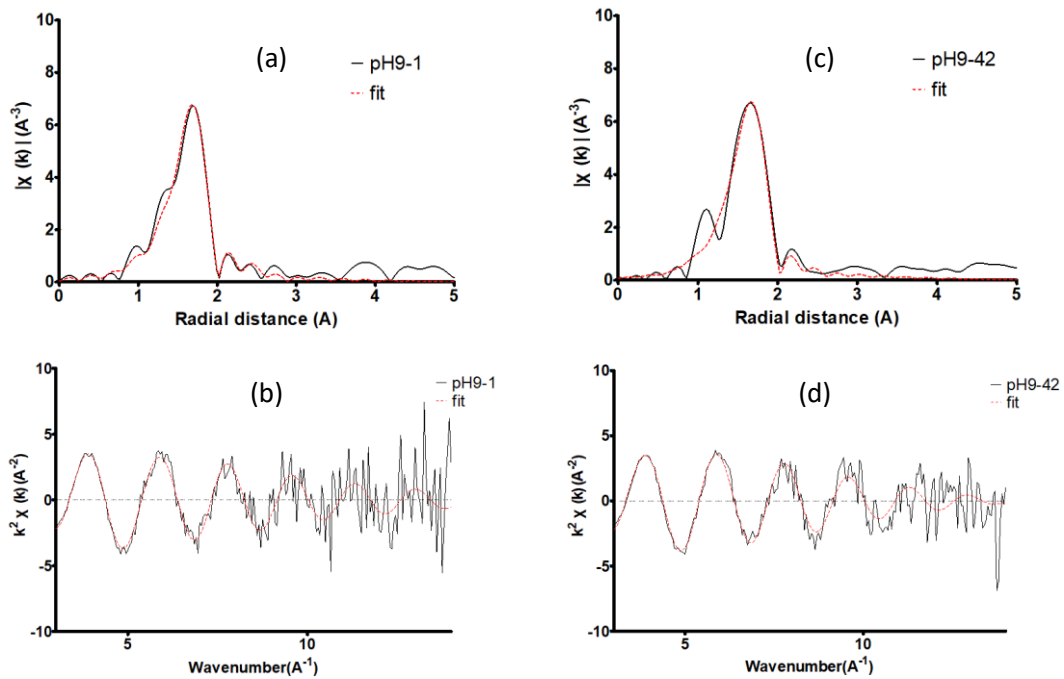


圖 19、溶液 pH 為 9，添加水鐵礦的腐植酸銅錯合物銅 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 42 天。

表 6、在不同 pH 值，添加水鐵礦的腐植酸-銻 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample	Shell	E_0	$N * S_0^2$	$R+\Delta R$	σ^2
pH4-1day	In-O	8.49	6.18	2.15	0.00680
pH4-42 day	In-O	6.63	5.67	2.15	0.00624
pH9-42 day	In-O ₁	5.99	5.78	2.14	0.00616
	In-O ₁	5.97	2.38	2.08	0.00300
	In-O ₂	5.97	3.24	2.18	0.00300

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor; R-factor = 0.0267, 0.011, 0.0256 and 0.0235

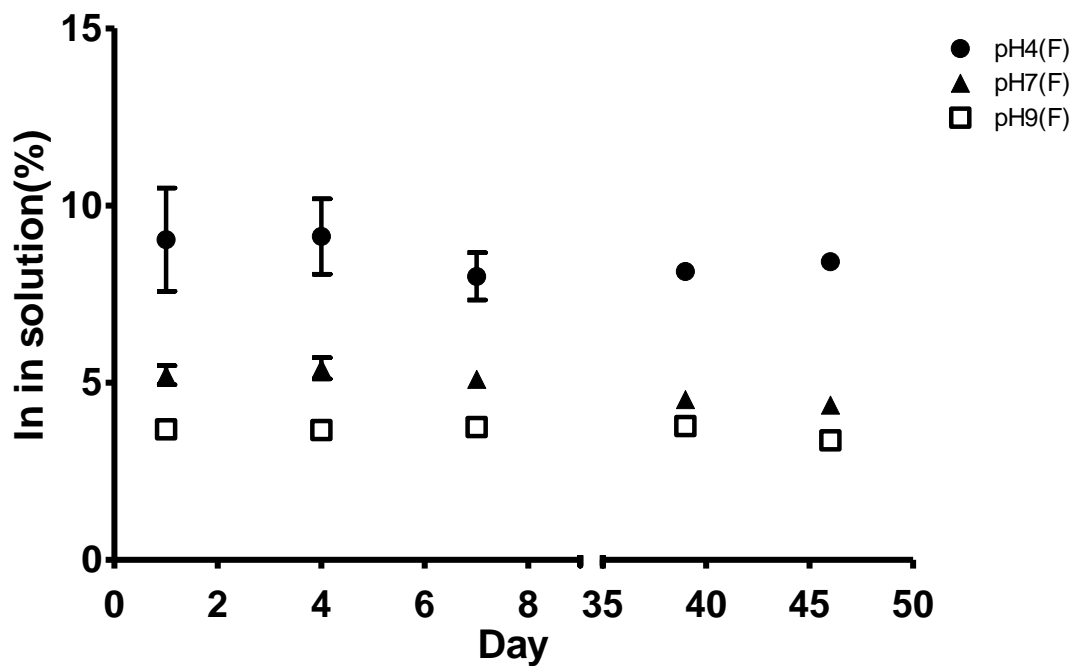


圖 20、不同 pH 值，添加水鐵礦的腐植酸-銻在不同反應時間的溶液態/總量比例。



第三節 腐植酸與水鐵礦共沉澱後與鎘和鈹的錯合反應

1. 鎘

在此節會將與鐵共沉澱的腐植酸的處理組與有添加和無添加水鐵礦處理組一起比較。腐植酸與水鐵礦共沉澱的實驗步驟會將兩者均勻混合後，使用氫氧化鈉迅速調整 pH 至 9。腐植酸與水鐵礦共沉澱後，推測在鐵離子在共沉澱的過程會先與腐植酸形成錯合，而在先前討論到鐵、鋁離子都會作為絮聚劑用於處理環境中的有機質，且在高 pH 絮聚會產生較多分支，較為鬆散的絮聚物(Sun et al., 2011; Sillanpää et al., 2018)，在腐植酸與水鐵共沉澱的處理組為相同現象，而此絮聚現象推測會影響鎘與腐植酸的作用。

圖 21 為在相同溶液 pH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合在不同反應時間鎘的溶液態/總量比例，以觀察添加水鐵礦對腐植酸鎘在溶液的影響。從圖 24 可以看到添加水鐵礦(包含共沉澱)，溶液中鎘的比例皆有下降，在 pH 9 單純腐植酸不同反應時間比例約 30-50 %，在單純添加水鐵礦使在溶液態的鎘 19-30 %，共沉澱的處理組則約剩 1-2 %，顯示水鐵礦的添加對腐植酸鎘錯合物有明顯的影響，推測為水鐵礦的高表面積錯合腐植酸鎘錯合物。

而從圖 22 可以看到腐植酸-水鐵礦共沉澱的鎘 X 光吸收光譜在不同 pH 值在反應 1 天變化不大，而在增加反應時間則有些微差異。圖 23 為在相同 pH 及反應時間，以不同腐植酸-水鐵礦的組合處理作圖，來比較不同水鐵礦的添加及不同型態添加的水鐵礦對腐植酸-鎘配位環境的影響。從圖 23 觀察到，pH 4 的處理在添加水鐵礦後(包含共沉澱組)，white line 的高度降低及位置改變，顯示添加水鐵礦影響鎘的配位環境及價態，而 pH 7 和 pH 9 有類似的現象，推測兩者之間為漸進的變化。在直接添加水鐵礦的處理組經過長時間反應後，其 white line 會與單純添加腐植酸的結果接近，推測添加固體的水鐵礦會影響腐植酸與鎘的配位，但會隨著反應時間拉長而減少影響，原因推測為水鐵礦在高 pH 值較不穩定，在實驗結果亦發現在高 pH 溶液測得較多的鐵。




圖 24 和圖 25 為 pH 4 和 pH 9 不同反應時間的腐植酸水鐵礦共沉澱的鎵 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜，並將其擬合結果整理於表 7。在表 7 EXAFS 結果可以看到與鐵共沉澱腐植酸的 pH 4 反應 1 天的處理組，鎵周圍主要氧的鍵長為 1.85 和 2.03 Å，鎵-鐵距離為 2.44 Å 的配位數為 0.38；而 pH4 反應 18 天的處理組周圍主要氧的鍵長為 1.84 Å 和 2.02 Å，鎵-鐵的配位數為 0.91(Ga-Fe₁+Ga-Fe₂)。而在 pH9 處理組結果可以看到，氧鍵長為 1.85 Å 和 2.05 Å，而鎵周圍鐵配位數為 0.1，較 pH4 處理組少。

觀察並比較所有處理組鎵與氧的鍵長，發現共沉澱處理組的鎵與氧的鍵長與添加水鐵礦的處理組結果接近，而無添加水鐵礦的處理組則有些差異。在與單純添加水鐵礦相比，在共沉澱兩種 pH 的處理組鎵周圍的鐵都比較多，主要原因為上述絮聚現象造成，鐵與腐植酸形成鬆散絮聚物，而水鐵礦形成也較均質地分布在腐植酸上，而增加鎵周圍鐵的配位數。

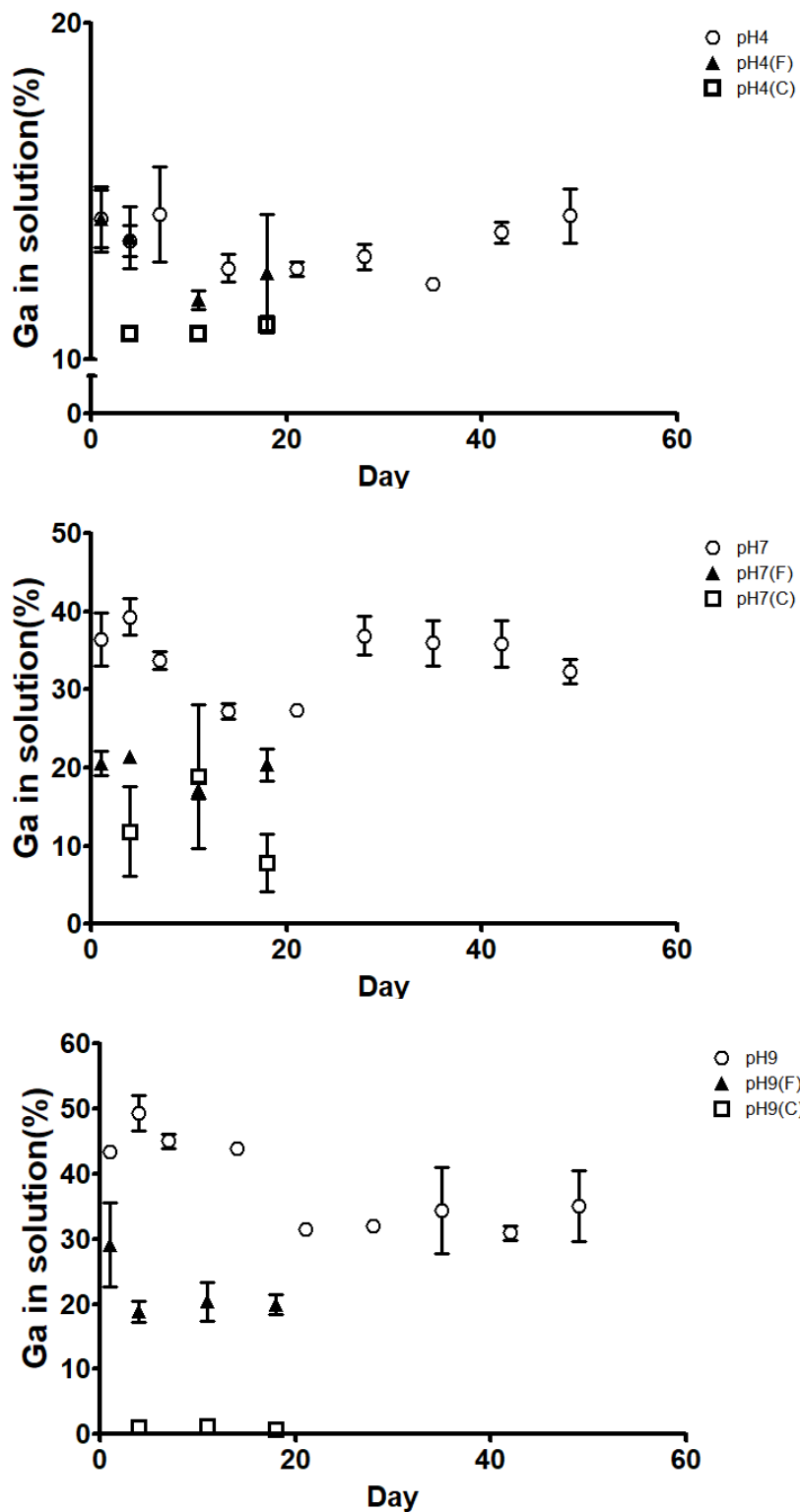


圖 21、在相同溶液 pH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合，鎘的溶液態/總量比例

(F)為添加水鐵礦組(C)為水鐵礦共沉澱組。

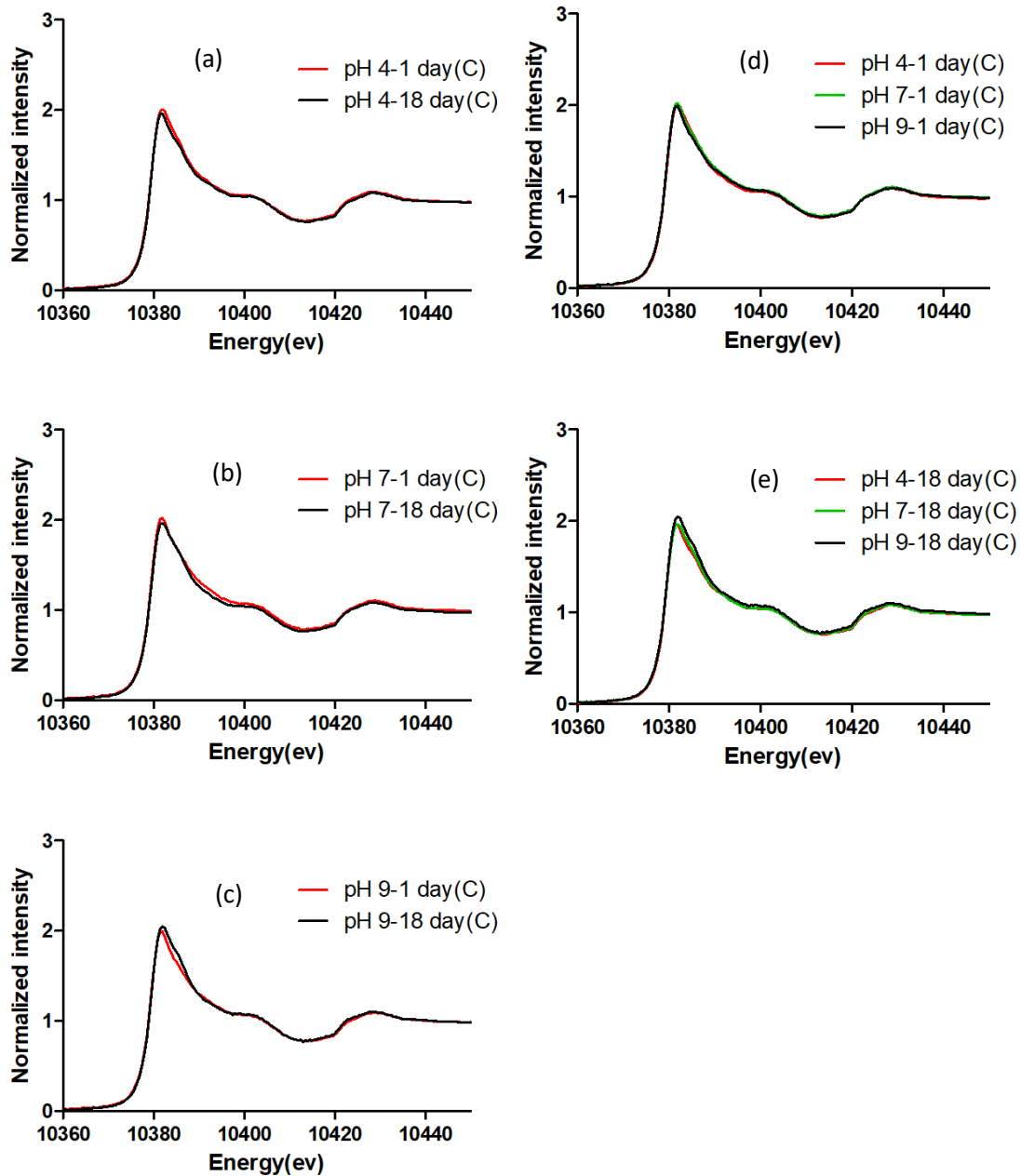


圖 22、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-水鐵礦共沉澱-鎘 K 邊緣 X 光吸收光譜。

(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 49 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1、28 和 49 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1、28 和 49 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 1 天 (e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 49 天

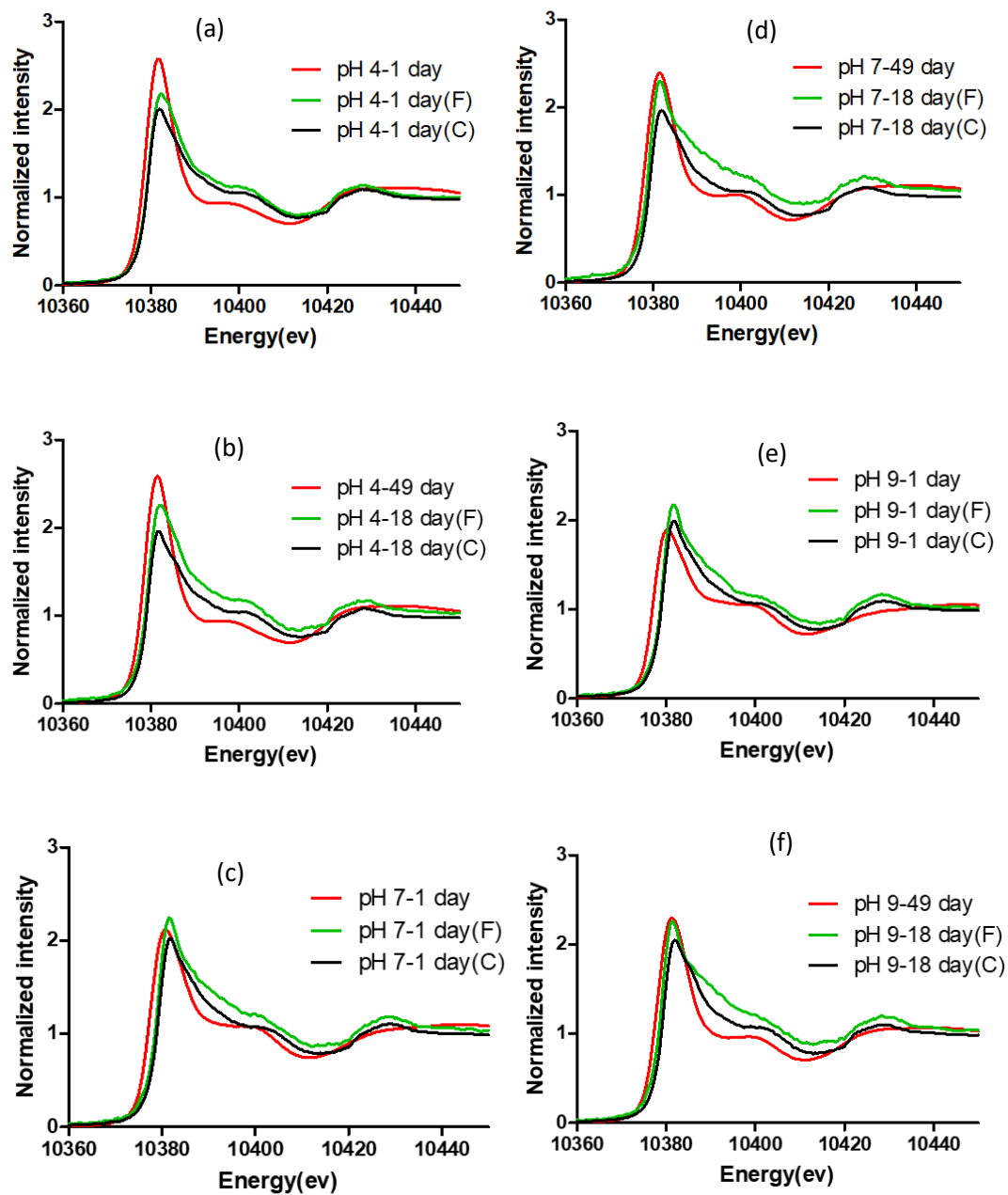


圖 23、在相同溶液 pH 及反應時間，不同腐植酸與水鐵礦組合的鎘 X 光吸收光譜。(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天；(b) 溶液 pH 為 4，反應時間為 18 天和 49 天；(c) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天；(d) 溶液 pH 為 7，反應時間為 18 天和 49 天 (e) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天；(f) 溶液 pH 為 9，反應時間為 18 天和 49 天，(F) 為添加水鐵礦；(C) 為共沉澱處理

表 7、在不同 pH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱的鎘 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample		E_0	$N * S_0^2$	$R+\Delta R$	σ^2
pH4-1day	Ga-O ₁	2.17	3.82	1.85	0.00204
	Ga-O ₂	2.17	1.24	2.03	0.00167
	Ga-Fe	2.17	0.38	2.44	0.01207
pH4-18 day	Ga-O ₁	0.91	3.61	1.84	0.00193
	Ga-O ₂	0.91	0.91	2.02	0.00107
	Ga-Fe ₁	0.91	0.42	2.32	0.00280
	Ga-Fe ₂	0.91	0.49	2.51	0.00153
pH9-1 day	Ga-O ₁	2.54	3.92	1.85	0.00245
	Ga-O ₂	2.54	0.89	2.05	0.00370
	Ga-Fe ₁	2.54	0.10	2.34	0.00107
pH9-18 day	Ga-O ₁	3.49	3.78	1.87	0.00267
	Ga-O ₂	3.49	1.31	2.07	0.00348
	Ga-Fe ₁	3.49	0.10	2.40	0.00324

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor; R-factor = 0.0191, 0.0158, 0.0172 and 0.0075

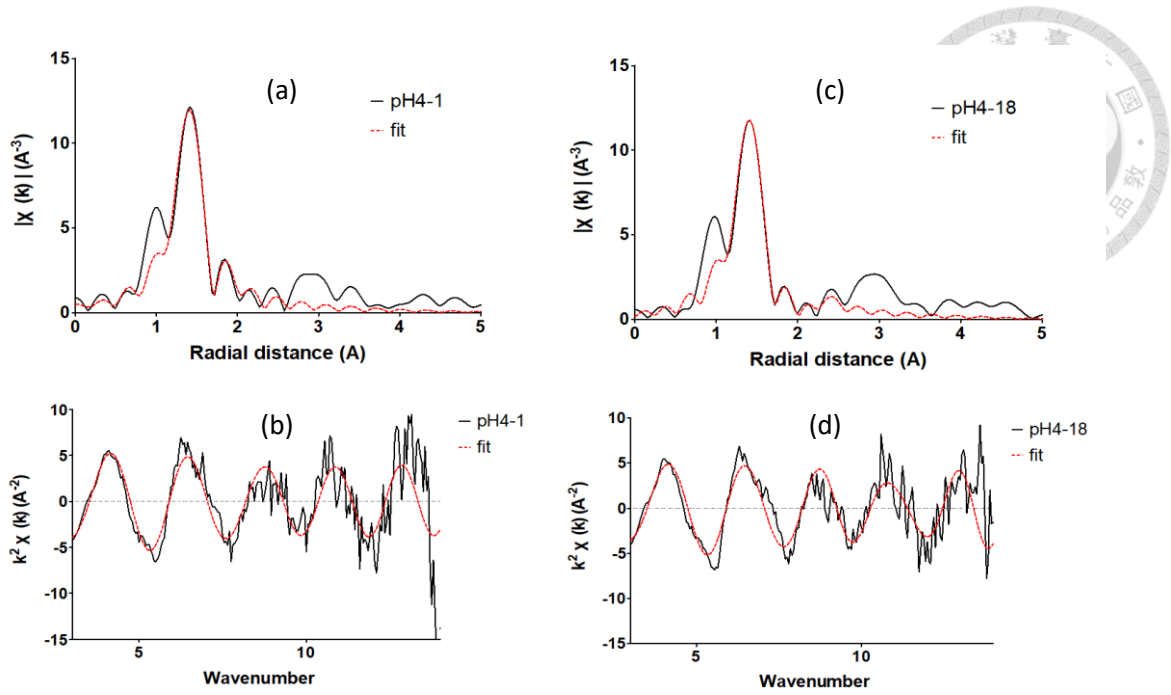


圖 24、溶液 pH 為 4，腐植酸與水鐵礦共沉澱-鎘 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 18 天。

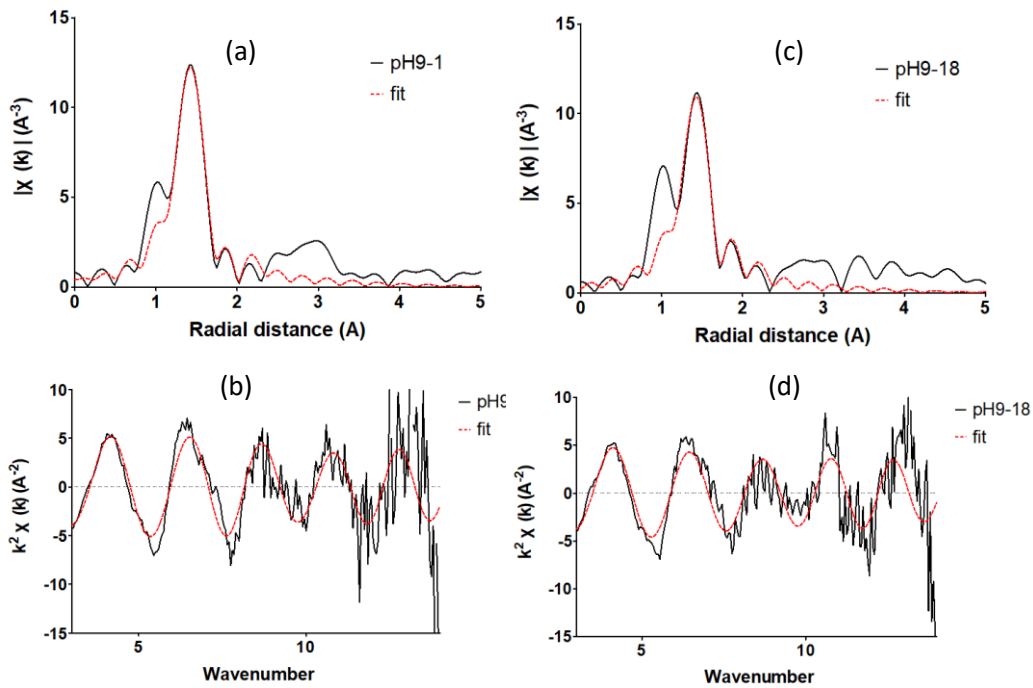


圖 25、溶液 pH 為 9，腐植酸與水鐵礦共沉澱-鎘 K-edge EXAFS R space 和 k space 擬合圖譜。(a)(b)反應時間為 1 天；(c)(d)反應時間為 18 天。



2. 鈾

圖 26 為不同 pH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱溶液中鈾的比例，可以看到在高 pH 值時，溶液中鈾的比例增加。圖 27 在相同溶液 pH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合在不同反應時間鈾的溶液態/總量比例，以觀察添加水鐵礦對腐植酸鈾在溶液的影響。從圖 27 可以看到添加水鐵礦和共沉澱的處理組，溶液中鈾的比例都有提高。在 pH4 單純腐植酸的處理組不同反應時間鈾在溶液中的比例約維持 0.8%，在添加水鐵礦的比例約 12%，共沉澱的處理組則約剩 5-6%；pH7 和 pH9 的處理組都是以共沉澱的處理組溶液中鈾比例最高，為 6-10% 和 10-16%，另外兩個處理組比例維持在 5%，顯示水鐵礦的添加對腐植酸鈾錯合物有明顯的影響，且與鎂的結果不一樣，鎂在添加水鐵礦及共沉澱後溶液中鎂比例皆降低。這顯示腐植酸與鎂和鈾的錯合反應可能有所差異，導致後續實驗添加水鐵礦及共沉澱處理結果上的差異。而有研究指出腐植酸可能會在水鐵礦的條件下會增加膠體形成(小於 0.45 μm 大小)，進而影響金屬在溶液中的比例(Liao et al., 2017)，推測共沉澱的處理組鈾溶液比例增加的原因與此一樣，但實際與鐵共沉澱的腐植酸造成鈾溶液中的比例的現象需要更多研究。

圖 28 為在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-水鐵礦共沉澱-鈾添加水鐵礦後，在不同反應時間的 X 光吸收光譜。在反應時間 1 天，pH4、pH7 和 pH9 的處理組有些微差異(圖 28(d))，而 pH4 樣品受損，導致圖譜品質受到影響；但在反應 42 天，pH4、pH7 和 pH9 的處理組結果可以看到三者幾乎一樣(圖 28(e))，顯示在共沉澱的處理組在反應過程配物環境逐漸接近。圖 29 比較有無添加水鐵礦以及不同形式的水鐵礦的鎂 X 吸收光譜。可以觀察到彼此之間樣品差異不大。

在表 8 EXAFS 的數據可以看到鈾周圍的氧為 2.14 \AA ，與無添加水鐵礦和添加水鐵礦的處理結果接近，推測添加水鐵礦沒有影響到鈾的配位環境。顯示在三種處理組中，鈾可能皆以 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的物種與腐植酸反應。

表 8、在不同 pH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱的銅 K-edge EXAFS 擬合結果

Sample	Shell	E_0	$N * S_0^2$	$R+\Delta R$	σ^2
pH4-1day	In-O	1.68	5.85	2.12	0.00933
pH4-42day	In-O	8.54	5.99	2.15	0.00581
pH9-1day	In-O	6.37	5.50	2.14	0.00695
pH9-42day	In-O	5.02	5.45	2.14	0.00612

^a E_0 = the edge shift; CN= the coordination number; R = the bond length; σ^2 = the Debye-Waller factor; R-factor = 0.0164, 0.0259, 0.0285 and 0.012

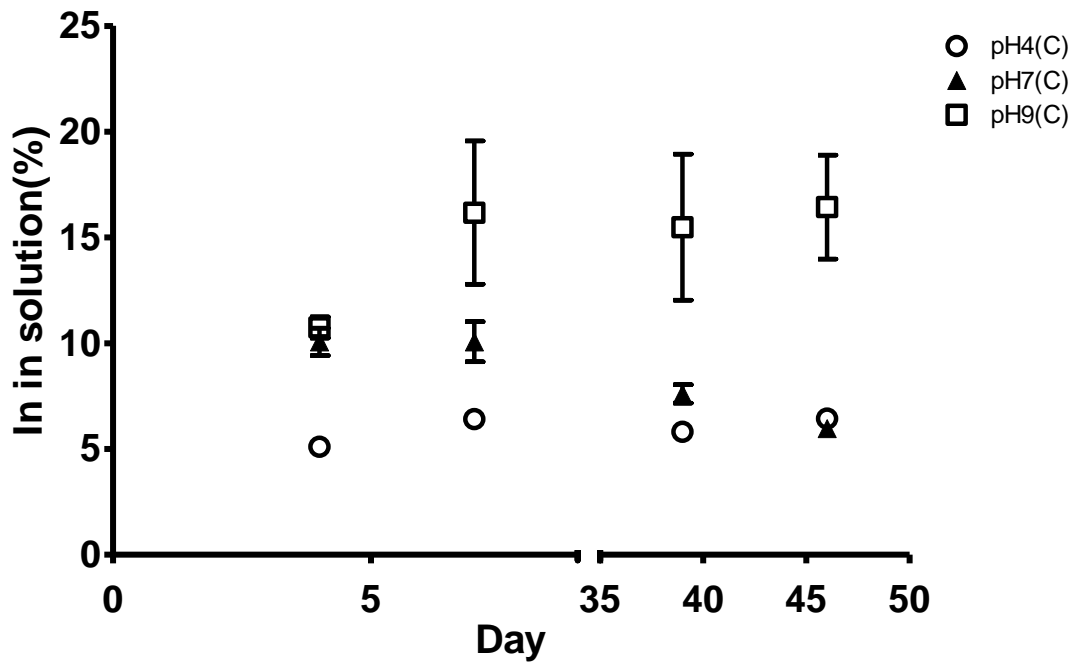


圖 26、不同 pH 值，腐植酸與水鐵礦共沉澱-銅的溶液態/總量比例

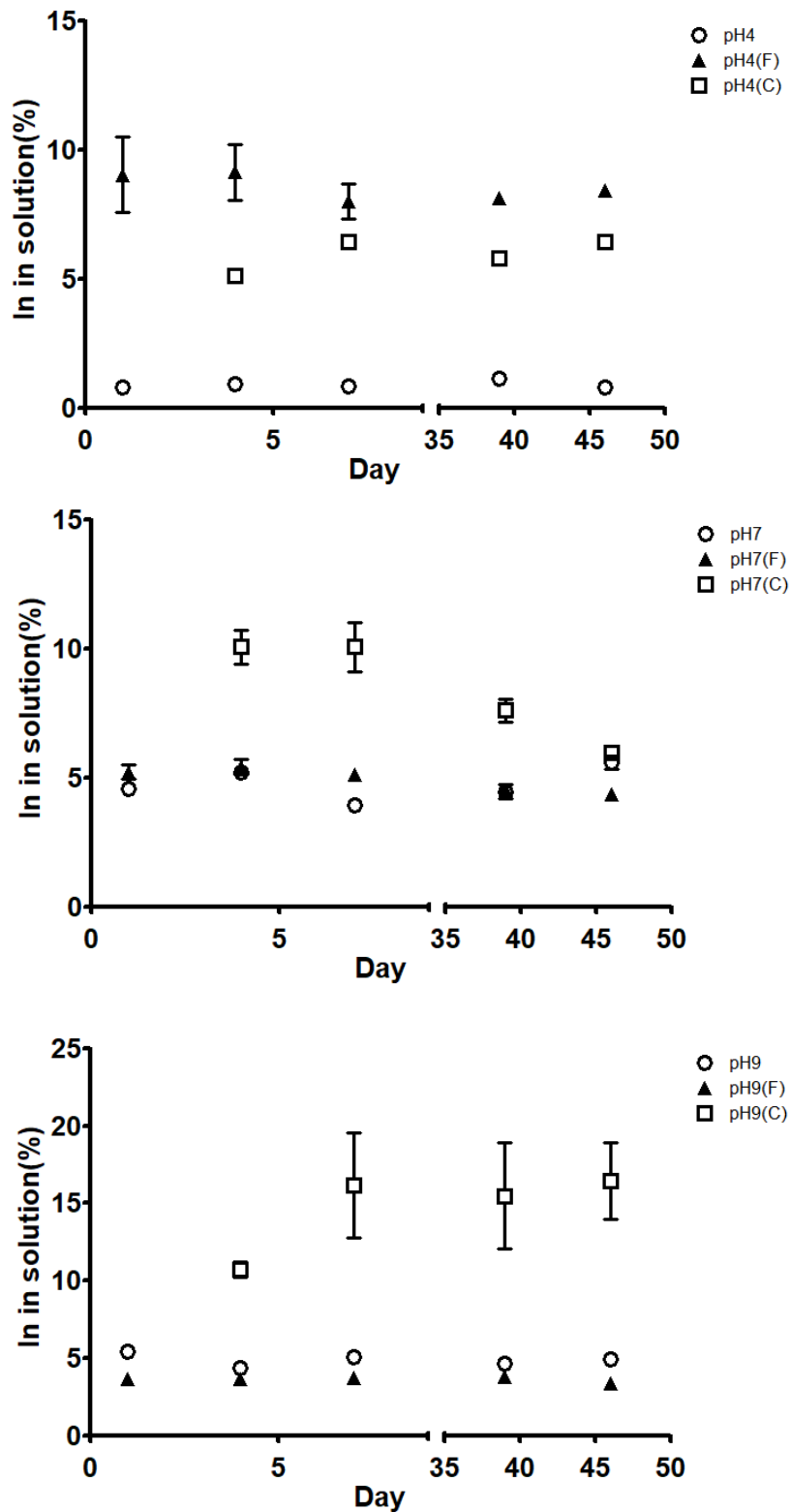


圖 27、在相同溶液 pH 值，不同腐植酸與水鐵礦組合，錳的溶液態/總量比例

(F)為添加水鐵礦組(C)為水鐵礦共沉澱組。

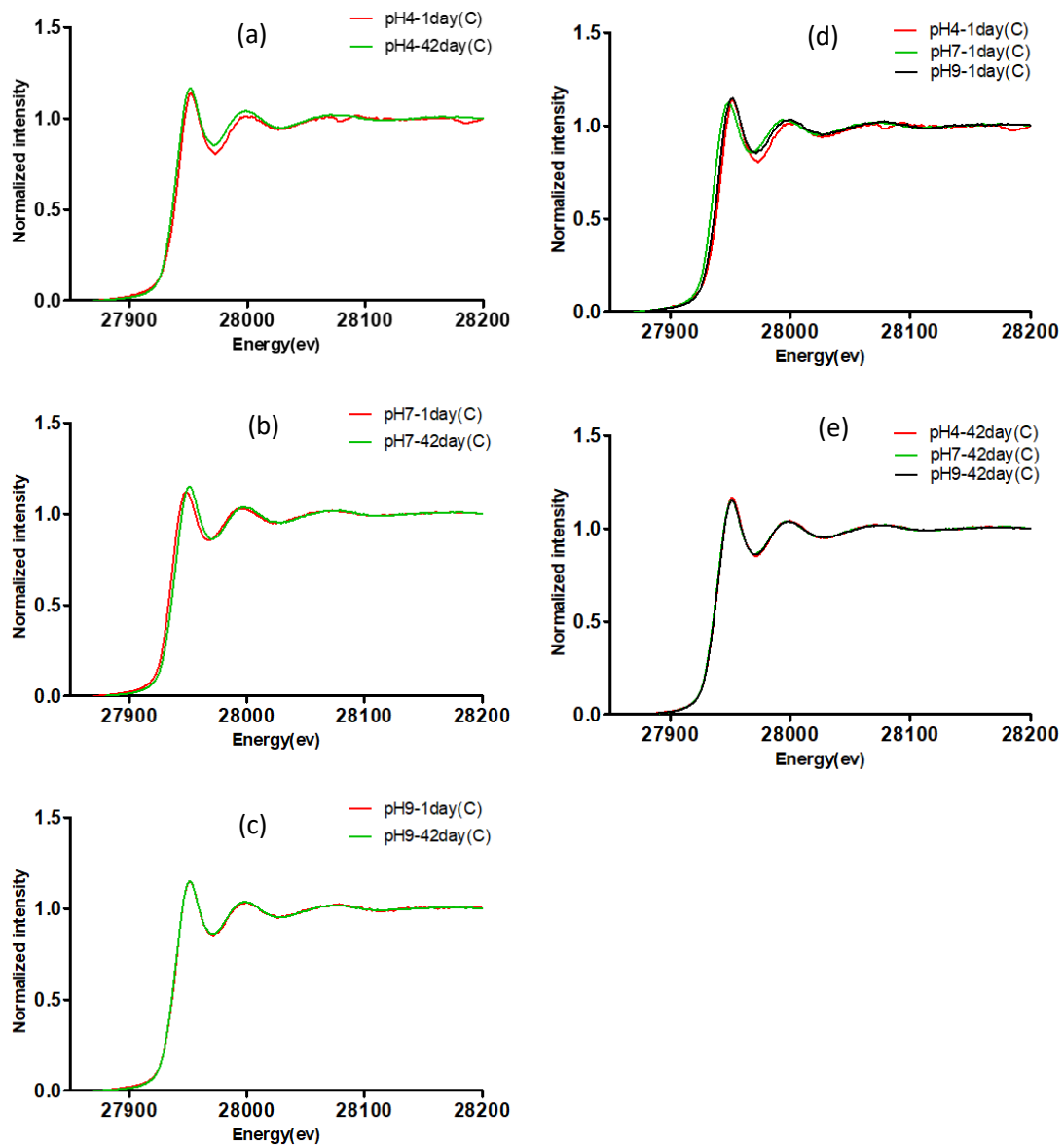


圖 28、在不同溶液 pH 條件下，腐植酸-水鐵礦共沉澱-銻 K 邊緣 X 光吸收光譜。

(a) 溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 42 天；(b) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天和 42 天；(c) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天和 42 天；(d) 在溶液 pH 為 4、7 和 9，反應為 1 天 (e) 溶液 pH 為 4、7 和 9，反應時間為 42 天。

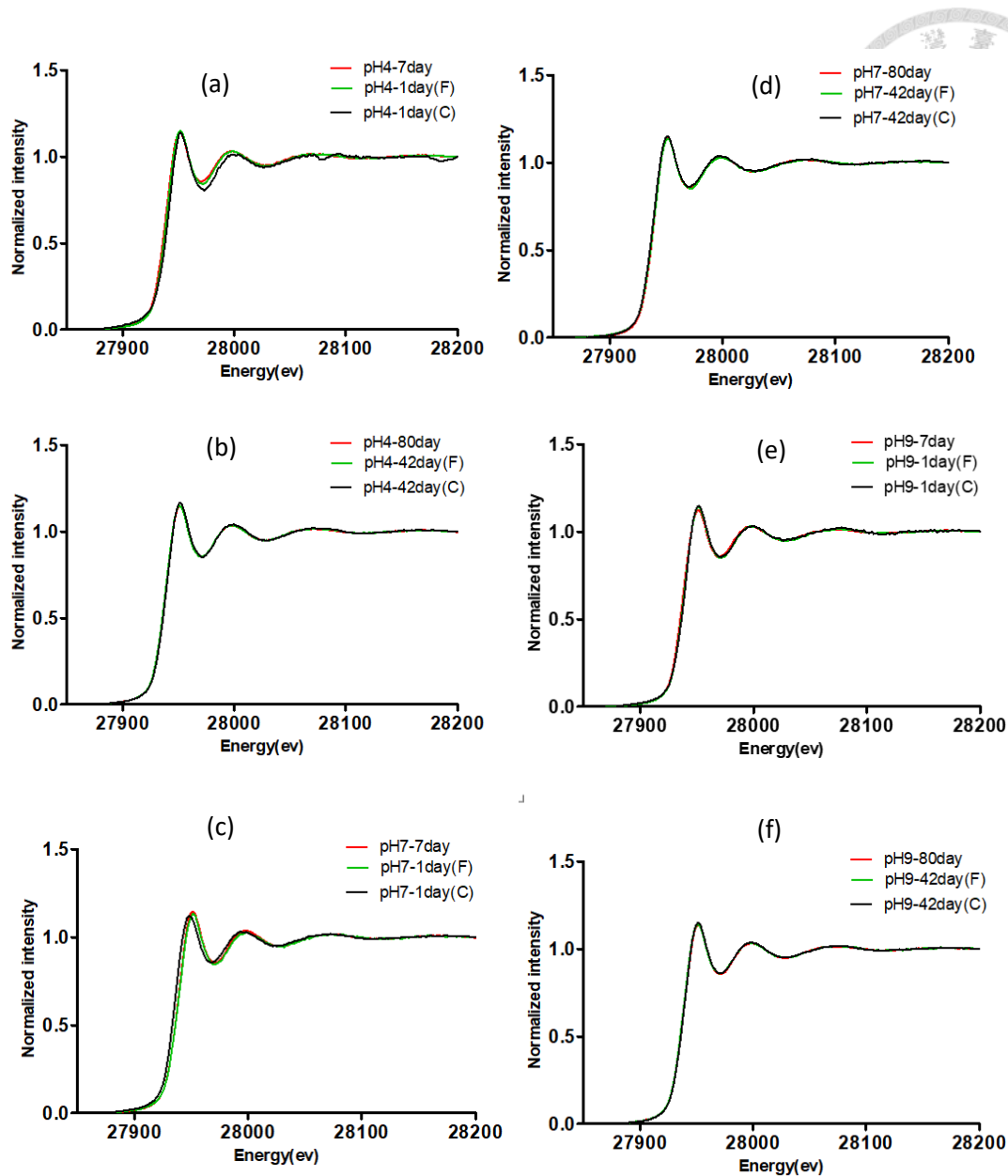


圖 29、在相同溶液 pH 及反應時間，不同腐植酸與水鐵礦組合的銻 X 光吸收光譜。(a)溶液 pH 為 4，反應時間為 1 天和 7 天；(b) 溶液 pH 為 4，反應時間為 42 天和 80 天；(c) 溶液 pH 為 7，反應時間為 1 天和 7 天；(d) 溶液 pH 為 7，反應時間為 42 天和 80 天 (e) 溶液 pH 為 9，反應時間為 1 天和 7 天；(f)溶液 pH 為 9，反應時間為 42 天和 80 天，(F)為添加水鐵礦；(C)為共沉澱處理。

第五章 結論




無添加水鐵礦的鎂在酸性條件(pH 4)下，與腐植酸錯合的鎂在過濾步驟多被保留在固體相，而約為 14.18%的鎂則存在於液相，配位環境並隨著反應時間增加趨於穩定；而在中性及鹼性的條件(pH 7、9)下，在 28 天內，液相中鎂金屬的比例逐漸減少。鎂的配位環境在不同酸鹼值和反應時間為規律、有序地的變化。在鹼性條件(pH 9)下，腐植酸主要是以羧基與鎂進行錯合。而在反應 49 天的處理組鎂與羧基的鍵結並非穩定，會隨著時間改變，而在酸性條件(pH 4)下，鎂傾向與羧基還是酚基反應，需要進一步研究。添加水鐵礦對腐植酸鎂錯合物亦有影響，在 pH 7 條件下，溶液中鎂比例從 27-37 % 下降至 17-20 %；pH 9 溶液中鎂比例從 31-46 % 下降至 18-29 %。在高 pH 水鐵礦可以錯合或吸附腐植酸鎂錯合物，並推測鎂沒有置換進水鐵礦，可能以表面錯合或吸附與水鐵礦反應。

綜合比較可以看到添加水鐵礦(包含共沉澱)，溶液中鎂的比例皆有下降，在 pH 9 單純腐植酸不同反應時間比例約 30-50 %，在單純添加水鐵礦使在溶液態的鎂 19-30 %，共沉澱的處理組則約剩 1-2 %，顯示水鐵礦的添加對腐植酸鎂錯合物會降低溶液中鎂的比例，在添加水鐵礦後(包含共沉澱組)，white line 的高度降低及位置偏移，顯示添加水鐵礦對鎂的配位環境及價態造成影響。在直接添加水鐵礦的處理組經過長時間反應後，其 white line 會與單純添加腐植酸的結果接近，推測添加固體的水鐵礦會影響腐植酸鎂的配位環境，而在高 pH 隨著反應時間拉長而減少。

在所有 pH 的處理組，溶液中的錳大約都維持在 0.81 ± 0.05 %，顯示錳與腐植酸形成的結構穩定。這部分推測與鎂的結果類似，主要受到腐植酸在酸性狀態下的型態影響，而中性和鹼性的部分與鎂不同，推測鎂和錳與腐植酸錯合的機制有差異。而 EXAFS 的結果顯示錳在不同條件下是以接近的配位條件存在於系統中。

同樣與腐植酸錯合，鎂(14%-42 %)和錳(0.8%-5.2 %)溶液態的比例卻有明顯差異，推測為鎂和錳不同絮聚能力及對腐植酸的親和力所造成。與無添加水鐵礦的錳與腐植酸處理組的結果進行比較。發現在添加水鐵礦後，酸性條件下，溶液中的錳



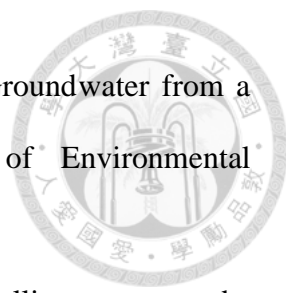
增加，從 0.81 % 增加到 12 %，推測可能為吸附的腐植酸分子增強了腐植酸和水鐵礦腐植酸錯合物的電荷和空間穩定性(electrostatic and steric stabilization)，抑或是水鐵礦與 $\text{In}(\text{OH})_3$ 競爭腐植酸，因而增加溶液態銻的量；中性和鹼性條件則無變化或稍微減少。而與鐵共沉澱的腐植酸造成銻溶液中的比例上升的現象則需要更多研究。以 EXAFS 結果顯示在三種處理組中，銻可能皆以 $\text{In}(\text{OH})_3$ 的物種與腐植酸反應。


鎘和銻同為 13 族元素，但在與腐植酸的作用機制、受到水鐵礦的影響也完全不同。當兩種金屬藉由廢水等其他途徑排放到環境時，經由河流、土壤、地下水時，也會有不同的宿命及風險。由於腐植酸由於結構複雜，其組成結構、官能基含量都可能影響鎘和銻與它交互作用。因此未來需要更多研究專一探討腐植酸結構、官能基與鎘跟銻的反應機制，以評估未來污染情形及風險。

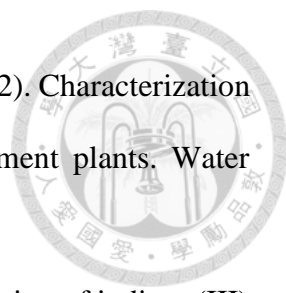
第六章 參考文獻

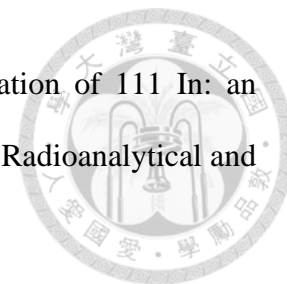


- 廖婉婷 (2019). 腐植酸對三價鎘和鈾之吸附作用, 國立臺灣大學.
- Anderson, C. J. and M. J. Welch (1999). Radiometal-labeled agents (non-technetium) for diagnostic imaging. *Chemical Reviews*, 99, 2219-2234.
- Andrino, D. (2001). Trace elements in terrestrial environments, biogeochemistry bioavailability and risks of metals 2 nd edn, Springer, New York, NY.
- Angelico, R., A. Ceglie, J.-Z. He, Y.-R. Liu, G. Palumbo and C. Colombo (2014). Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with ferrihydrite. *Chemosphere*, 99, 239-247.
- Benner, S. G., C. M. Hansel, B. W. Wielinga, T. M. Barber and S. Fendorf (2002). Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions. *Environmental Science & Technology*, 36(8), 1705-1711.
- Bi, X. and P. Westerhoff (2016). Adsorption of III/V ions (In (III), Ga (III) and As (V)) onto SiO₂, CeO₂ and Al₂O₃ nanoparticles used in the semiconductor industry. *Environmental Science: Nano*, 3, 1014-1026.
- Boruvka, L. and O. Drabek (2004). Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant Soil and Environment*, 50, 339-345.
- Boughriet, A., N. Proix, G. Billon, P. Recourt and B. Ouddane (2007). Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical fractionation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180, 83-95.
- Bowles, J. (1992). Iron Oxides in the Laboratory. *Mineralogical Magazine*, 56, 281-282.
- Chen, C., R. Kukkadapu and D. L. Sparks (2015). Influence of Coprecipitated Organic Matter on Fe²⁺_(aq)-Catalyzed Transformation of Ferrihydrite: Implications for Carbon Dynamics. *Environmental Science & Technology*, 49, 10927-10936.

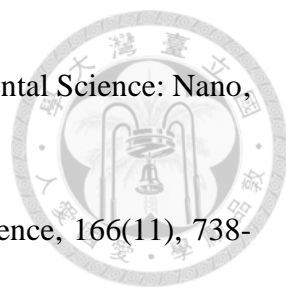
- 
- Chen, H. W. (2006). Gallium, Indium, and Arsenic Pollution of Groundwater from a Semiconductor Manufacturing Area of Taiwan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 77(2), 289-296.
- Chitambar, C. R. (2010). Medical applications and toxicities of gallium compounds. *International journal of environmental research and public health*, 7(5), 2337-2361.
- Cismasu, A. C., F. M. Michel, A. P. Tcaciuc, T. Tyliczszak and G. E. Brown Jr (2011). Composition and structural aspects of naturally occurring ferrihydrite. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2-3), 210-218.
- Clarke, N., L. G. Danielsson and A. Sparén (1995). Studies of aluminium complexation to humic and fulvic acids using a method for the determination of quickly reacting aluminium. *Water, Air, and Soil Pollution*, 84(1), 103-116.
- Cornell, R. and U. Schwertmann (1979). Influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, 27(6), 402-410.
- Datta, A., S. K. Sanyal and S. Saha (2001). A study on natural and synthetic humic acids and their complexing ability towards cadmium. *Plant and Soil*, 235(1), 115-125.
- de Melo, B. A. G., F. L. Motta and M. H. A. Santana (2016). Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 967-974.
- Ding, H., L. Tang, Y. Nie and H. Ji (2019). Characteristics and interactions of heavy metals with humic acid in gold mining area soil at a upstream of a metropolitan drinking water source. *Journal of Geochemical Exploration*, 200, 266-275.
- Evangelou, V. P., M. Marsi and M. M. Vandiviere (1999). Stability of Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} -illite-humic complexes and pH influence. *Plant and Soil*, 213(1-2), 63-74.

- 
- Ford, R., P. Bertsch and K. J. Farley (1997). Changes in Transition and Heavy Metal Partitioning during Hydrous Iron Oxide Aging. *American Chemical Society*, 31(7), 2028-2033.
- Fowler, B. A. and M. J. Sexton (2007). Gallium and semiconductor compounds. *Handbook on the Toxicology of Metals*, Academic Press, pp.547-555.
- Fowler, B. A., H. Yamauchi, E. Conner and M. Akkerman (1993). Cancer risks for humans from exposure to the semiconductor metals. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health*, 101-103.
- Guangzhong, Z., D. Dongyun and L. Jianping (1999). Adsorption model of humic acid with gallium and indium. *Chinese Journal of Rare Metals*, 398-400.
- Hart, M. M., & Adamson, R. H. (1971). Antitumor activity and toxicity of salts of inorganic group 3a metals: aluminum, gallium, indium, and thallium. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 68(7), 1623–1626.
- Hiemstra, T. and W. H. Van Riemsdijk (2009). A surface structural model for ferrihydrite I: Sites related to primary charge, molar mass, and mass density. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4423-4436.
- Hiraide, M., T. Usami and H. Kawaguchi (1992). Minimization of the Amount of Indium Carrier in Coprecipitation for the Determination of Cadmium by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences*, 8(1), 31-34.
- Hu, S., Y. Lu, L. Peng, P. Wang, M. Zhu, A. C. Dohnalkova, H. Chen, Z. Lin, Z. Dang and Z. Shi (2018). Coupled Kinetics of Ferrihydrite Transformation and As(V) Sequestration under the Effect of Humic Acids: A Mechanistic and Quantitative Study. *Environmental Science & Technology*, 52(20), 11632-11641.

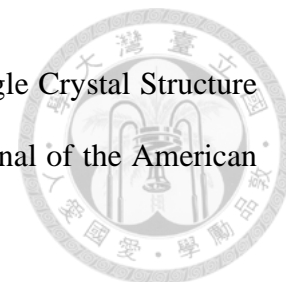
- 
- Imai, A., T. Fukushima, K. Matsushige, Y.-H. Kim and K. Choi (2002). Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research*, 36(4), 859-870.
- Ivanova, V. Y., V. Chevela and S. Bezryadin (2015). Complex formation of indium (III) with citric acid in aqueous solution. *Russian Chemical Bulletin*, 64(8), 1842-1849.
- Jones, A. M., R. N. Collins, J. Rose and T. D. Waite (2009). The effect of silica and natural organic matter on the Fe (II)-catalysed transformation and reactivity of Fe (III) minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(15), 4409-4422.
- Jorgenson, J. D. and M. W. George (2004). Mineral commodity profile: indium. US Geological Survey.
- Kabata-Pendias, A. and A. B. Mukherjee (2007). Trace elements from soil to human, Springer Science & Business Media.
- Kim, J. I., G. Buckau, G. H. Li, H. Duschner and N. Psarros (1990). Characterization of humic and fulvic acids from Gorleben groundwater. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 338(3), 245-252.
- Kinniburgh, D. G., W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, M. Borkovec, M. F. Benedetti and M. J. Avena (1999). Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 151(1-2), 147-166.
- Koopal, L. K., T. Saito, J. P. Pinheiro and W. H. v. Riemsdijk (2005). Ion binding to natural organic matter: General considerations and the NICA–Donnan model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1), 40-54.
- Kouhail, Y., N. Amiel, I. Dror and B. Berkowitz (2020). Influence of humic substances on the transport of indium and gallium in porous media. *Chemosphere*, 249, 126099.



- Lahiri, S., M. Maiti and K. Ghosh (2013). Production and separation of ^{111}In : an important radionuclide in life sciences: a mini review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 297(3), 309-318.
- Lalonde, K., A. Mucci, A. Ouellet and Y. G elinas (2012). Preservation of organic matter in sediments promoted by iron. *Nature*, 483(7388), 198-200.
- Lead, J., J. Hamilton-Taylor, A. Peters, S. Reiner and E. Tipping (1998). Europium binding by fulvic acids. *Analytica Chimica Acta*, 369(1-2), 171-180.
- LeBoeuf, E. J. and W. J. Weber (2000). Macromolecular Characteristics of Natural Organic Matter. 2. Sorption and Desorption Behavior. *Environmental Science & Technology*, 34(17), 3632-3640.
- Lehmann, M., F. K. Larsen, F. R. Poulsen, A. N. Christensen and S. Rasmussen (1970). Neutron and X-ray crystallographic studies on indium oxide hydroxide. *Acta Chem. Scand*, 24(5), 1662-1670.
- Liao, P., W. Li, D. Wang, Y. Jiang, C. Pan, J. D. Fortner and S. Yuan (2017). Effect of reduced humic acid on the transport of ferrihydrite nanoparticles under anoxic conditions. *Water Research*, 109, 347-357.
- Liao, Y.-H., L.-C. Hwang, J.-S. Kao, S.-J. Yiin, S.-F. Lin, C.-H. Lin, Y.-C. Lin and T.-C. Aw (2006). Lipid peroxidation in workers exposed to aluminium, gallium, indium, arsenic, and antimony in the optoelectronic industry. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 48(8), 789-793.
- Liu, W., C. Liang, H. Zhang, Z. Tian and S. Zhang (2012). General Strategy for Doping Impurities (Ge, Si, Mn, Sn, Ti) in Hematite Nanocrystals. *American Chemical Society*, 116(8), 4986-4992
- Lu, Y., S. Hu, Z. Wang, Y. Ding, G. Lu, Z. Lin, Z. Dang and Z. Shi (2019). Ferrihydrite transformation under the impact of humic acid and Pb: Kinetics, nano-scale

- 
- mechanisms, and implications for C and Pb dynamics. *Environmental Science: Nano*, 6, 747-762
- MacCarthy, P. (2001). The principles of humic substances. *Soil Science*, 166(11), 738-751.
- Maillot, F., G. Morin, Y. Wang, D. Bonnin, P. Ildefonse, C. Chaneac and G. Calas (2011). New insight into the structure of nanocrystalline ferrihydrite: EXAFS evidence for tetrahedrally coordinated iron(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(10), 2708-2720.
- Mak, M. S. H., P. Rao and I. M. C. Lo (2009). Effects of hardness and alkalinity on the removal of arsenic(V) from humic acid-deficient and humic acid-rich groundwater by zero-valent iron. *Water Research*, 43(17), 4296-4304.
- Martyniuk, H. and J. Wieckowska (2003). Adsorption of metal ions on humic acids extracted from brown coals. *Fuel Processing Technology*, 84(1-3), 23-36.
- Matilainen, A., E. T. Gjessing, T. Lahtinen, L. Hed, A. Bhatnagar and M. Sillanpää (2011). An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, 83(11), 1431-1442.
- Mensingher, Z. L., L. N. Zakharov and D. W. Johnson (2009). Synthesis and Crystallization of Infinite Indium and Gallium Acetate 1D Chain Structures and Concomitant Ethyl Acetate Hydrolysis. *Inorganic Chemistry*, 48(8), 3505-3507.
- Moura, M. N., M. J. Martín and F. J. Burguillo (2007). A comparative study of the adsorption of humic acid, fulvic acid and phenol onto *Bacillus subtilis* and activated sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 42-48.
- Nakayama, M. and H. Egawa (1997). Recovery of Gallium(III) from Strongly Alkaline Media Using a Kelex-100-Loaded Ion-Exchange Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(10), 4365-4368.

O'Brien, P., H. Salacinski and M. Motevalli (1997). The X-ray Single Crystal Structure of a Gallium Citrate Complex $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the American Chemical Society*, 119(51), 12695-12696.



Olivares, C. I., J. A. Field, M. Simonich, R. L. Tanguay and R. Sierra-Alvarez (2016). Arsenic (III, V), indium (III), and gallium (III) toxicity to zebrafish embryos using a high-throughput multi-endpoint in vivo developmental and behavioral assay. *Chemosphere*, 148, 361-368.

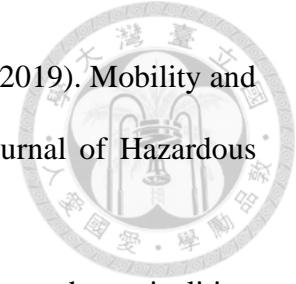
Onikura, N., A. Nakamura and K. Kishi (2005). Acute toxicity of gallium and effects of salinity on gallium toxicity to brackish and marine organisms. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 75(2), 356-360.

Pallud, C., Y. Masue-Slowey and S. Fendorf (2010). Aggregate-scale spatial heterogeneity in reductive transformation of ferrihydrite resulting from coupled biogeochemical and physical processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(10), 2811-2825.

Pedersen, H. D., D. Postma, R. Jakobsen and O. Larsen (2005). Fast transformation of iron oxyhydroxides by the catalytic action of aqueous Fe (II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16), 3967-3977.

Poędniok, J. (2008). Speciation of scandium and gallium in soil. *Chemosphere*, 73(4), 572-579.

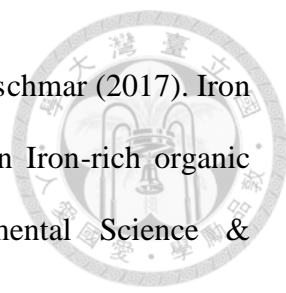
Reyes-Solís, I. E., C. Solís, K. Isaac-Olive, N. E. García and E. Andrade (2009). Fractionation analysis of trace metals in humic substances of soils irrigated with wastewater in Central Mexico by particle induced X-ray emission. *Microchemical Journal*, 91(1), 129-132.




- Ringering, K., Y. Kouhail, Y. Yecheskel, I. Dror and B. Berkowitz (2019). Mobility and retention of indium and gallium in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 363, 394-400.
- Ritchie, G. S. P. (1995). Soluble aluminium in acidic soils: Principles and practicalities. *Plant and Soil*, 171(1), 17-27.
- Saito, T., L. K. Koopal, W. H. van Riemsdijk, S. Nagasaki and S. Tanaka (2004). Adsorption of Humic Acid on Goethite: Isotherms, Charge Adjustments, and Potential Profiles. *Langmuir*, 20(3), 689-700.
- Sasaki, Y., N. Matsuo, T. Oshima and Y. Baba (2016). Selective extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(2), 232-236.
- Schwertmann, U., H. Stanjek and H. H. Becher (2004). Long-term in vitro transformation of 2-line ferrihydrite to goethite/hematite at 4, 10, 15 and 25°C. *Clay Mineral*, 39(4), 433-438.
- Schwertmann, U. and R. M. Taylor (1989). Iron oxides. *Minerals in Soil Environments*, 1, 379-438.
- Shaheen, S. M., C. D. Tsadilas and J. Rinklebe (2013). A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 201-202, 43-56.
- Shaw, S. (2005). The kinetics and mechanisms of goethite and hematite crystallization under alkaline conditions, and in the presence of phosphate. *American Mineralogist*, 90(11-12), 1852-1860



- Sillanpää, M., M. C. Ncibi, A. Matilainen and M. Vepsäläinen (2018). Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190, 54-71.
- Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, John Wiley & Sons.
- Sturgill, J., J. Swartzbaugh and P. Randall (2000). Pollution prevention in the semiconductor industry through recovery and recycling of gallium and arsenic from GaAs polishing wastes. *Clean Products and Processes*, 2(1), 18-27.
- Sun, C., Q. Yue, B. Gao, R. Mu, J. Liu, Y. Zhao, Z. Yang and W. Xu (2011). Effect of pH and shear force on flocs characteristics for humic acid removal using polyferric aluminum chloride–organic polymer dual-coagulants. *Desalination*, 281, 243-247.
- Swain, B., C. Mishra, L. Kang, K.-S. Park, C. G. Lee and H. S. Hong (2015). Recycling process for recovery of gallium from GaN an e-waste of LED industry through ball milling, annealing and leaching. *Environmental Research*, 138, 401-408.
- Syu, C.-H., P.-H. Chien, C.-C. Huang, P.-Y. Jiang, K.-W. Juang and D.-Y. Lee (2017). The growth and uptake of Ga and In of rice (*Oryza sativa* L.) seedlings as affected by Ga and In concentrations in hydroponic cultures. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, 32-39.
- Tanaka, A., M. Hirata, Y. Kiyohara, M. Nakano, K. Omae, M. Shiratani and K. Koga (2010). Review of pulmonary toxicity of indium compounds to animals and humans. *Thin Solid Films*, 518(11), 2934-2936.
- Tang, W.-W., G.-M. Zeng, J.-L. Gong, J. Liang, P. Xu, C. Zhang and B.-B. Huang (2014). Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. *Science of The Total Environment*, 468-469, 1014-1027.

- 
- ThomasArrigo, L. K., C. Mikutta, J. Byrne, A. Kappler and R. Kretzschmar (2017). Iron (II)-catalyzed Iron atom exchange and mineralogical changes in Iron-rich organic freshwater Flocs: an Iron isotope tracer study. *Environmental Science & Technology* ,51(12), 6897-6907.
- Tipping, E., C. A. Backes and M. A. Hurley (1988). The complexation of protons, aluminium and calcium by aquatic humic substances: A model incorporating binding-site heterogeneity and macroionic effects. *Water Research*, 22(5), 597-611.
- Tokumar, T., H. Ozaki, S. Onwona-Agyeman, J. Ofofu-Anim and I. Watanabe (2017). Determination of the Extent of Trace Metals Pollution in Soils, Sediments and Human Hair at e-Waste Recycling Site in Ghana. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 73(3), 377-390.
- Torn, M. S., S. E. Trumbore, O. A. Chadwick, P. M. Vitousek and D. M. Hendricks (1997). Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389, 170-173.
- Vu, H. P., S. Shaw, L. Brinza and L. G. Benning (2010). Crystallization of Hematite (α - Fe_2O_3) under Alkaline Condition: The Effects of Pb Crystal Growth & Design, 10(4), 1544-1551.
- Wan, X. M., S. Tandy, K. Hockmann and R. Schulin (2013). Changes in Sb speciation with waterlogging of shooting range soils and impacts on plant uptake. *Environmental Pollution*, 172, 53-60.
- White, S. J. O. and H. F. Hemond (2012). The Anthropobiogeochemical Cycle of Indium: A Review of the Natural and Anthropogenic Cycling of Indium in the Environment. *Critical Reviews in Environmental Science & Technology*, 42(2), 155-186.
- White, S. J. O., F. A. Hussain, H. F. Hemond, S. A. Sacco, J. P. Shine, R. L. Runkel, K. Walton-Day and B. A. Kimball (2017). The precipitation of indium at elevated pH in

- 
- a stream influenced by acid mine drainage. *Science of the Total Environment*, 574, 1484-1491.
- Wood, S. A. and I. M. Samson (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*, 28(1), 57-102.
- Woodwell, G. M., R. Whittaker, W. Reiners, G. E. Likens, C. Delwiche and D. Botkin (1978). The biota and the world carbon budget. *Science*, 199(4325), 141-146.
- Yang, J. L. (2014). Comparative acute toxicity of gallium(III), antimony(III), indium(III), cadmium(II), and copper(II) on freshwater swamp shrimp (*Macrobrachium nipponense*). *Biol Res*, 47(1), 13.
- Yang, S., J. Hu, C. Chen, D. Shao and X. Wang (2011). Mutual effects of Pb (II) and humic acid adsorption on multiwalled carbon nanotubes/polyacrylamide composites from aqueous solutions. *Environmental Science & Technology*, 45(8), 3621-3627.
- Zhao, Z., Y. Yang, Y. Xiao and Y. Fan (2012). Recovery of gallium from Bayer liquor: A review. *Hydrometallurgy*, 125, 115-124.
- Zhou, P., H. Yan and B. Gu (2005). Competitive complexation of metal ions with humic substances. *Chemosphere*, 58(10), 1327-1337.
- Zhou, Z., D. E. Latta, N. Noor, A. Thompson, T. Borch and M. M. Scherer (2018). Fe(II)-Catalyzed Transformation of Organic Matter–Ferrihydrite Coprecipitates: A Closer Look Using Fe Isotopes. *Environmental Science & Technology*, 52(19), 11142-11150.