评述

X 射线吸收谱学在锕系环境放射化学中的应用

李子杰^①, 袁立永^①, 王聪芝^①, 王琳^①, 柴之芳^{①②}, 石伟群^{①*}^① 中国科学院高能物理研究所核能放射化学实验室, 北京 100049^② 苏州大学放射医学及交叉学科研究院, 苏州 215123

*通讯作者, E-mail: shiwq@ihep.ac.cn

收稿日期: 2015-07-21; 接受日期: 2015-09-11; 网络版发表日期: 2016-06-01

国家自然科学基金(编号: 91426302, 91326202, 11575213)和中国科学院核能先导专项(编号: XDA030104)资助项目

摘要 锕系环境放射化学对于核废料尤其是高放废物的安全处理和处置至关重要, 同步辐射技术尤其是 X 射线吸收谱学在解析锕系元素在不同介质表面的配位结构方面可以发挥关键作用, 对于理解锕系元素在环境介质中的迁移转化行为意义重大. 本文综述了近年来国内外利用 X 射线吸收谱学研究锕系元素环境化学方面的最新进展, 主要包括锕系核素在不同地质条件下的迁移和转化以及微生物对核素迁移的影响等方面.

关键词 锕系元素, 矿物质, 微生物, 同步辐射, X 射线吸收谱学

1 引言

近年来, 随着能源危机和气候变暖等问题的日益加剧, 核能作为一种高效清洁能源, 受到越来越多国家的广泛重视. 然而, 核能的发展同时也面临着很多重大挑战, 如何实现铀资源的充分利用、如何提高现有核电站的寿命、如何实现核废料的最少化^[1]等是人们关注的重点问题. 其中, 核废料尤其是高放废物的安全处理和处置已成为制约核能可持续发展的关键问题之一. 针对高放废物的处理, 目前国际上现有的成熟技术是经玻璃固化后进行地质处置. 然而, 地质处置存在放射性核素迁移、转化、扩散至生物圈的风险, 对人类环境具有长远的潜在放射性影响. 而且, 各种矿物质和生物物质又影响着锕系元素在环境中的迁移行为及生物利用度, 因此研究锕系放射性核素的化学种态、环境行为以及生态效应对高放废物的安

全处置至关重要.

锕系元素位于周期表第七周期, 具有未充满的 5f 电子, 在环境中可显示出不同的氧化态, 形成各种配位模式复杂、物理化学性质独特的化合物^[2]. 例如, 钚离子能够以 Pu^{3+} 、 Pu^{4+} 、 Pu(V)O_2^+ 和 Pu(VI)O_2^{2+} 等不同形式存在于自然环境中^[3]. 另外, 由于锕系元素一般具有较高的放射性比活度, 安全存储和检测都存在很大困难, 因此对锕系化合物的电子结构、表面和界面等性质的研究都远远落后于其他体系.

大科学装置如同步辐射光源为核废料处理中锕系材料的研究提供了有力工具^[4,5]. 同步辐射光源具有宽频谱、高准直、高强度、高亮度等优异特性, 近几十年来已成为研究锕系体系的有效手段^[6]. X 射线吸收谱(XAS)是利用一定能量范围的连续 X 射线扫描样品, 通过吸收系数随能量的变化关系(吸收谱线), 对物质进行定量或定性分析的方法. 一条吸收谱线

引用格式: 李子杰, 袁立永, 王聪芝, 王琳, 柴之芳, 石伟群. X 射线吸收谱学在锕系环境放射化学中的应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 768–783
Li ZJ, Yuan LY, Wang CZ, Wang L, Chai ZF, Shi WQ. Application of X-ray absorption spectroscopy in the study of environmental radiochemistry of actinides. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 768–783, doi: 10.1360/N032015-00138

通常被分为两部分: X射线近边吸收谱(XANES)及X射线扩展边精细结构谱(EXAFS), 其中XANES能提供吸收原子的氧化态和配体的电负性等信息, EXAFS谱线经过傅里叶变换等计算能得到吸收原子周围第一、第二甚至第三配位壳层内配位原子种类、配位数、原子间距及无序度因子等结构信息. 近20年来, XAS随着同步辐射的兴起而取得了突破性进展, 已被广泛应用于物理、化学、生物学、地质、地球化学等各领域, 在研究结晶物质、非晶态材料、液体和气体物质的结构、成键与反应过程等方面显示了不可替代的优势. 最近XAS也广泛用于环境样品中铜系元素的迁移和转化研究, 尤其是在矿物表面进行的化学反应、反应产物及微观结构等, 相关报道不断增加, 预计未来仍会呈上升趋势^[7].

目前, 世界主要核能国家均在同步辐射装置上, 建设有放射性样品专用EXAFS测试线站, 而我国的上海光源、北京光源和合肥光源前些年几乎不开展放射性核素的分析测试, 极大地制约了我国环境放射化学的研究. 近年来, 随着国家对放射化学研究的重视和加大投入, 环境放射化学研究取得了明显进步, 如王祥科等课题组^[8]在利用同步辐射技术研究U、Eu和Ni等离子在环境中的化学行为方面开展了大量系统的工作. 中国科学院高能物理研究所也在北京同步辐射光源上开展了U和Th在人工纳米材料上吸附机理的探讨, 得到了诸多有意义的结果^[7]. 本文着重介绍了近年来XAS在研究铜系元素环境化学方面的应用, 主要涉及铜系核素在不同地质条件下的迁移和转化以及微生物对核素迁移的影响等方面.

2 铀

2.1 铀与矿物质相互作用

铀矿及尾矿渗透通常会导致周边土壤及含水层的高水平放射性核素污染; 放射性废物深层地质处置场中, 高放废物及乏燃料在多重工程屏障(如厚钢罐、致密斑脱土回填)保护下, 防止与地下水接触, 但放射性核素仍然有可能释放到周边地质岩层中. 明确放射性核素迁移规律有赖于详细掌握污染区域的地球化学属性及迁移路径中各类矿物质对放射性核素的保留机理, 如吸附、解吸、固溶体掺杂、沉淀和氧化还原反应等. 天然地质材料包括黏土矿物, 如蒙脱石、高岭土、斑脱土等; 铁氧化物, 包括针铁矿、

赤铁矿、磁铁矿和水铁矿等; 锰氧化物, 如水钠锰矿、黑锰矿和水锰矿等; 碳酸盐, 如方解石及磷酸化物如磷灰石等. 所有这些矿物在铜系污染物存在的地质环境中丰度相对较高, 它们通常比表面积大, 以纳米颗粒、胶体或者包覆在其他矿物表面的形式存在, 因此是铜系物种吸附的主要固相材料^[9].

2.1.1 黏土矿

黏土矿物中黏土成分丰富, 是一些含铝、镁等为主的含水硅酸盐矿物. 比表面积大、表面具有负电属性并有活性羟基基团, 因此是土壤和沉积物中金属阳离子最重要的吸附剂之一. 黏土岩也被视为核废物处置场的候选围岩. XAS谱已经被用来研究不同黏土矿在不同实验条件下对铀酰离子的吸附机理. 应用EXAFS很容易区分结合在矿物表面的铀是内层还是外层配位: 外层配位(物理吸附)的谱图与水合铀酰离子相似, 然而内层表面配位络合物的EXAFS谱图中, 赤道氧壳层的信号往往出现劈裂, 并伴随近邻Si/Al (EXAFS不能区分Si和Al)或Fe原子的背散射贡献. 基于这些表面络合物种的表征, 确定应用在吸附模型中的表面络合反应及相应的稳定常数, 模型的预测结果将具有更高的可信度.

Sylwester等^[10]利用XAS系统研究了pH 3.1~6.5范围内, 铀在无定型SiO₂、 γ -Al₂O₃和蒙脱石(Na-SA_z-1)表面的保留机理. 发现所有样品中的铀都以铀酰离子构型存在, 吸收谱中的特征是: 近边区域, 17175 eV出现白线峰, 17190 eV处有肩峰; 扩展边傅里叶变换(FT)后, 1.3~1.4 Å ($R+\Delta R$)主峰拟合为距中心铀原子约1.8 Å处的2个轴向氧(O_{ax}). 低pH条件下得到的蒙脱石样品, 2.4 Å为U-O_{eq}(赤道面氧原子)配位峰, 氧原子数目为6±1, 与水合铀酰离子的配位环境一致(2.40 Å有约5个氧原子), 说明低pH下铀酰离子在蒙脱石上的吸附通过阳离子交换进行, 提高NaCl浓度抑制铀的累积也印证了这一机理. pH 6.4和高离子强度(0.1 mol/L NaCl)条件下, 蒙脱石吸附的铀赤道氧壳层劈裂为二, 距中心铀原子分别为2.30和2.48 Å, 对应铀酰离子与矿物表面及水分子中的氧结合, 但在FT-EXAFS谱图的3~4 Å范围内, 没有Si或Al的散射信号. 吸附在SiO₂和 γ -Al₂O₃表面的铀总是有一劈裂氧壳层, U-O_{eq1}和U-O_{eq2}与蒙脱石样品相似; pH 6.24的SiO₂样品的EXAFS谱图拟合, 还得到了3.1 Å附近的1Si壳层和4.0 Å的2U壳层, 说明矿

物表面形成了铀的寡聚络合物或沉淀, 其中每一个铀酰离子除了与一个硅位点结合外还与相邻的铀酰连接. 近中性 pH 条件下得到的 Al_2O_3 吸附样品中同样观察到近邻铀原子信号, U 的配位数约为 0.4. 考虑到 EXAFS 谱图仅能反映中心原子配位环境的平均情况, 0.4 的配位数说明单核及多核铀化合物同时存在. Fernandes 等^[11]也发现了在 0.1 mol/L NaClO_4 离子强度和 1.2~1.7 mg U/g 吸附容量下, 铀酰离子在蒙脱石 (Na-SWy-1) 边缘位点形成二齿-共边内配位络合物, 并进一步研究了碳酸根离子对铀吸附行为的影响. 发现 pH 8 时, 随着碳酸根浓度升高(从 0、与大气平衡到加入 1 mmol/L NaHCO_3), 蒙脱石对铀酰离子的吸附大幅降低, 成功模拟吸附数据需要矿物表面的主要铀物种为 $\text{U}-\text{CO}_3$ 三元络合物. 通常情况下, 碳酸根与铀酰离子的结合采用的是二齿配位, 但样品的 EXAFS 谱图没能拟合出相应的结构参数, 也就是说 2.9 Å 位置没有明显的碳壳层, 在 3.7 Å ($R+\Delta R$) 附近也没有碳酸根远端氧原子 (O_{dis}) 及 $\text{U}-\text{C}-\text{O}_{\text{dis}}$ 和 $\text{U}-\text{C}-\text{O}_{\text{dis}}-\text{C}$ 多重散射对应的特征峰. 他们认为, 在蒙脱石样品中 C 的背散射振幅比原子序数更高的 Si/Al 弱得多, 因此碳壳层的拟合比较困难. Sun 等^[12]在研究海泡石吸附铀酰离子时, 从样品的 FT-EXAFS 谱图上除了得到类似的轴向氧、劈裂赤道氧壳层和硅壳层外, 还注意到 U-Si 间距随着 pH 升高(由 5.0 到 7.0)和吸附时间延长(2~9 d)稍有变短, 表明铀酰离子与海泡石的结合更牢固. 在含有 1 mmol/L NaHCO_3 的体系中, pH>7.0 时铀在海泡石上的累积显著降低; pH 5.0 样品的 FT-EXAFS 谱图中 2.9 Å 的特征峰可拟合为距中心铀原子 2.97 Å 的 0.6C 的碳壳层, 说明 $\text{U}-\text{CO}_3$ 三元络合物的形成.

在美国华盛顿州汉福德 300 区, 沉淀池底部渗流及地下水区域内的铀, 高达 70% 与绿泥石黏土矿结合. 因此, Singer 等^[13]采用静态吸附-脱附实验与 XAS 谱学方法, 系统考察了不同溶液组分(pH、离子强度、U(VI)、 CO_3^{2-} 及 Ca^{2+} 浓度)、暴露时间和温度等因素对铀在 Ripidolite CCa-2 绿泥石上富集的影响. 短时间处理的样品 EXAFS 谱图可由轴向氧壳层、劈裂赤道氧壳层 ($\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}$ 分别为 2.28~2.30 和 2.44~2.48 Å) 和 3.35 Å ~2Fe 壳层进行拟合. 3.0 Å 位置的配位峰不能用 Al 或 Mg 原子拟合, 表明铀酰离子优先吸附在矿物表面的 $[\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 位点. 体系加入 CO_3^{2-} 离子后, 拟合 2.5 Å ($R+\Delta R$) 处出现的特征峰得到 3.07 Å 的 1~2C

壳层, 表明碳酸根包含在表面内配位络合物中. 向体系同时加入 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 时, 样品的 EXAFS 谱图与仅有 CO_3^{2-} 时的相同. 文献报道, 水溶液 $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ 物种和铀钙矿 ($\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$) 中, 以碳酸根桥连结合 Ca^{2+} 的 U-Ca 距离约为 4 Å^[14], 但当前 EXAFS 谱图中的 U-Ca 背散射信号受到 4.14 Å 附近的 $\text{U}-\text{O}_{\text{dis}}$ 散射及附近多重散射干扰而无法识别. 应用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)表征没有观察到含铀次级固相的形成, 间接证明了铀通过表面内配位络合作用去除. 对于铀与绿泥石 90°C 厌氧环境下长期作用, 在没有 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} , 以及仅有 CO_3^{2-} 的体系中, 样品 XANES 结果表明, 25% 的铀被还原为 U(IV); FT-EXAFS 谱图中, 3.8 Å ($R+\Delta R$) 处出现了晶质铀矿或 UO_2 纳米颗粒中的 U(IV)-U(IV) 散射特征峰; TEM 和 X 射线能谱(EDS)表征也观察到了 UO_2 纳米颗粒. 但在同时含有 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 的体系中, 没有观察到 U(VI) 的还原, 其中 Ca^{2+} 在电子从 Fe(II) 到 U(VI) 表面络合物传递过程中的抑制效应需要进一步研究.

腐殖酸广泛存在于自然环境中, 由于其在自然 pH 条件下的溶解性及高络合能力, 被认为可显著影响放射性核素的迁移行为. 很多土壤中, 高岭土是丰度比较高的黏土矿物之一, 且结晶良好. Krepelova 等^[15]分析了 pH 变化、加入腐殖酸和在空气中暴露对铀在高岭土(KGa-1b)上吸附的影响. 由吸附数据可见, 腐殖酸促进了酸性 pH 范围内 U(VI) 的去除, 但抑制近中性 pH 范围内 U(VI) 的吸附. U(VI)-腐殖酸化合物, 在赤道面上距中心铀 2.37~2.39 Å 位置有 5 个氧原子参与配位, 表明腐殖酸羧基主要以单齿与 U(VI) 配位^[16]. 对于简单的 U(VI)-高岭土二元体系, 矿物表面的 Al/Si 中心以共边配位的模式结合铀酰离子, 相应的 EXAFS 谱图可由 1.77 Å 处的两个轴向氧、2.34 Å 位置的 5O_{eq} 壳层、3.1 和 3.3 Å 处的两个 Al/Si 壳层及铀酰离子多重散射拟合. 体系中加入腐殖酸后, EXAFS 谱图及各拟合得到的结构参数没有显著变化, 说明铀酰离子没有与矿物表面覆盖的腐殖酸配位, 而是直接吸附在矿物表面, X 射线光电子能谱(XPS)表征也证明高岭土相当比例的表面没有被腐殖酸覆盖. 当体系与空气中 CO_2 平衡, pH 在 5~8 范围内变化时, 铀与 O_{eq} 间距从 2.36 Å 增加到 2.41 Å, 他们认为水中溶解的 CO_3^{2-} 离子逐渐参与铀酰内层配位所致. 但是在 U(VI)-高岭土-腐殖酸三元体系中没有观察到

这样的变化,表明腐殖酸可能取代了配位壳层内的碳酸根.通过 EXAFS 准确判断表面络合物中存在腐殖酸还是 CO_3 比较困难,因为就目前的 k 参数范围,区别小于 $0.17 \text{ \AA}$ 的不同氧配位壳层是非常困难的.

2.1.2 铁氧化物矿

鉴于铁氧化物对于铀地球化学行为的重要性,关于铀的吸附机理,前人已开展了大量研究工作. Waite 等^[17]用 EXAFS 分析了铀在水铁矿表面的结合方式.对于不同条件下的吸附样品,EXAFS 数据拟合得到 U-Fe 原子间距约为 $3.5 \text{ \AA}$,对应矿物表面的 FeO_6 位点以二齿-共边方式与铀酰离子配位构型,表面络合物可以写为 $(>\text{Fe}-\text{O}_2)\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_m$,他们强调在矿物表面结合的铀,化学种态较溶液中简单得多.但成功模拟吸附数据,需要强和弱两类表面结合位点. Bargar 等^[18]采用 EXAFS 和傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)研究了空气气氛下赤铁矿表面是否存在 $\text{U(VI)}-\text{CO}_3$ 三元络合物.在 pH 4.73~8.19 范围内制备得到的吸附样品,FT-EXAFS 谱图中均出现 $2.3 \text{ \AA}$ ($R+\Delta R$)特征峰,归属于 $2.88\sim 2.95 \text{ \AA}$ 位置的近邻碳原子,表明矿物表面 CO_3^{2-} 以双齿配位与铀酰离子结合,ATR-FTIR 分析也得出了相似结论. $2.9 \text{ \AA}$ ($R+\Delta R$)附近配位峰,原则上可由铀酰离子多重散射或近邻铁信号拟合,多重散射拟合发现轴向氧配位数随 pH 不同变化幅度高达 40%,这显然高于通常情况下的约 7%数值,因此不能仅用铀酰离子多重散射解释该特征峰.但用 $3.43 \text{ \AA}$ 的铁配位壳层能很好拟合该特征峰,说明赤铁矿表面的铁位点以双齿-共边配位模式结合铀酰离子,这与 Waite 等^[17]的结论一致.谱图拟合还给出铀酰离子赤道面氧原子数目在 5~6 个,考虑到其中两个氧由矿物表面贡献,吸附的铀酰离子最多可结合两个 CO_3 配体,因此三元表面络合物可表示为 $>\text{FeO}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_x$ ($0\leq x\leq 2$),随着体系 pH 升高 x 增大.但即使在 pH 4.75,仍有超过一半的表面络合物中包含 CO_3 ,而在溶液体系 pH<6 时,已几乎不存在碳酸铀酰物种. Moyes 等^[19]同样采用 EXAFS 技术,探讨了铀在针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)和纤铁矿表面的吸附机理,得到了相似的结果.但单一的双齿-共边配位模式不能解释针铁矿对铀的高吸附容量,因为针铁矿上可容纳共边络合物的(210)和(010)面仅占表面位点的 1%. Catalano 等^[20]报道赤铁矿(1102)面吸附的铀酰离子, U-Fe 间距在 $4.0\sim 4.2 \text{ \AA}$,提示矿物

表面以双齿-共顶点配位铀酰离子.在此基础上, Sherman 等^[21]推测针铁矿也是通过其丰富的(101)面以双齿-共顶点配位吸附铀酰离子(结构见图 1).所有样品的 FT-EXAFS 谱图中,在 $3.48 \text{ \AA}$ 附近均有清晰的特征峰,该特征峰在之前的研究工作中作为铁中心二齿-共边配位的证据,但在当前工作中该区域可完全由多重散射拟合. DFT 理论计算二齿-共顶点配位模式的 U-Fe 间距应为 $4.2 \text{ \AA}$ 左右,但在 FT-EXAFS 中,目标区域的特征峰非常弱,因此通过 EXAFS 不能确定针铁矿对铀的配位模式.在不同铀负载量下,得到了相似的表面络合物稳定常数,表明只有一种配位方式发挥主要作用,他们认为是双齿-共顶点配位,表面络合物写为 $(>\text{FeOH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$.进一步将这些结果应用在表面络合模型中模拟吸附容量在 0.02 wt%~2.0 wt%范围内的吸附数据,与实验结果非常吻合.

Singh 等^[22]采用 EXAFS 研究了磷酸根离子和针铁矿共存时铀的去除机理.在没有磷酸根离子存在的情况下,样品 FT-EXAFS 谱图中 $3.45 \text{ \AA}$ 处的特征峰需要 U- O_{ax} 多重散射和二齿-共边配位的近邻 Fe 共同拟合,也出现了明显的 $4.30 \text{ \AA}$ 特征峰,揭示铁中心也以二齿-共顶点模式结合铀酰离子.他们认为这两类表面内配位络合物在解释针铁矿对铀高吸附容量时都很重要,哪个发挥主要作用取决于矿物表面形貌及各亲和面相对丰度大小,进而结束了上述共边还是共顶点配位模式之争.当体系含有 $100 \mu\text{mol/L}$ 磷酸根离子时,吸附数据显示,随着铀酰浓度和体系 pH 由 4 升高到 7,铀去除机理由吸附向沉淀转变.在 $C(\text{U})\leq 10 \mu\text{mol/L}$ 和 pH 4.0 条件下,针铁矿对铀的去

图1 针铁矿表面二齿-共边(2E)及二齿-共顶点(2C)配位铀酰离子示意图^[21](网络版彩图)

除机理主要是吸附, 拟合样品的 EXAFS 谱图可得到 1.78 Å 位置处的轴向氧壳层、赤道面劈裂氧壳层 ($\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}$ 键长分别为 2.3 和 2.5 Å)、3.6 Å 处的磷壳层与 4.3 Å 处的铁壳层. 其中近邻磷原子信号说明样品中的铀化合物含有单齿配位的磷酸根, 吸附数据中的铀和磷酸根离子同时富集的现象, 也证明了矿物表面绝大部分结合铀以 $\text{U}-\text{PO}_4$ 三元络合物形式存在. 解析沉淀的 EXAFS 谱图, 说明形成了准钙铀云母族矿物(如 chernikovite、 $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

铀是一种氧化还原活泼的铜系元素, 很多环境修复方法基于将 U(VI) 转化为几乎不溶的 U(IV) 矿物, 如晶质铀矿. 含有 Fe(II) 的吸附质, 具有氧化还原反应活性和表面吸附特性, 作为天然矿物和铁腐蚀产物在自然界中广泛存在. 这些吸附质在很大程度上控制着铜系元素在环境中的迁移、转化、富集和分散. 四方硫铁矿 ($\text{Fe(II)}\text{S}_{1-x}$) 是硫酸盐还原条件下形成的第一个硫化亚铁固相, 是其他稳定的硫化铁矿物, 如黄铁矿和胶黄铁矿的前体. 通过 EXAFS 分析, Moyes 等^[19]发现, 当铀的浓度比较低时, 铀在四方硫铁矿表面的局部氧化区域吸附, 与铁氧化物吸附机理相同. 当铀处理浓度较高时, 样品的 EXAFS 谱图拟合需要裂分赤道面上的氧原子为两个独立亚壳层, $\text{U}-\text{O}_{\text{eq}}$ 原子间距分别为 2.07~2.14 和 2.31~2.36 Å, 显然 2.1 Å 的间距对于铀酰赤道面氧来讲太短. 另外发现, FT-EXAFS 谱图中第一和第二壳层的特征峰强度随样品中铀含量增大而逐渐降低. 已知峰强度是配位原子数目和 Debye-Waller 因子(DW 因子)的函数, 配位原子数目减少、DW 因子增大会引起特征峰强度下降, DW 因子增大也表明体系无序度增加. 这些结果说明不能仅用一个简单的铀酰络合物来解释铀的去除, 样品中至少存在着含有 U(IV) 中心的氧化物相, 如 U_3O_8 , 这一结论符合广泛报道的 U(VI) 部分还原机理. Hyun 等^[23]利用静态吸附实验和 EXAFS 谱分析, 研究了无 O_2 和 CO_2 体系中四方硫铁矿与 U(VI) 相互作用机理. 铀起始浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 在研究的 pH 5~11 范围内铀可被完全清除, 接下来的碳酸盐溶液浸提实验说明绝大部分移除的 U(VI) 已被还原成了几乎不溶的 U(IV) . 样品 EXAFS 谱图(图 2)解析得出了 U(IV) 在 2.32~2.34 Å 处有 8~9 个近邻氧原子, 在 3.85~3.87 Å 处有 3.6~4.4 个 U 原子(对应很强的第二壳层信号峰, $\text{U(IV)}-\text{O}_2-\text{U(IV)}$), 这些结构参数与文献报道的低温非生物或生物源性晶质铀矿一致. 但与

图2 吸附铀后的四方硫铁矿 EXAFS (A)及相应 FT 谱图(B). (a) 铀酰溶液标准; (b) pH 5 样品; (c) pH 7 样品; (d) pH 10 样品; (e) 晶质铀矿标准; (f) Feff 8.10 计算得到的晶质铀矿谱图^[23]

水热法制备的晶质铀矿相比, 铀壳层的配位数偏低(水热法为 12)、DW 因子较大, 说明生成的晶质铀矿有序性稍差. 此外, EXAFS 结果也证明了四方硫铁矿能有效保护表面沉积的 UO_2 , 防止溶解氧对其氧化.

Huber 等^[24]报道了化学法合成的磁铁矿纳米颗粒在 24 h 内去除体系(pH 5~11)大于 90% 的铀. 他们说明铀氧化态决定 U-L_{III} 边 XANES 白线峰的位置, 氧化态升高吸收边向高能方向移动, 但是配位环境也有一定影响. 图 3 所示样品 XANES 谱图提供了磁铁矿上累积的铀以 U(IV) 和铀酸盐形式 $\text{U(V)}/\text{U(VI)}$ 存在的信息. EXAFS 谱图解析发现, 当体系 pH 为 5.7, 反应 550 d 后, 部分铀可能已进入磁铁矿八面体位点. 最近也有关于天然磁铁矿单晶(111)面吸附铀的报道^[25]. 当体系中没有 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 或仅有 CO_3^{2-} 时, 在 pH 5 和 10 条件下 U(VI) 在矿物表面吸附和还原同时发生, 且在磁畴界面出现 UO_2 纳米颗粒. CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 同时存在也抑制了 U(VI) 的还原, 相应 EXAFS 谱图(图 4)拟合给出了矿物表面的铀以 $\text{U(VI)}-\text{CO}_3-\text{Ca}$ 四元络合物形式存在, 拟合参数为 3.70 Å 位置有约 2Fe 壳层、2.94 Å 处 2~3C 壳层和 4.04 Å 处约 2Ca 壳层. 4.0 Å 附近的特征峰也可能是表面络合物中碳酸根 O_{dis} 单重及多重散射的贡献, 但扣除这些贡献并进行了 F-test 检验后, 依然得出表面络合物中包含 Ca 的结论.

Latta 等^[26]采集了美国衣阿华州山区泉水附近的土壤, 发现其中的结构型 Fe(II) 也能还原固定 U(VI) . 土壤表征说明大部分 Fe(II) 为黏土矿物成分, 似绿锈类相. 穆斯堡尔谱分析证明与 U(VI) 反应后, 土壤中

图3 磁铁矿及各标准样品 U-L_{III} 边 XANES 谱图^[24] 图4 含有 CO_3^{2-} 和 Ca^{2+} 体系(pH 5 和 10), 磁铁矿(111)面富集铀后, 样品的 EXAFS (a) 和 FT 谱图(b)^[25]

Fe(II)被氧化; XANES 结果表明, 样品中 U(IV、V、VI)共存, EXAFS 则得出 U(IV)没有形成晶质铀矿的结论, 因为在 $3.86 \text{ \AA}$ 附近没有 U(IV)-U(IV)特征峰, U(V、VI)也没有以铀酰离子结构存在, 因为谱图中 U-O_{ax} 成分显著下降. 当反应在空气气氛中时, 仅观察到 Fe(II)氧化为针铁矿, 没有 U(VI)的还原, 表明在该实验条件下铀的还原固定对氧气非常敏感.

2.1.3 锰氧化物

锰氧化物广泛存在, 具有大比表面积, 丰富的反应位点及强氧化活性, 因此锰氧化物即使在地下环境中少量存在, 相对于其他矿物(如铁氧化物), 对铀的迁移和转化也可以发挥重要影响. Wang 等^[27]将静态吸附实验与表面络合模型和 EXAFS 技术相结合, 研究了 U(VI)在化学法合成的水合软锰矿($\delta\text{-MnO}_2$)及采用芽孢杆菌制备的生物源性 MnO_2 表面的吸附行为. 化学法合成的 $\delta\text{-MnO}_2$ 与水生环境中存在的主要锰氧化物-水钠锰矿族矿物(MnO_{2-x} , Mn(III)比例决定 x)非

常相似. 拟合吸附样品的 EXAFS 谱图需要劈裂赤道氧壳层(U-O_{eq} 间距为 $2.29\sim 2.31$ 和 $2.46\sim 2.48 \text{ \AA}$)和引入锰壳层, 近邻锰与中心铀原子相距 $3.3\sim 3.4$ 或 $4.0\sim 4.4 \text{ \AA}$, 分别对应锰八面体位点的双齿-共边及单齿或双齿-共顶点配位模式, 说明铀在矿物表面形成了表面内配位络合物. 随着溶液 pH 和矿物不同, 各样品的 EXAFS 谱图拟合得到不同的锰壳层, 说明形成了不同的表面络合物. 在碳酸根、碳酸氢根离子存在的碱性条件下得到的样品, 拟合谱图时还需要 $2.9 \text{ \AA}$ 近邻碳原子, 表明表面内配位络合物中包含双齿配位的碳酸根. 接下来建立的表面络合模型成功模拟了在较宽 pH 及碳酸根离子浓度范围的铀吸附数据. 另外, 吸附数据显示, U(VI)与合成 MnO_2 的结合比生物源 MnO_2 要强, 但这种差别在吸附的 U(VI)配位环境上没有反映, 可能归因于两种锰氧化物中不同的 Mn(III)比例及阳离子空穴位点数目. Rihs 等^[28]在研究铀与水钠锰矿作用时也得到了类似的吸附机理. 如 pH ≤ 5 条件下, 矿物表面的 Mn 位点双齿-共边配位铀酰离子, 证据是在样品 FT-EXAFS 谱图中拟合得到的 $3.36\sim 3.40 \text{ \AA}$ 处锰壳层; pH 提高到 6 后, 相应的 EXAFS 谱图中没有 Mn 散射信号, 他们认为可能存在着 U-Mn 间距 $\geq 3.8 \text{ \AA}$ 的双齿-共顶点或单齿配位构型(结构见图 5), 但样品铀含量低, 信噪比差, 因而无法分辨该范围内的特征峰.

各类锰氧化菌在锰氧化物的形成过程中发挥着重要作用, 它们在土壤、海洋和淡水环境中广泛存在, 能在非常低的溶解氧水平, 酶催化 Mn(II)快速氧化为 M(III、IV). Webb 等^[29]研究了不同浓度铀酰离子存在下, 利用芽孢杆菌 SG-1 制备锰氧化物过程, 并采用 EXAFS 及 XRD 表征了铀是以吸附还是结构掺杂的形式与矿物结合. 低浓度铀($<1 \mu\text{mol/L U}$)处理组, 样品 FT-EXAFS 谱图除了轴向和赤道面氧原子特征峰外, 还需引入 $2.88 \text{ \AA}$ 处的碳壳层和 $3.30 \text{ \AA}$ 的锰壳层, 才能得到满意的拟合结果. 这表明铀在矿物表面形成了 U-CO₃ 三元络合物, 与 Mn 中心以双齿-共边模式配位. 高浓度铀($>4 \mu\text{mol/L U}$)处理组得到的样品, Mn K-边 EXAFS 谱图显示, 矿物不再为平面结构, 而是类钡锰矿的准隧道结构. U-L_{III} 边 EXAFS 谱图也发生了显著变化, 在 k 大于 $12 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现强震荡, 进一步拟合 FT 谱图得出锰氧化物的隧道结构以三齿配位与铀酰离子结合的结论. 中间过渡区样品的谱图, 清晰可见铀酰由表面络合物向隧道顶点络合模式的转

图5 H-水钠锰矿表面铀酰离子的两种配位方式(二齿-共边和二齿-共顶点)^[28]

化。最后,他们强调这种在矿物结构中的掺杂与通常形成铀的表面络合物相比,对铀将有更好的保留效果及稳定性。

2.1.4 碳酸盐矿物

碳酸盐矿物中的方解石广泛存在于土壤和近地面沉积物中,也是混凝土工程屏障的主要风化产物,已经证明方解石可通过吸附或结构掺杂机制捕获金属离子及放射性核素。Elzinga 等^[30]利用静态吸附实验,研究了 pH 7.4 和 8.3 及 $p(\text{CO}_2)=10^{-3.5}$ 条件下,铀在方解石水界面上的吸附行为,并应用 EXAFS 和时间分辨激光诱导荧光光谱(TRLFS)表征了吸附物种的配位微环境。<500 $\mu\text{mol/L}$ 铀处理的样品 EXAFS 谱图,除了轻微赤道氧壳层劈裂外,与溶液 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 相似,由于碳酸根 O_{dis} 单重及多重散射干扰无法确定 CO_3 桥连的 Ca 元素是否存在,因此不能明确给出铀酰在矿物表面是内层还是外层配位;样品 TRLFS 分析表明,随着铀处理浓度由 5 $\mu\text{mol/L}$ 提高到 500 $\mu\text{mol/L}$,方解石上累积的铀种态逐渐从三碳酸铀酰络合物向结构掺杂铀酰转变。5 mmol/L 铀处理组样品,FT-EXAFS 谱图则呈现出明显的氧壳层劈裂及碳壳层,结合吸附实验的数据及溶液中铀种态计算的结果,认为吸附样品中含有 CO_3 参与的铀氢氧化物沉淀,但谱图中没有 U-U 散射特征峰,说明沉淀中的铀原子没有近邻铀或 U-U 间距太离散,也可能形成了多相沉淀,样品 TRLFS 分析支持后者。据悉,英国深层地质处置场将用水泥材料回填,而且在很多设计中用到了工程水泥(如喷射混凝土)。随着时间延长,

水泥中的氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)和硅酸钙水合物与地下水中的碳酸根离子反应,形成新的矿物如方解石,使得处置场中方解石的量逐渐增多。最近有学者详细研究了 $5.27 \times 10^{-5} \sim 42 \mu\text{mol/L}$ 的铀在不同阶段的水泥渗出液中的化学行为^[31]。吸附数据表明,在早期水泥渗出液(pH 13.3)中,铀形成了胶体,不与方解石作用。在后期水泥渗出液(pH 10.5)中,铀浓度较低时形成表面络合物,而铀浓度较高时,表面络合及表面介导的铀(氢)氧化物沉淀反应共同在铀去除中发挥作用。沉淀的 EXAFS 谱图可由深黄铀矿结构参数很好拟合,但如文献报道,各种铀氢氧化物沉淀,如深黄铀矿和柱铀矿的 EXAFS 谱图没有显著差异^[32]。

Reeder 等^[33]利用 EXAFS、拉曼和发光谱技术研究了从含铀溶液中制备得到的方解石与文石结构中的铀微观配位环境。由图 6 EXAFS 谱可见,文石样品谱线显著不同于方解石样品,但与水溶液 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 相似。文石样品的谱图拟合结果为:距中心铀原子 2.42~2.44 Å 有约 6 个赤道面氧原子,2.94 Å 处有约 3 个碳原子,同时 4.1~4.2 Å 处出现 O_{dis} 信号,表明有 3 个碳酸根以二齿配位与铀酰离子结合,进一步说明文石样品中保留了 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ 结构。但对于方解石样品,赤道氧壳层最好的拟合结果是 2.33 Å 处有约 5 个氧原子,但 DW 因子较大($\delta^2=0.009 \sim 0.010 \text{ Å}^2$)。已知铀酰离子与 4、5 或 6 个赤道氧原子配位时, U-O_{eq} 间距分别为 2.28、2.37 和 2.47 Å,间接证明了拟合结果的可靠性,而 5 个赤道面氧原子说明至少有 1 个 CO_3 以单齿配位 U(VI)。同时出现的 2.9 和 3.2 Å 处的碳配位峰也说明体系中碳酸根双齿与单齿配位共存。

图6 文石、方解石样品 U-L_{III} 边 EXAFS 谱图^[33]

单齿配位碳酸根的存在可在一定程度上解释上述较高的结构无序性, 因为这些基团在适应主体结构时具有更大的调整空间. 这些结果表明, 铀在方解石结构中的掺杂需要改变原有配位方式, 这可能是铀更倾向于在文石中富集的原因.

2.1.5 磷酸盐矿物

鉴于磷酸铀酰的低溶解度以及铀在羟基磷灰石和骨磷灰石上的大量吸附, 磷灰石尤其是价廉的磷酸盐矿物及骨磷灰石, 已在环境污染修复领域得到应用. 为了评价磷灰石-原位可渗透反应墙技术的有效性, Fuller 等^[34]研究了在化学法制备的羟基磷灰石表面富集的铀的化学种态. 静态吸附实验中, 在系列铀酰离子起始浓度下(最高与体系总磷摩尔当量相同), 溶解态的铀几乎被完全去除(>99.5%). 吸附容量 ≤ 4.7 mg U/g 的羟基磷灰石样品, XRD 及 XAS 表征显示没有生成磷酸铀酰、铀酰氢氧化物及碳酸盐沉淀. 图 7 所示的所有样品的 FT-EXAFS 谱图拟合可得出, U(VI)有 2 个轴向氧, 6 个赤道面氧原子, 但赤道氧壳层有形变甚至劈裂现象, 说明矿物表面形成了铀酰表面络合物. 一些样品在 $3.8 \text{ \AA}$ 处拟合出约 1Ca 壳层, 说明矿物表面的 Ca-O_x ($x=6\text{O}$ 或 8O/F) 多面体以单齿或二齿-共边结合铀酰离子; 有些谱图 $2.99\sim 3.05 \text{ \AA}$ 位置也拟合出 U-P 壳层, 指认为磷氧四面体的二齿-共边配位构型, 矿物表面磷酸根中心结合铀或形成 U-PO_4 三元表面络合物均能产生这一散射特征峰. 体系含有 $4.8 \text{ mmol/L CO}_3^{2-}$ 时得到的样品, $3.57 \text{ \AA}$ 位置的 P 壳层说明矿物表面 PO_4 位点单齿配位, $2.91 \text{ \AA}$ C 壳层, 表明形成了 U-CO_3 三元表面络合物, 对于 $R+$

$\Delta R \sim 3.7 \text{ \AA}$ 处比较弱的散射峰, 他们尝试用 Ca、U 壳层及线性 $\text{U-C-O}_{\text{dis}}$ 路径拟合, 仍无法明确指认其归属, 突显 EXAFS 谱线复杂性. 吸附容量超过 7 mg/g 时, XRD、SEM-EDS 和 EXAFS 分析表明, 铀主要富集在品质磷酸铀酰次级矿物 chernikovite 中. 吸附容量介于二者之间的样品, EXAFS 谱图的线性二成分拟合得出两种富集机理共同发挥作用的结论. 在更接近可渗透反应墙技术应用的实际条件下, 进一步研究铀与骨粉及骨炭磷灰石结合机理时, 得到了相似的结论^[35]. 如铀吸附容量 $\leq 5.5 \text{ mg/g}$, U(VI)通过表面络合机制累积, 近邻 P 原子在 $3.5\sim 3.6 \text{ \AA}$, 说明吸附材料表面的磷酸根与铀酰离子单齿配位, 形成约 135° 的 U-O-P 键角. 吸附容量 $\geq 5.5 \text{ mg/g}$ 的样品, 体系不含碳酸根离子时, 铀形成了 Chernikovite 沉淀, 但加入被污染区域典型浓度的碳酸根离子后, 沉淀的形成受到抑制, 即使铀含量高达 12.3 mg/g , 也没有观察到沉淀. 此外分析 Fry Canyon 可渗透反应墙中回收的骨炭样品, 同样显示表面内配位络合机理发挥着主要作用, 因此它对铀的去除容量及使用寿命将显著不同于修复机理为沉淀反应的情况, 这再次强调了在开发和评价可渗透反应墙活性反应介质时, 研究反应机理的必要性.

2.1.6 凝胶和胶体

Allard 等^[36]研究了凝胶对铀的捕获机理, 凝胶来源于法国中部山区某铀矿的花岗岩氧化风化. 凝胶中除了铀外还含有大量 Si、Al 和 Fe. 傅里叶变换红

图7 含铀量为 $3.6\sim 4.7 \text{ mg/g}$ 的羟基磷灰石样品的 EXAFS (a) 及 FT 谱图(b). (b) 图中下标 bi 表示双齿, mono 表示单齿^[34]

外光谱(FTIR)、XRD 及 Al 和 Fe-K 边低温 XAS 表征说明这些凝胶由短程有序的硅酸铝和含水铁氧化物组成。所有凝胶样品铀的 XAS 谱图显示铀均以+VI 价氧化态存在。富 Si/Al 凝胶样品 EXAFS 谱图拟合得到了劈裂赤道氧壳层(2.33 Å 处 1.90 和 2.48 Å 处 1.80) 和 3.82 Å 处的 U-U 散射特征峰, 这些信息说明样品中存在铀酰离子多核水解产物, 这与相应溶液种态计算结果一致。铀多面体结构外, 拟合出的 3.3 和 3.7 Å 的硅壳层, 结构参数与硅钙铀矿^[37,38]一致, 说明凝胶的形成是 U 和 Si 共沉淀过程。富铁凝胶样品的 EXAFS 谱图, 数据质量较差, 因此 U-Fe、U-Si/Al 和 U-U 散射均不能准确指认, 也就无法确定铀是否形成了内配位络合物。这显著不同于上文论述的铁氧化物类矿物在吸附铀后, EXAFS 谱图中清晰的 U-Fe 配位壳层。他们解释富铁凝胶是在 Si 和 Al 存在下铁离子沉淀而成, 在含水铁氧化物中拥有最无序结构, 因而 EXAFS 数据质量差是可以理解的。他们推测含铀富铁凝胶对铀的捕获可能分两步进行: Si/Al 的络合及随后 U-Si/Al 存在的溶液中 Fe³⁺ 的沉淀。

U(IV)化合物, 如 UO₂ 和 U(IV)SiO₄ 溶度积很低, 在近中性环境中几乎不溶解, 可是一旦形成胶体, 情况则不同, 能在水体中迁移。Dreissig 等^[39]证明在近中性及碱性 pH 范围内, U(IV)可形成无定型 U(IV) (氢)氧化物胶体, 胶体 FT-EXAFS 谱图分析给出 U(IV)的第一配位壳层是 2.34~2.52 Å 位置的 6O 壳层, 3.85 Å 处有近邻 U(IV)原子。当体系含有硅酸根离子时, 随硅酸根离子浓度增加, U-O-Si 键逐渐取代 U-O-U 键构成胶体内部结构, EXAFS 谱图拟合参数为 U-O 间距变短至 2.23 Å 左右, 硅氧四面体二齿-共边结合 U(IV)的 Si 壳层位于 2.83 Å, 这些结果与水硅铀矿标样拟合参数相似。形成的硅酸盐胶体粒径≤20 nm, 10⁻³ mol/L 的浓度在水中可稳定分散数年, 他们认为胶体溶液稳定的原因是硅酸盐胶粒表面的负电属性。表 1 汇总了上文所述应用 EXAFS 谱学方法得到的铀在各类矿物表面结合的结构参数。

2.2 铀与微生物相互作用

微生物在自然界中无处不在。它们通过直接的酶促反应(如配体分子的分泌和生物还原等)、间接的非酶促反应及形成生物胶体等方式对放射性核素的环境迁移行为产生重要影响。了解微生物的生物地球化学活性并研究铜系核素与微生物之间的相互作

用对于理解铜系核素在环境中的分布、转化及迁移行为具有重要的科学意义。

Francis 等^[40]从新墨西哥州卡尔斯巴德核废物处置场分离得到了盐单胞菌, 并在手套箱 N₂ 氛下研究了它们对加入培养基(含有 K₂HPO₄, pH 6.5)或盐水中的铀化合物(硝酸铀酰、柠檬酸铀酰、EDTA 铀酰和碳酸铀酰)种态的影响, 铀起始浓度为 0.52 或 1.05 mmol/L。发现除碳酸铀酰化合物, 其他处理组溶液中均有沉淀析出。沉淀的 EXAFS 谱图分析表明, 盐水中形成的是 UO₂(OH)₂, 而培养基中得到的则是羟基磷酸盐(K(UO₂)₅(PO₄)₃(OH)₂·nH₂O)。随着细菌生长代谢, 铀沉淀会再溶解, 溶液 EXAFS 和紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)表征说明铀酰形成了[UO₂(CO₃)₂]²⁻络合离子, 他们认为是细菌代谢碳源向体系释放 CO₂ 所致。向体系加入碳酸铀酰化合物, 铀种态不会发生变化, 也不在细菌表面富集, 突显碳酸根离子对铀酰的强络合作用。Reitz 等^[41]研究了嗜酸热硫化叶古生菌在 pH 4.5 对铀的累积。发现细胞能快速络合 U(VI), 结合 XAFS 及 TRLS 这两种方法, 给出了细胞上的有机磷酸和羧基团参与了 U(VI)配位的结论。具体 EXAFS 谱图分析如下: R+ΔR=~1.3 和 ~1.8 Å 的两个特征峰, 分别对应 2 个轴向氧和约 5 个赤道氧原子壳层, 距中心铀原子 1.78 和 2.34 Å。但赤道氧壳层的 DW 因子较大(0.016 Å²), 表明赤道面上存在着不只一种类型的氧原子。裂分赤道氧壳层得到了两个亚壳层, U-O_{eq} 分别是 2.33 和 2.50 Å。2.33 Å 的 U-O_{eq} 间距^[42]及在 3.61 Å 处拟合得到的磷壳层表明此处为磷酸基团以单齿配位与铀结合; 2.50 Å 的 U-O_{eq} 间距^[43]和 2.91 Å 出现的 U-C 散射特征峰, 说明有机羧酸根也包含在铀赤道面, 实验 pH 条件下细胞上的有机羧酸已开始去质子化, 因此结果是合理的。TEM-EDX 表征发现, 绝大部分铀进入了细胞并与质膜内侧紧密相连, 进一步研究确认了铀处理引起该古生菌质膜通透性增加。这些结果与之前对细菌的研究形成鲜明对比, 尤其是嗜中性细菌, 它们主要通过分泌正磷酸根离子矿化 U(VI)实现铀的固定, 说明古生菌和细菌在细胞结构及生理属性方面存在较大差异。Gunther 等^[44]证明, 铀以磷酸(磷酰基)铀酰结合在根、芽、茎和叶子上, 与起始溶液中铀种态及植物种属(蓝黄羽扇豆、蒲公英、羔羊生菜)无显著关联。

微生物代谢产生的化学配体(如磷酸根离子)可在细胞外矿化铀酰离子, 从而达到铀的去除。Jroundi

表 1 各类矿物吸附的铀配位环境汇总

铀标准物质与各矿物	配位壳层	原子间距(Å)	配位数	备注
UO ₂ (H ₂ O) ₅ ²⁺	U-O _{ax}	1.77~1.81	2	下面 U(VI)轴向氧配位参数与此处同
	U-O _{eq}	2.4~2.46	5~6	
UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	U-O _{eq}	~2.4	~6	
	U-C	~2.9	3	
	U-O _{dis}	~4.26	3	
柱铀矿 ⁺	U-O _{eq1}	2.26	4	
	U-O _{eq2}	2.47		
	U(VI)-U(VI)	3.82~3.84	1.2	
	U(VI)-U(VI)	~4.5	1.4	
UO ₂ 晶体	U-O	2.37	8	
	U(IV)-U(IV)	3.87	12	
UO ₂ 纳米颗粒	U-O	2.32~2.35	7~9	近邻 U 数目较晶体低
	U(IV)-U(IV)	3.83~3.87		
黏土矿 ⁺	U-O _{eq1}	2.27~2.32	5~6	矿物表面氧原子
	U-O _{eq2}	2.36~2.48		矿物表面或 H ₂ O 中氧原子
	U-Si ₁ /Al ₁	3.1~3.3	1	E ²
	U-Si ₂ /Al ₂	3.7~3.8	1~2	单齿或 C ²
铁氧化物	U-O _{eq1}	2.32~2.35	2	铁中心
	U-O _{eq2}	2.41~2.48	2~3	水或 CO ₃ 配位
	U-Fe ₁	3.35~3.47	1	E ²
	U-Fe ₂	4.0~4.33	2	C ²
锰氧化物	U-O _{eq1}	2.29~2.32	4~7	
	U-O _{eq2}	2.45~2.48		
	U-Mn ₁	3.21~3.41		E ²
	U-Mn ₂	4.0~4.4		单齿或 C ²
磷酸盐矿物	U-O _{eq}	2.27~2.34	6	劈裂或大 δ 值
	U-P ₁	2.99~3.05		E ²
	U-P ₂	3.5~3.61	~1	单齿
	U-Ca	~3.81		Ca-O 多面体配位
碳酸盐矿物	U-O _{eq}	2.39~2.44	6	
	U-C ₁	2.88~3.07	~3	E ²
	U-C ₂	3.2		单齿
	U-O _{dis} 及 U-C-O _{dis} , U-C-O _{dis} -C 多重散射特征峰位	4.1~4.3	~3	

等^[45]利用 EXAFS 和 TEM 在分子水平上研究了铀矿酸度(pH 2.0 和 4.5)下, *M. Xanthus* 菌固定铀酰的机理. 样品 EXAFS 谱图拟合结果显示, 不同 pH 条件下与细菌结合的铀结构参数显著不同: pH 2.0 样品, 拟合结果与 Reitz 等^[41]的相似, 说明细胞通过有机磷酸络合方式累积铀; 而 pH 4.5 样品, 谱图拟合得到的 U-O_{eq}、U-P 与 U-U 原子间距等与准钙铀云母标样非常相似, 表明形成了磷酸铀酰沉淀. TEM 观察到 pH 2.0 时铀在细胞表面累积, 而 pH 4.5 时细胞壁上出现铀沉淀. 他们将这种磷酸矿化现象归因于细菌的磷酸酯酶活性. 已知游离的正磷酸根离子在土壤和水

生系统中几乎不存在, 通常被束缚在矿物或有机物相中, 而微生物可通过磷酸酶有效水解有机磷酸酯得到无机磷酸根离子. 对田纳西州橡树岭现场研究中心铀污染问题, Beazley 等^[46]开展了微生物磷酸矿化 U(VI)的研究. 实验中应用了从 FRG 污染土壤中分离得到的 3 个菌株(节细菌 X34、杆菌 Y9-2 和拉恩菌 Y9602), 发现其中两个菌株能有效水解有机磷酸酯(G3P), 可在 120 h 后沉淀模拟地下水中 73~95% 的铀, 并且在 pH 5~7 范围内酶活性最高, 铀酰沉淀速率最快. 样品 EXAFS 表征给出了沉淀是钙铀云母或准钙铀云母族矿物的结论, 但 pH 5.5 条件下得到的样品

谱图, 拟合得到的近邻 P 原子配位数是 2.35, 而 pH 7.0 时这一数值仅为 0.75, 说明铀的磷酸和氢氧化物沉淀同时存在. 值得一提的是, 在 pH 5.5 条件下细菌诱导形成的磷酸铀酰沉淀和化学方法制备的磷酸铀酰 EXAFS 谱图非常相似, 说明生物水解产生的正磷酸根离子与试剂级磷酸根在铀酰离子矿化方面没有显著差别.

已知异化金属还原菌可利用某些金属氧化物, 如铁氧化物和含铁黏土矿物, 作为电子受体进行生长代谢, 与此同时结构型 Fe(III)被还原为 Fe(II), 这些新生成的结构型 Fe(II)也可还原固定 U(VI). Veeramani 等^[47]用腐败希瓦氏菌 CN32 制备了两个典型的含 Fe(II)矿物: 磁铁矿和蓝铁矿($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). 磁铁矿样品的 XANES 显示当 Fe:U>10 时, 样品中的铀氧化态为+IV. 相应的 EXAFS 谱图表现出晶质铀矿的明显特征, 即 2.34 Å 处的第一配位氧壳层和 3.83 Å 处的 U(IV)壳层. 5.7~6.4 Å 的近邻铀原子数目同样显著低于 UO_2 晶体, 但和 UO_2 纳米颗粒数据相似. 此外, 经过巴氏灭菌和没有灭菌的磁铁矿样品, EXAFS 谱图没有显著差别, 说明细菌没有参与 UO_2 纳米颗粒的形成. 蓝铁矿样品中的铀也被完全还原. 然而, 样品的 EXAFS 谱图中没有 U(IV)-U(IV)散射特征峰, 说明形成了单核 U(IV)物种; SEM 下也没有观察到铀沉淀, 表明 U(IV)可能直接与表面配体结合, 属分子物种. 磷酸根是蓝铁矿结构成分, 拟合样品的 EXAFS 谱图显示 U(IV)有两个磷壳层, 分别距中心铀原子 3.1 和 3.8 Å 左右, 从而给出了 U(IV)与矿物表面的磷酸根位点配位的结论. 经磷酸根离子处理的磁铁矿吸附铀后也会得到单核 U(IV), 验证了磷酸根抑制 UO_2 的形成.

某些金属和硫酸盐还原菌也能直接还原 U(VI)获得生存的能量, 实现铀污染环境的修复. Boyanov 等^[48]研究了脱亚硫酸菌、厌氧性粘细菌 2CP-C、腐败希瓦氏菌 CN32 和化学还原剂(9,10-蒽氢醌-2,6-二磺酸盐(AH2QDS))对碳酸铀酰离子的还原固定, 并探讨了磷酸根离子对 U(IV)种态的影响. 所有体系中均观察到沉淀生成, 样品的 XANES 证实了 U(VI)被还原为 U(IV). 当体系不含磷酸根离子时, 厌氧粘性菌和希瓦氏菌还原 U(VI)得到的是纳米晶质铀矿, 脱亚硫酸菌和化学还原剂处理得到的则是碳酸 U(IV); 向体系加入 0.3 mmol/L 磷酸根离子时, 生成的沉淀 EXAFS 谱图都可用人形石($\text{CaU(IV)(PO}_4)_2$)结构参数

很好拟合, 说明得到了磷酸盐沉淀. 这些结果表明, 不同的细菌以不同方式还原固定铀酰离子, 存在磷酸根离子时, 优先形成磷酸 U(IV)化合物. 其中磷酸和碳酸 U(IV)化合物稳定性有待进一步确定. Fletcher 等^[49]研究了脱亚硫酸菌对 U(VI)的还原, 它们是土壤及地下微生物群落重要成员. 发现这类细菌能在 10 d 内, 将 100 $\mu\text{mol/L}$ U(VI)还原为 U(IV), XANES 结果证实了 U(VI)的有效还原. 但样品的 FT-EXAFS 谱图中没有 3.87 Å 附近的 U(IV)-U(IV)散射特征峰, 说明生成的不是晶质铀矿或 U(IV)多核物种. 此外距中心 U(IV)原子 3.0~3.8 Å 范围内, 至少可以拟合出两个轻原子壳层(如 C/N/O 和 P/S), 但由于配位峰重叠及振幅过小, 定量拟合比较困难. 他们推测单核 U(IV)可能直接与固相配体(如碳酸根、羧基及磷酸基团)结合或以分子矿物(如上述人形石)存在. Llorens 等^[50]发现了两种细菌, 即 *Cupriavidus metallidurans* CH34 和 *Rhodopseudomonas palustris* 能大量吸附铀, 并将铀以磷酸 U(IV)或 U(IV)-羧基化合物的形式固定, 各种金属离子、类金属或有机污染物对这一过程均无影响.

最近有研究报道, 环境存在的有机配体会削弱还原 U(IV)的有效固定. 例如, Francis 等^[51]发现在土壤、沉积物及各类废水中广泛存在的产芽孢厌氧菌 *Clostridia* 能还原 U(VI)的二核 2:2 柠檬酸配合物为 U(IV)的单核 1:2 化合物, 但产物溶于水, 显然与传统的细菌还原固定铀观点不同. 图 8 所示样品的 EXAFS 谱图给出了还原前后铀配位结构的显著改变. 对于还原后样品, 谱图拟合给出了一劈裂氧壳层, 在 2.28 Å 处有 4.5 个 O 原子, 2.50 Å 处有 3.8 个 O 原子, 说明两类不同氧原子在 U(IV)第一配位壳层内; 2.84 Å 的 C 壳层(3.5 个 C), 对应柠檬酸羧基配位; 没有观察到 U(IV)-U(IV)作用. 这些结果得出了单核双配位的 U(IV)-Cit₂ 的结构. Vazquez 等^[52]继续研究了邻苯二甲酸络合对 U(VI)细菌还原固定的影响, 环境中的邻苯二甲酸主要来源于腐殖酸和富里酸自然降解及合成塑料浸出物. 同样采用 XANES, 证明了 *Clostridium* 对 U(VI)有效还原; 样品 EXAFS 谱分析显示形成了 U(IV)-邻苯二甲酸二配位聚合物, 该聚合物以胶体形式存在, 粒径为 0.03~0.45 μm , 在环境中具有较大迁移性.

真菌也是土壤微生物群落中重要一员, 在很多金属和矿物形成和转化过程中发挥着重要作用. Fomina 等^[53]研究了典型的腐生菌、菌根菌及木腐真

图8 产芽孢厌氧菌还原柠檬酸铀(VI)前后样品的 EXAFS (a)及 FT 谱图(b); (c) 柠檬酸铀(IV)结构示意图^[51]

菌与铀氧化物(如 UO_3 和 U_3O_8)的相互作用. 发现所选真菌对铀均有较高耐受性, 而且能够溶解铀的氧化物, 并在菌丝体内蓄积, 负载容量可大于 80 mg U/g . EXAFS 谱图解析表明, 铀在绝大部分真菌中与磷酸根配位, 但在外生菌根真菌上, 观察到磷酸和碳酸根混合配位情况. SEM 清晰可见铀在菌丝体表面的沉淀, 一些沉淀由 XRD 表征归属为结晶良好的准钙铀云母矿, 如磷铀矿或 Chernikovite, 证明了真菌也能磷酸矿化铀酰离子.

3 超铀元素

3.1 超铀元素与矿物质相互作用

3.1.1 镎

镎(Np)是重要的超铀元素之一, 在自然界中几乎不存在, 但核反应堆中的铀通过中子反应可产生吨量级 Np. Np 的生物毒性大, 在大多数地下水 pH 条件下具有一定溶解性, 并且部分 Np 的同位素具有较长的半衰期(如 ^{237}Np 的半衰期为 $2.14 \times 10^6 \text{ a}$), 环境危害极大. 特别是 Np 具有多种氧化态, 在环境条件下极易发生价态转化, 进而加剧了其在环境中的迁移. 近年来, Np 在环境中的迁移行为及化学种态等基础研究成为环境领域重要且具有挑战性的研究课题. EXAFS 作为研究无序体系结构的有力工具, 在 Np 的种态研究方面正发挥着积极作用, 相关工作不断有文献报道. Combes 等^[54]利用 EXAFS 研究了 Np(V)在针铁矿表面的吸附结构. 一般认为, 在氧化体系中 Np 主要以 NpO_2^+ 形式存在. 在针铁矿表面, 这种 NpO_2^+ 离子通过内配位方式发生吸附. Np 与轴向氧的键长 $\text{Np}-\text{O}_{\text{ax}}$ 为 $1.85 \text{\AA}$, 同时赤道面有约 5 个 O 原子

与其配位, 键长为 $2.51 \text{\AA}$. 这与大多数文献报道的有赤道 O 参与配位的镎酰固相材料中 $\text{Np}-\text{O}_{\text{ax}}=1.82\sim1.90 \text{\AA}$ 的结果相符. Moyes 等^[55]报道了 NpO_2^+ 在微晶铁硫矿上的微观结构. EXAFS 分析表明, Np 与 4 个 O 原子的距离为 $2.25\sim2.26 \text{\AA}$, 与 3 个 S 原子的距离为 $2.61\sim2.64 \text{\AA}$, 与 2 个 Fe 原子的距离分别为 $3.91\sim3.95$ 和 $4.15\sim4.16 \text{\AA}$. 这一结果表明, Np 在硫铁矿表面发生了由 Np(V)向 Np(IV)的还原, 进而造成了 Np 轴向 O 的缺失及 S 与 Np(IV)的配位. 此结果与 Np(IV)在 FeS_2 表面的微观结构一致, 但与相同条件下铀的结构完全不同, 显示了厌氧条件下不同锕系元素的还原敏感性不同. Heberling 等^[56]利用 EXAFS 详细解析了 Np(V)在方解石表面的吸附结构. 由于 Np 在方解石表面上的吸附量较少, 导致 EXAFS 测定信噪比较低. 但经过仔细甄别和拟合仍然可以获得较可靠的结构信息: Np 与轴向 O 的键长 $\text{Np}-\text{O}_{\text{ax}}$ 为 $1.85 \text{\AA}$, 周围 5 个 O 原子在赤道平面与其配位, 键长 $\sim2.46 \text{\AA}$. 3~6 个羧基碳分布在 $\sim3.05 \text{\AA}$ 的位置, 同时 3~6 个 O 原子出现在 $\sim3.31 \text{\AA}$ 的位置. 这些结构信息表明, Np(V)经过内层配位吸附于方解石表面. 此外, Heberling 等^[57]继续研究了 Np(V)与方解石的共沉积行为. 使用全混流反应器在室温条件下使 Np(V)与方解石充分反应达 400 h, 并利用 Np L_{III} EXAFS 测定 Np(V)的配位结构变化. 结果表明, Np 与轴向 O 的键长为 $1.86 \text{\AA}$. 4 个羧基与 1 个 Np 原子通过单齿配位方式结合, 其中 4 个 O 原子与 Np 的距离为 $2.4 \text{\AA}$, 4 个 C 原子与 Np 的距离为 $3.2 \text{\AA}$. 通过文献调研可知, Np(V)与赤道 O 配位的键长与配位数直接相关. 配位数为 4 时, $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 键长为 $2.39 \text{\AA}$; 配位数为 5 时, $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 键长为 $2.39\sim2.52 \text{\AA}$; 配位数为 6 时, $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 键长为 $2.42\sim2.64 \text{\AA}$. 考虑到通过 EXAFS 拟合确定键

长和配位数时存在 10%~20% 的误差, 本研究得到的 $\text{Np}-\text{O}_{\text{eq}}$ 2.4 Å 与 4 配位或 5 配位情况一致. 综合以上分析及方解石的结构特点(Ca^{2+} 与 6 个羧基 O 单齿配位), 认为 Np(V) 与方解石发生相互作用后, Np(V) 占据了 Ca^{2+} 的晶格位点, 同时在第一配位层内 Np(V) 的两个轴向 O 取代了方解石的两个羧基基团, 进而出现了 Np(V) 在赤道面上 4 配位的情况.

3.1.2 钚

钚(Pu)因为多种同位素(如 ^{239}Pu 、 ^{241}Pu)具有高度易裂变性, 成为原子能工业的重要原料之一. Pu 的 5f 电子是离域和定域之间的过渡界线, 因此 Pu 被认为是最复杂的元素之一, 这决定了其环境行为及在环境中的种态比较复杂; EXAFS 常用来研究厌氧条件下 Pu 与矿物质之间的相互作用, 以评估 Pu 在环境中的迁移转化等行为. Kirsch 等^[58]通过 EXAFS 研究了 Pu(V)在 3 种含铁矿物质(Fe_3O_4 、 FeS 和 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$)表面的种态变化. 结果发现, Pu(V)在 3 种含铁矿物质存在时均易发生还原. 其中在 Fe_3O_4 表面 Pu 以 Pu(III)配合物的形式存在. Pu(III)与 9 个 O 原子的距离为 2.49 Å, 与 3 个 Fe 的距离为 3.54 Å, 说明此 Pu(III)配合物为三齿、三核及三共边模式. 在 FeS 和 $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 表面, Pu(V)则被还原成为 Pu(IV) O_2 . 类似的还原过程在 U(VI)体系中也存在: 当 U(VI)与 FeS 相互作用后, U(VI)并未与 S 原子发生配位形成内层表面配合物, 而是经过部分还原后生成了 U(VI)/U(IV)混合氧化物. Duff 等^[59]利用显微 EXAFS 技术在微观尺度上研究了 Pu(VI)在沸石化凝灰岩表面的吸附行为. 沸石化凝灰岩表面的富铁区域因为不发生 Pu 吸附, 因而可通过显微技术使 EXAFS 测定只在富锰蒙皂石区域进行, 提高了测试的针对性. 研究发现, 与大多数六价铜系核素不同, 在 EXAFS 谱中并未发现 Pu(VI)近邻轴向 O 与赤道 O 的壳层劈裂, 显示了 Pu(VI)在沸石化凝灰岩表面特殊的吸附行为.

3.1.3 镅

镅(Am)是继 Np、Pu 之后第三种超铀元素, 在自然界不存在, 是完全由人工合成得到的放射性元素. 核反应堆中通过中子反应也会产生一定量的 Am. 由于 Am 具有高毒性和强 α 放射性, 同时部分 Am 同位素半衰期较长(如 ^{243}Am 的半衰期为 7370 a), 对环境和人类健康存在潜在的危害性. 研究 Am 与矿物质之

间的相互作用以确定 Am 在环境中的迁移转化行为, 对于了解 Am 的潜在环境危害性具有重要意义. Stumpf 等^[60]通过 EXAFS 研究了 Am(III)与 6 L 水铁矿(Fh)之间的相互作用. 纯水铁矿不稳定, 很容易向更稳定的结晶性针铁矿或赤铁矿转化. 这种转化势必会对 Am(III)的吸附物种产生影响. 该研究中, 系统研究了不同 pH 条件下水铁矿转化对 Am(III)吸附物种的影响. 结果发现, 在 pH 5.5 和 8.0 时, Am(III)以二齿共角的形式吸附于 Fh 表面(图 9). EXAFS 拟合结果显示, Am-O 距离为 2.48 Å, Am-Fe 距离为 3.69 Å, 并且未发现 Am-Am 相互作用峰. 这说明在吸附过程中并未发生显著沉淀, 也没有多核表面物种生成. 随着 Fh 向针铁矿或赤铁矿转化, 在 pH 5.5 时, 吸附的 Am(III)开始解析, 而在 pH 8.0 时, 部分 Am 嵌入转化后的针铁矿或赤铁矿中.

3.2 超铀元素钚与微生物相互作用

Panak 等^[61]通过 EXAFS 测定研究了钚 Pu(VI)与有土壤细菌-球形芽孢杆菌细胞之间的相互作用. 研究发现, Pu(VI)主要与细胞表面的磷酸酯结合, 而羧酸酯则不参与配位. EXAFS 谱拟合结果显示, Pu(VI)与 2 个轴向 O 之间的距离 $\text{Pu}-\text{O}_{\text{ax}}$ 为 1.78 Å, 与 4.2 个赤道 O 距离为 2.42 Å, 与 1.5 ± 0.5 个 P 距离为 3.7 Å. 由于在拟合过程中 $\text{Pu}-\text{O}_{\text{ax}}$ 多重散射对 Pu-P 背散射的影响很大, 因此 P 的最终配位数通过对比 Pu(VI)水合物与 $\text{Pu}-\text{H}_2\text{PO}_4$ 标准物的 EXAFS 谱后拟合确定. Francis 等^[62]报道了在荧光假单胞菌作用下与柠檬酸等有机配体配位的 Pu(IV) ($10^{-8} \sim 10^{-5}$ mol/L)的生物转化过程. EXAFS 分析表明, 在 Pu/柠檬酸配合物中 Pu(IV)的内层配位数为 10, 包括 2.26 ± 0.02 Å 处的 5.0 ± 1.2 个 O、 2.41 ± 0.02 Å 处的 3.5 ± 0.8 个 O, 及 2.69 ± 0.02 Å 处的 1.5 ± 0.8 O. 这 3 个明显区分的 O 壳

图 9 Am(III)在水铁矿表面的吸附模式^[60]

层分别对应于水和其他未配位的 O、两个柠檬素分子的羧基 O、及柠檬酸的 α -羟基 O。基于这一结果, 认为 Pu 与柠檬酸的配合物为单核双配体配合物 [Pu(Cit)₂], 这与 ESI-MS 结果一致。当体系中没有细菌活性时, 这种 Pu/柠檬素配合物相对稳定。当体系中存在荧光假单胞菌时, 柠檬酸被逐渐代谢, 此时 Pu/柠檬酸配合物向 Pu 多聚离子转化。增加体系离子强度后, 柠檬酸的代谢受到抑制, 进而使 Pu 多聚离子的生成亦受到抑制。总之, Pu 的这种生物转化过程受体系中 Pu 与柠檬酸的比例、柠檬酸代谢程度及离子强度共同影响。

4 总结与展望

综上所述, 利用 XAS 对锕系核素在固液界面上的种态和微观配位结构研究对分析和评价放射性核素在环境中的化学行为, 为放射性污染治理提供技术和材料支持, 具有非常重要的科学意义。但 XAS 也有自身缺陷: (1) 为了得到较好的信噪比, 样品中待测元素浓度一般远高于真实环境样品。但随着第三代、第四代同步辐射光源的建设, 探测系统的更新换代, XAS 方法的灵敏度将会得到极大改善, 可以预见 XAS 在分析和评价真实的环境体系中锕系核素的安全性等方面将具有更重要的意义; (2) EXAFS 谱不

能分辨样品中待测元素形成的二种或多种不同的配位结构, 提供的是平均的结构信息, 可利用 TRLS 得到局部配位结构; 从化学角度讲, 无法提供键角信息, 这一缺点可依靠 XANES 部分解决; (3) EXAFS 谱图拟合中, 由于散射信号复杂(配位峰重叠及多重散射干扰等), 有时对周围配位壳层的定性及定量分析都非常困难。为了更加准确地了解锕系核素的化学行为, 需要与其他技术手段结合, 如上文提到的 SEM、TEM、XPS、XRD、TRLS 等, 才能得到更可靠的结果; (4) 尽管 XAS 为锕系体系的研究提供了便利, 但需注意检测过程中 X 射线对样品具有一定的辐照损伤, 有可能影响测试结果的准确性。已有研究发现, 电离辐照可导致样品出现相转变^[63]、晶格膨胀^[64]、形成点缺陷^[65]、引起热导率降低^[66]以及配位环境变化^[67]等。为了避免锕系样品与 X 射线发生作用, 亟需提高快速检测技术水平。

目前, 锕系元素环境化学方面的研究主要局限于铀, 对高放射性元素研究较少。随着计算机技术以及锕系计算化学的飞速发展, 同时借助于同步辐射技术, 锕系体系的几何和电子结构性质的研究将进一步深入, 而且相关研究领域有望能扩展到钍和超钍元素, 及其表面和界面性质等。总之, X 射线吸收谱学技术在未来锕系元素环境化学方面的研究将发挥不可替代的作用。

参考文献

- Hill DJ. *Nat Mater*, 2008, 7: 680–682
- Wen XD, Martin RL, Henderson TM, Scuseria GE. *Chem Rev*, 2013, 113: 1063–1096
- Knope KE, Soderholm L. *Chem Rev*, 2013, 113: 944–994
- Altmaier M, Gaona X, Fanghanel T. *Chem Rev*, 2013, 113: 901–943
- Lengeler B. *Adv Mater*, 1990, 2: 123–131
- Tan XL, Fang M, Wang XK. *Molecules*, 2010, 15: 8431–8468
- Shi WQ, Yuan LY, Wang CZ, Wang L, Mei L, Xiao CL, Zhang L, Li ZJ, Zhao YL, Chai ZF. *Adv Mater*, 2014, 26: 7807–7848
- 王祥学, 李洁, 于淑君, 张瑞, 李家星, 王祥科. 核化学与放射化学, 2015, 37: 329–340
- Maher K, Bargar JR, Brown GE. *Inorg Chem*, 2013, 52: 3510–3532
- Sylwester ER, Hudson EA, Allen PG. *Geochim Cosmochim Acta*, 2000, 64: 2431–2438
- Fernandes MM, Baeyens B, Dahn R, Scheinost AC, Bradbury MH. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 93: 262–277
- Sun YB, Li JX, Wang XK. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 140: 621–643
- Singer DM, Maher K, Brown GE. *Geochim Cosmochim Acta*, 2009, 73: 5989–6007
- Bernhard G, Geipel G, Reich T, Brendler V, Amayri S, Nitsche H. *Radiochim Acta*, 2001, 89: 511–518
- Krepelova A, Reich T, Sachs S, Drebert J, Bernhard G. *J Colloid Interf Sci*, 2008, 319: 40–47
- Schmeide K, Sachs S, Bubner M, Reich T, Heise KH, Bernhard G. *Inorg Chim Acta*, 2003, 351: 133–140
- Waite TD, Davis JA, Payne TE, Waychunas GA, Xu N. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5465–5478

- 18 Bargar JR, Reitmeier R, Davis JA. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 2481–2484
- 19 Moyes LN, Parkman RH, Charnock JM, Vaughan DJ, Livens FR, Hughes CR, Braithwaite A. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 1062–1068
- 20 Catalano JG, Fenter P, Park C. *Geochim Cosmochim Ac*, 2007, 71: 5313–5324
- 21 Sherman DM, Peacock CL, Hubbard CG. *Geochim Cosmochim Ac*, 2008, 72: 298–310
- 22 Singh A, Catalano JG, Ulrich KU, Giammar DE. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 6594–6603
- 23 Hyun SP, Davis JA, Sun K, Hayes KF. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3369–3376
- 24 Huber F, Schild D, Vitova T, Rothe J, Kirsch R, Schafer T. *Geochim Cosmochim Ac*, 2012, 96: 154–173
- 25 Singer DM, Chatman SM, Ilton ES, Rosso KM, Banfield JF, Waychunas GA. *Environ Sci Technol*, 2012, 46: 3811–3820
- 26 Latta DE, Boyanov MI, Kemner KM, O'Loughlin EJ, Scherer MM. *Appl Geochem*, 2012, 27: 1512–1524
- 27 Wang ZM, Lee SW, Catalano JG, Lezama-Pacheco JS, Bargar JR, Tebo BM, Giammar DE. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 850–858
- 28 Rihs S, Gaillard C, Reich T, Kohler SJ. *Chem Geol*, 2014, 373: 59–70
- 29 Webb SM, Fuller CC, Tebo BM, Bargar JR. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 771–777
- 30 Elzinga EJ, Tait CD, Reeder RJ, Rector KD, Donohoe RJ, Morris DE. *Geochim Cosmochim Ac*, 2004, 68: 2437–2448
- 31 Smith KF, Bryan ND, Swinburne AN, Bots P, Shaw S, Natrajan LS, Mosselmans JFW, Livens FR, Morris K. *Geochim Cosmochim Ac*, 2015, 148: 343–359
- 32 Catalano JG, Brown GE. *Am Mineral*, 2004, 89: 1004–1021
- 33 Reeder RJ, Nugent M, Lamble GM, Tait CD, Morris DE. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 638–644
- 34 Fuller CC, Bargar JR, Davis JA, Piana MJ. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 158–165
- 35 Fuller CC, Bargar JR, Davis JA. *Environ Sci Technol*, 2003, 37: 4642–4649
- 36 Allard T, Ildefonse P, Beaucaire C, Calas G. *Chem Geol*, 1999, 158: 81–103
- 37 Stohl FV, Smith DK. *Am Mineral*, 1981, 66: 610–625
- 38 Ginderow D. *Acta Crystallogr C*, 1988, 44: 421–424
- 39 Dreissig I, Weiss S, Hennig C, Bernhard G, Zanker H. *Geochim Cosmochim Ac*, 2011, 75: 352–367
- 40 Francis AJ, Dodge CJ, Gillow JB, Papenguth HW. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2311–2317
- 41 Reitz T, Merroun ML, Rossberg A, Steudtner R, Selenska-Pobell S. *Radiochim Acta*, 2011, 99: 543–553
- 42 Merroun M, Hennig C, Rossberg A, Reich T, Selenska-Pobell S. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 583–591
- 43 Denecke MA, Reich T, Pompe S, Bubner M, Heise KH, Nitsche H, Allen PG, Bucher JJ, Edelstein NM, Shuh DK. *J Phys Iv*, 1997, 7: 637–638
- 44 Gunther A, Bernhard G, Geipel G, Reich T, Rossberg A, Nitsche H. *Radiochim Acta*, 2003, 91: 319–328
- 45 Jroundi F, Merroun ML, Arias JM, Rossberg A, Selenska-Pobell S, Gonzalez-Munoz MT. *Geomicrobiol J*, 2007, 24: 441–449
- 46 Beazley MJ, Martinez RJ, Sobecky PA, Webb SM, Taillefert M. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 5701–5707
- 47 Veeramani H, Alessi DS, Suvorova EI, Lezama-Pacheco JS, Stubbs JE, Sharp JO, Dippon U, Kappler A, Bargar JR, Bernier-Latmani R. *Geochim Cosmochim Ac*, 2011, 75: 2512–2528
- 48 Boyanov MI, Fletcher KE, Kwon MJ, Rui X, O'Loughlin EJ, Loffler FE, Kemner KM. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 8336–8344
- 49 Fletcher KE, Boyanov MI, Thomas SH, Wu QZ, Kemner KM, Loffler FE. *Environ Sci Technol*, 2010, 44: 4705–4709
- 50 Llorens I, Untereiner G, Jaillard D, Gouget B, Chapon V, Carriere M. *PLos One*, 2012, doi: 10.1371/journal.pone.0051783
- 51 Francis AJ, Dodge CJ. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8277–8282
- 52 Vazquez GJ, Dodge CJ, Francis AJ. *Inorg Chem*, 2009, 48: 9485–9490
- 53 Fomina M, Charnock JM, Hillier S, Alvarez R, Gadd GM. *Environ Microbiol*, 2007, 9: 1696–1710
- 54 Combes JM, Chisholmbrase CJ, Brown GE, Parks GA, Conradson SD, Eller PG, Triay IR, Hobart DE, Meijer A. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 376–382
- 55 Moyes LN, Jones MJ, Reed WA, Livens FR, Charnock JM, Mosselmans JFW, Hennig C, Vaughan DJ, Patrick RAD. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 179–183
- 56 Heberling F, Brendebach B, Bosbach D. *J Contam Hydrol*, 2008, 102: 246–252
- 57 Heberling F, Denecke MA, Bosbach D. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 471–476
- 58 Kirsch R, Fellhauer D, Altmaier M, Neck V, Rossberg A, Fanghanel T, Charlet L, Scheinost AC. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 7267–7274
- 59 Duff MC, Newville M, Hunter DB, Bertsch PM, Sutton SR, Triay IR, Vaniman DT, Eng P, Rivers ML. *J Synchrotron Radiat*, 1999, 6: 350–352

- 60 Stumpf S, Stumpf T, Dardenne K, Hennig C, Foerstendorf H, Klenze R, Fanghanel T. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3522–3528
- 61 Panak PJ, Booth CH, Caulder DL, Bucher JJ, Shuh DK, Nitsche H. *Radiochim Acta*, 2002, 90: 315–321
- 62 Francis AJ, Dodge CJ, Gillow JB. *Radiochim Acta*, 2006, 94: 731–737
- 63 Utsunomiya S, Ewing RC, Wang LM. *Earth Planet Sc Lett*, 2005, 240: 521–528
- 64 Prieur D, Pagliosa G, Spino J, Caciuffo R, Somers J, Eloirdi R. *J Solid State Chem*, 2013, 199: 334–337
- 65 Beauvy M, Dalmaso C, Iacconi P. *Nucl Instrum Meth B*, 2006, 250: 137–141
- 66 Nishi T, Takano M, Akabori M, Arai Y. *J Nucl Mater*, 2013, 433: 531–533
- 67 Sykora RE, Raison PE, Haire RG. *J Solid State Chem*, 2005, 178: 578–583

Application of X-ray absorption spectroscopy in the study of environmental radiochemistry of actinides

Zijie Li¹, Liyong Yuan¹, Congzhi Wang¹, Lin Wang¹, Zhifang Chai^{1,2}, Weiqun Shi^{1*}

¹ Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

² School of Radiological and Interdisciplinary Sciences (RAD-X), Soochow University, Suzhou 215123, China

*Corresponding author (email: shiwq@ihep.ac.cn)

Abstract: Environmental radiochemistry of actinides is extremely important as for safety issues related with nuclear waste disposal. Synchrotron radiation based techniques, especially X-ray absorption spectrometry (XAS), can provide information on coordination structures of surface-adsorbed actinides on various oxides and minerals, which are helpful for understanding the migration behaviors and bioavailabilities of these radioactive elements. Recent progresses of environmental radiochemistry of actinides by means of XAS are therefore reviewed here, with emphasis on migration and transformation of actinides in different geological environment and biomass effects on environmental fate of actinides.

Keywords: Actinides, mineral materials, microorganism, synchrotron radiation, X-ray absorption spectroscopy

doi: 10.1360/N032015-00138