

放射性核素在天然黏土和 人工纳米材料上的吸附机理研究

王祥学^{1,2}, 李 洁¹, 于淑君^{1,2}, 张 瑞^{1,2}, 李家星¹, 王祥科^{3,*}

1. 中国科学院 合肥物质科学研究院 等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230000; 3. 华北电力大学 环境与化学工程系, 北京 102206

摘要:核能的利用过程中产生的放射性核素不可避免的释放到环境中, 给环境污染和人类健康带来重大危害。本文简单综述了近年来我国关于放射性核素在环境天然黏土材料和人工纳米材料上的吸附以及不同表征方法如 X-射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS)、荧光时间衰减光谱(time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)、X 射线光电子能谱(X-ray photoelectric spectroscopy, XPS), 并结合表面络合模型和理论计算化学, 研究和分析放射性核素在固体界面相互作用机理国内研究进展。通过本文综述, 可以为我国开展放射性核素在环境中的化学行为研究提供一些参考。

关键词:放射性核素; 吸附机理; 固液界面; 黏土材料; 纳米材料

中图分类号: O614.4; O643.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)05-0329-12

doi: 10.7538/hhx.2015.37.05.0329

Sorption Mechanism of Radionuclides on Clay Minerals and Manmade Nanomaterials

WANG Xiang-xue^{1,2}, LI Jie^{1,2}, YU Shu-jun^{1,2}, ZHANG Rui^{1,2}, LI Jia-xing¹, WANG Xiang-ke^{3,*}

1. Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China;

3. School of Environment and Chemical Engineering,
North China Electric Power University, Beijing 102206, China

Abstract: Large amounts of radionuclides are inevitably released into the environment with the development of nuclear power energy, which is dangerous to environment and human health. In this review, the different methods, such as X-ray absorption fine structure spectroscopy, time resolved laser fluorescence spectroscopy, X-ray photoelectric spectroscopy, surface complexation modeling and computational calculation, for the characterization of radionuclide sorption and interaction mechanism on solid-water interfaces and the research works in China were reviewed and discussed. The contents in this review are helpful for

收稿日期: 2015-03-16; **修订日期:** 2015-07-13

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划重点项目(91326202); 杰出青年科学基金资助项目(21225730)

作者简介: 王祥学(1976—), 男, 山东沂南人, 博士研究生, 放射化学专业

* **通信联系人:** 王祥科(1973—), 男, 山东沂南人, 博士, 教授, 主要从事环境放射化学相关研究, E-mail: xkwang@ipp.ac.cn, xkwang@ncepu.edu.cn

researchers to carry out research works about the physicochemical behavior of radionuclides in the natural environment.

Key words: radionuclides; sorption mechanism; solid-water interface; clay minerals; nano-materials

在核电的快速发展以及核能的和平利用过程中,从铀矿开采、核燃料加工、核能发电、乏燃料后处理和核废料的最终深层地质处置过程中,都不可避免的产生大量放射性核素,部分放射性核素会释放到环境中,给环境污染和人类健康带来严重威胁。同时,虽然释放到环境中的部分放射性核素可能浓度很低,其放射性衰变对人类造成的危害可以忽略不计,但是由于放射性核素在植物(包括粮食作物)中具有生物累积效应,最终会通过食物链富集在人体中,由于放射性核素的长寿命和放射性衰变,对人体造成的辐照效应,会对人类健康造成重大危害^[1-9]。因此,如何有效地去除环境中的放射性核素,或者对放射性核素进行有效的固定,避免其在环境中的迁移转化,对预防和控制放射性核素在环境中的化学行为,降低放射性核素对环境的污染,具有重要的科学意义。

1 放射性核素在黏土矿物表面作用机理研究

在放射性核素环境化学行为研究中,放射性核素在黏土矿物表面的吸附、在黏土中的扩散和迁移是目前国内研究放射性核素与黏土相互作用

的主要方法,通过静态吸附、毛细管扩散和柱实验迁移等宏观实验方法,得到不同实验条件下放射性核素与黏土矿物的作用数据基本趋势和规律,结合传统的模型如 Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Dubinin-Radushkevich、Flory-Huggins、Freundlich、Halsey、Langmuir、Redlich-Paterson、Sips、Temkin、Toth 等模型(表 1),结合表面络合模型(surface complexation models,SCMs),如三层络合模型(triple layer model, TLM)、扩散层模型(diffuse layer model, DLM)、恒定电容模型(constant capacitance model, CCM)和 Basic Stern 模型(basic stern model,BSM)等(图 1)^[10],对宏观吸附数据进行拟合计算,得到相关参数,判断放射性核素与黏土矿物的相互作用机理,如内层表面络合(inner-sphere surface complexation)、外层表面络合(outer-sphere surface complexation)、离子交换(ion exchange)、表面沉淀(surface (co)precipitation)等,如受 pH 影响明显而受离子强度影响弱的吸附,主要由内层表面络合决定,而如果受离子强度影响明显而受 pH 影响弱的吸附,主要由外层表面络合或者离子强度决定^[10-21]。

表 1 不同模型的数学公式
Table 1 Functional equations of different sorption models

模型 (Models)	等温线方程 (Functional equations)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$
Langmuir	$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(a C_e)$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{\max} \exp\left(-\left(\frac{RT \ln(C_e/C_s)}{\beta E_0}\right)^2\right)$
Flory-Huggins	$\lg \frac{\theta}{C_0} = \lg K_{FH} + n_{FH} \lg(1 - \theta)$
Halsey	$q_e = \left(\frac{K_H}{C_e}\right)^{1/n_H}$
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$q_e = q_{\max} \frac{BC_e}{q_{\max}(C_e - C_s)[1 + (B - 1)(C_e/C_s)]}$
Sips	$q_e = q_{\max} \frac{(K_S C_e)^\gamma}{1 + (K_S C_e)^\gamma}$
Toth	$q_e = q_{\max} \frac{b_T C_e}{(1 + (b_T C_e)^{n_T})^{1/n_T}}$
Redlich-Paterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^2}$

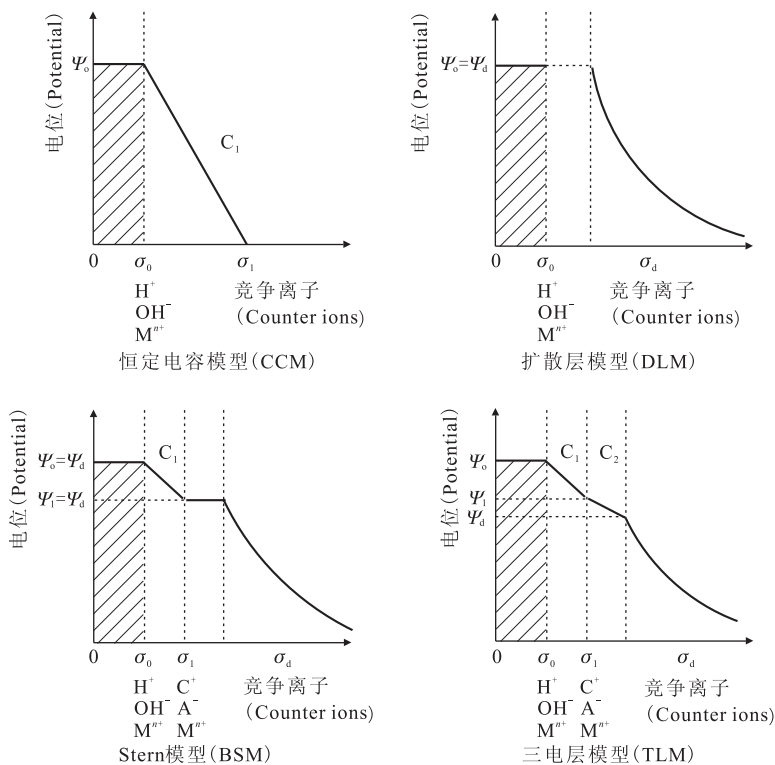


图 1 不同表面络合模型的结构示意图^[10]

Fig. 1 Structures of different surface complexation models^[10]

北京大学王祥云教授和刘春立教授带领的课题组、兰州大学吴王锁教授和郭治军教授带领的课题组、中国科学院等离子体物理研究所王祥科教授带领的课题组等在放射性核素在固液界面分配和表面络合模型分析放射性核素的作用机理方面,开展了大量的研究工作,特别是王祥云教授和刘春立教授独立自主开发的 CHEMSPEC 程序,解决了一些传统软件如 FITQEL 等中存在的一些缺点,可以准确的分析和拟合放射性核素在固液界面分配的性质^[22-33]。

宏观静态研究方法可以得到宏观条件下放射性核素与黏土矿物的界面作用(表 2^[10]),但是这些宏观条件下放射性核素在黏土矿物上的作用参数不能准确分析和评价放射性核素在环境中的化学行为,宏观条件下放射性核素的作用数据不能在分子水平上评价放射性核素的作用机理,因此,借助先进的光谱表征方法,在分子水平上得到放射性核素在黏土矿物上的化学形态和微观结构,可以准确分析放射性核素的作用机理。如荧光时间衰减光谱法(time resolved laser fluorescence spectroscopy, TRLFS)可以通过测量放射性核素的荧光性质如时间衰减和能量转移,给出放射性

核素第一壳层水分子的数目,通过第一壳层水分子的数目变化关系,判断放射性核素与黏土矿物的作用机理如内层络合、外层络合或者沉淀;X 射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, XAFS)技术是基于先进的同步辐射技术的一种表征方法,通过待测放射性核素与周围邻近的几个壳层原子的相互作用,利用同步辐射光源对待测放射性核素在特定波长下的谱图曲线进行傅立叶变换等计算,得到放射性核素与周围第一、第二甚至第三壳层原子相互作用的配位数、键长等信息,根据上述信息,可以判断放射性核素在黏土矿物上的存在形态和微观结构,这些信息可以准确判断放射性核素与黏土矿物的作用机理。X 射线光电子能谱(X-ray photoelectric spectroscopy, XPS)是根据黏土表面不同的功能基团的特征谱图以及与目标放射性核素结合后谱图特征的变化如能量转移、强弱变化等信息,得到放射性核素与不同功能基团的络合及不同功能基团对放射性核素吸附的贡献比例等信息,确定放射性核素在不同功能基团上的配位和络合。其他分析方法如红外光谱(Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR)、拉曼

表 2 放射性核素在固液界面上的主要反应^[10]
Table 2 Main reactions of radionuclides at solid-liquid interfaces^[10]

反应类型	反应方程
质子的表面配位	$\equiv\text{SOH}_2^+ \rightleftharpoons \equiv\text{SOH} + \text{H}^+$
	$\equiv\text{SOH} \rightleftharpoons \equiv\text{SO}^- + \text{H}^+$
离子的表面配位	$\equiv\text{SOH} + \text{Me}^{z+} \rightleftharpoons \equiv\text{SOMe}^{(z-1)+} + \text{H}^+$
	$2\equiv\text{SOH} + \text{Me}^{z+} \rightleftharpoons (\equiv\text{SO})_2\text{Me}^{(z-2)+} + 2\text{H}^+$
	$2\equiv\text{SOH} + \text{Me}^{z+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\equiv\text{SO})_2\text{MeOH}^{(z-2)+} + 2\text{H}^+$
(阴离子)配体的表面配位	$\equiv\text{SOH} + \text{L}^{n-} \rightleftharpoons \equiv\text{SL}^{(n-1)-} + \text{OH}^-$
	$2\equiv\text{SOH} + \text{L}^{n-} \rightleftharpoons \equiv\text{S}_2\text{L}^{(n-1)-} + 2\text{OH}^-$
三元表面配位	$\equiv\text{SOH} + \text{Me}^{z+} + \text{L}^{n-} \rightleftharpoons \equiv\text{SOMeL}^{(z-n-1)+} + \text{H}^+$
	$\equiv\text{SOH} + \text{Me}^{z+} + \text{L}^{n-} \rightleftharpoons \equiv\text{SOMeL}^{(z-n+1)+} + \text{OH}^-$
离子交换反应	$\equiv\text{XK} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \equiv\text{XH} + \text{K}^+$
	$2\equiv\text{XK} + \text{Me}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{X}_2\text{Me} + 2\text{K}^+$

光谱(Raman spectroscopy)、X 射线衍射(X-ray diffraction)等分析,通过分析特征峰的变化给出络合信息,或者通过衍射峰的峰位置变化得到结构是否改变等信息,对上述不同方法得到的信息综合分析,可以准确判断放射性核素与黏土矿物作用机理。

由于上海光源、北京光源、合肥光源和国内大多数分析测试中心前些年几乎不开展放射性核素的分析测量,甚至铀酰的 XPS 分析都需要特殊的申请和批准,而且国内对放射化学研究投入不足和不够重视,制约了环境放射化学的研究。最近几年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的进步,比如吴王锁教授、刘春立教授、王祥科教授等课题组在利用同步辐射技术研究放射性核素在环境中的化学形态方面的工作在国际重要学术期刊发表了系列研究论文,得到国外同行的高度评价和关注^[34-44],吴王锁教授和王祥科教授合作利用合肥光源 XAFS 线站开展了放射性核素¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu 在凹凸棒石上的吸附形态和微观结构研究(图 2^[37]),结果表明腐殖酸的不同添加顺序对于¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu 在凹凸棒石上的存在形态有明显的影响,在低 pH 条件下腐殖酸促进放射性核素的吸附,起到了“桥梁”的作用,而在高 pH 条件下,由于腐殖酸表面带负电荷,同时黏土矿物表面也带负电荷,腐殖酸的存在可能会降低吸附,放射性核素在黏土矿物表面形成非常强的内层络合物而将腐殖酸-放射性核素络合物吸附在黏土矿物表面,放射性核素

在腐殖酸和黏土矿物表面起到“桥梁”作用^[37]。随着反应时间增加,EXAFS 分析结果表明,¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu 在黏土矿物上的吸附形态发生明显变化,从稳定性弱的外层络合物转化为更加稳定的内层络合物或者表面多聚物,在分子水平上解释了放射性核素在黏土矿物表面的形态转化(图 3)^[38]。

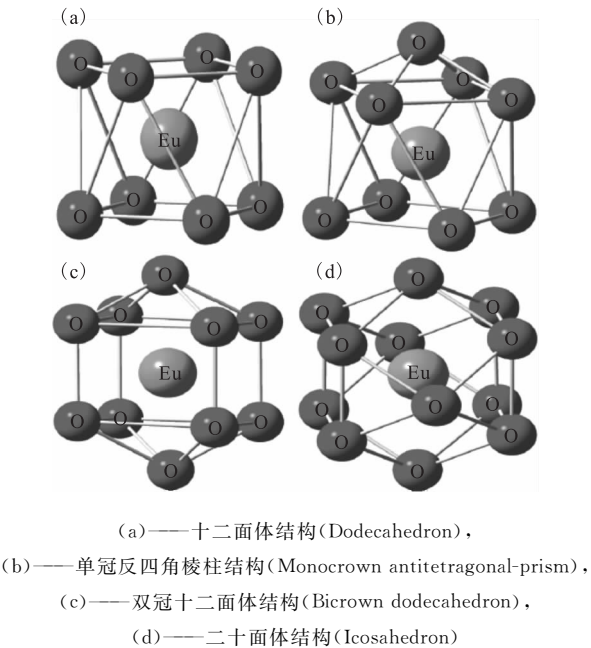
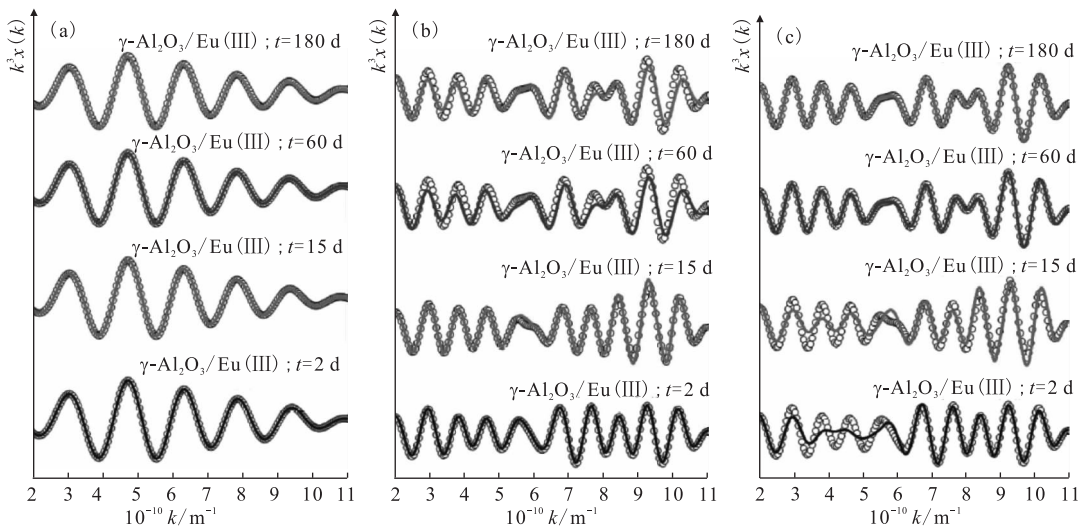


图 2 根据 EXAFS 分析结果给出的¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu(Ⅲ)在凹凸棒石上第一壳层的微观结构^[37]

Fig. 2 Different imaginary ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu(Ⅲ) structures according to EXAFS results of the first order coordination shells^[37]



图(a)是第一壳层的傅立叶变换拟合,图(b)和图(c)表示不同时间后第二壳层的 k 空间函数。点表示傅立叶变换实验点,图(a)中的实线表示 Eu-O 键的拟合,图(b)表示长和短的 Eu-Al 键拟合,图(c)表示长和短的 Eu-Al 键以及 Eu-Eu 键拟合(Fourier filtered first-shell contributions (a) and second-shell contributions (b and c) of binary $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Eu(III)}$ samples at various contact time after back-transformation into k space. Symbols represent the Fourier-filtered experimental data. The lines are fit with Eu-O scattering path (a), fit with the combination of a shorter and a longer Eu-Al scattering path (b) and fit with the combination of a shorter Eu-Al scattering path, a longer Eu-Al scattering path and a Eu-Eu scattering path (c))

图 3 不同反应时间对放射性核素¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu(Ⅲ)在氧化铝上的吸附 EXAFS 光谱分析^[38]

Fig. 3 Effect of aging time on the EXAFS spectra of ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu(Ⅲ) on alumina^[38]

Eu 等元素由于具有荧光性质,可以利用 TRLFS 技术测量 Eu(Ⅲ)等在体系中的存在形态,国内王祥科教授带领的研究团队与德国卡尔斯鲁研究中心合作,通过测量 Eu(Ⅲ)的荧光时间衰减分析 Eu(Ⅲ)的存在形态, Eu(Ⅲ)的荧光时间衰减光谱强度和测量滞后时间的关系为 $I = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$ (I 为滞后时间 t 的荧光光谱强度, I_0 为滞后时间为 0 时的荧光光谱强度, τ 为衰减时间)。如果 Eu(Ⅲ)存在两种形态,则 Eu(Ⅲ)的荧光时间衰减光谱与滞后时间的关系为 $I = I_0 \cdot \{\chi \cdot e^{-t/\tau_1} + (1-\chi) \cdot e^{-t/\tau_2}\}$ (χ 为衰减时间是 τ_1 的存在形态的含量, τ_1 是第一种存在形态的衰减时间, τ_2 是第二种存在形态的衰减时间)。通过衰减时间(τ)可以计算得到 Eu(Ⅲ)周围第一壳层水分子数的数目 ($n(\text{H}_2\text{O}) = 1.07k_{\text{obs}} - 0.62$, k_{obs} 是衰减常数, ms^{-1} , $k_{\text{obs}} = 1/\tau$)。该方法对分析放射性核素与黏土矿物相互作用前后的形态变化、判断放射性核素与黏土矿物的作用机理,具有重要的参考意义^[45-48]。

2 放射性核素与纳米材料的作用机理

天然黏土材料对于放射性核素具有较强的吸附能力,压实黏土作为深层地质处置库中的填充

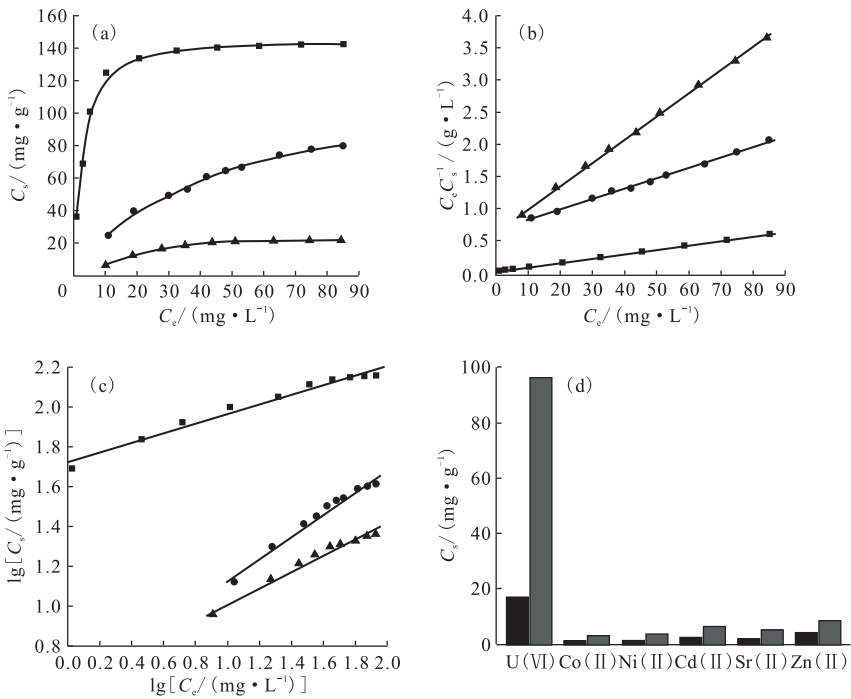
材料(如我国目前初步选定内蒙古高庙子膨润土作为填充材料)对于放射性核素具有较强的阻滞能力,能够有效地阻滞放射性核素在压实黏土中的扩散和迁移,但是天然黏土材料对放射性核素没有选择性,在放射性污染治理方面并不具有明显的优势。纳米材料由于表面具有大量的功能基团和高比表面积,其表面性质决定了纳米材料对放射性核素具有强的吸附能力,通过表面修饰特殊的功能基团,实现目标放射性核素高选择性富集,如将传统的冠醚基团修饰在纳米材料表面后,可以将传统的液液萃取改变为固液萃取,不但降低了溶液体积,而且能够将溶液中放射性核素高效富集在纳米颗粒表面,有效降低放射性废液体积。同时,将纳米材料与天然黏土材料结合后,利用纳米材料对放射性核素的高络合能力,实现放射性核素固定化,降低放射性核素在环境中的扩散和迁移转化,降低放射性核素对环境污染。

王祥科教授带领的课题组在 2005 年首次将多壁碳纳米管(multiwalled carbon nanotubes, MWCNTs)用于放射性废水中放射性核素²⁴³Am(Ⅲ)的吸附去除,结果表明放射性核素²⁴³Am(Ⅲ)在 MWCNTs 上的吸附受 pH 值影响较大而受离子强度影响较小,²⁴³Am(Ⅲ)在 MWCNTs 表面形成

非常稳定的络合物,部分²⁴³Am(Ⅲ)离子会随接触时间增加进入到 MWCNTs 管壁内部,吸附在碳纳米管表面的²⁴³Am(Ⅲ)离子在实验条件改变后会部分解吸,而进入到碳纳米管内部的²⁴³Am(Ⅲ)离子由于形成非常稳定的络合物而不会发生解吸现象^[49-50]。后来随着石墨烯制备技术的发展和应用,石墨烯逐步作为吸附材料应用于环境污染治理,并被应用于放射性污染治理。石墨烯由于具有巨大的比表面积和大量的表面功能基团,是目前所有材料中对放射性核素吸附能力最强的材料^[51-54],而且通过对放射性核素表面功能基团改变,研究不同功能基团对放射性核素的吸附贡献,证明不同功能基化的石墨烯对 U(VI)的吸附能力是氧化石墨烯>羧基化石墨烯>还原石墨烯,理论计算结果证明了氧化石墨烯与铀酰离子的结合能力最强^[55-56]。

尽管纳米材料对放射性核素具有非常高的吸附能力,但是对放射性核素并没有选择性,考虑到放射性废液中部分关键放射性核素的浓度低、而其他共存离子的浓度高的特点,为了能够有效地对低浓度放射性核素高效浓缩吸附,对纳米材料

进行表面功能化修饰,通过表面修饰的特殊功能基团实现对目标放射性核素高选择性吸附,是最有效的方法。传统的方法如化学方法、物理方法可以对纳米材料进行表面活化,将待修饰功能基团修饰在纳米材料表面,但是化学修饰方法需要消耗大量的化学试剂,而化学试剂本身就是环境污染物。物理修饰方法在修饰过程中生成的配位键能量比较低,结合不稳定,容易脱附而造成二次污染。通过大量研究,王祥科教授带领的课题组发现通过对等离子体能量和成分的调控,可以有效地对纳米材料进行表面活化而不破坏材料的结构,在等离子体气氛条件下同时活化纳米材料和待修饰基团,使纳米材料与修饰功能基团形成非常强的化学键而实现纳米材料的功能化修饰,同时在整个过程中不使用化学试剂,是一种环境友好的修饰技术,通过修饰的功能基团,可以实现目标放射性核素的高效和高选择性富集,如在碳纳米管表面修饰聚苯胺,实现了铀酰的高效富集;在石墨烯表面修饰聚吡咯,实现了铀酰的高选择性吸附,其他共存离子的影响几乎忽略不计(图 4^[57])。纳米材料的功能化修饰后,通过修饰的特殊功能



(a)——吸附等温线(Sorption isotherms), (b)——Langmuir 模型拟合(Langmuir isotherms),
(c)——Freundlich 模型拟合(Freundlich isotherms), (d)——共存离子的影响(Selective sorption capacities of coexistent ions)
(a, b, c): ■——GO/PPy, ●——GO, ▲——PPy

图 4 聚吡咯修饰石墨烯对 U(VI) 的吸附^[57]

Fig. 4 Sorption of U(VI) ions on GO, PPy and GO/PPy composites^[57]

基团与放射性核素的络合能力,提高放射性核素的高选择性吸附,是对复杂体系中低浓度放射性核素高效去除的有效方法^[57-61]。

3 放射性核素计算化学研究

部分放射性核素由于不具有荧光性质或者由于实验条件的限制,不能开展实验室研究工作,因此理论计算研究放射性核素与环境介质的界面相互作用,对于评价放射性核素在环境中的化学行为,具有非常重要的意义。当前计算技术的飞速发展以及大型并行计算的出现,使得理论研究、尤其是相对论量子化学计算成为实验研究的重要辅助工具。利用理论计算研究放射性核素与环境介质的界面相互作用机制,从分子水平上分析放射性核素在环境介质上的作用机理,并与实验结果进行对比和分析,可使实验研究更具有针对性和目标性。采用从头算法(ab initio)和密度泛函理论(density functional theory, DFT)研究放射性核素在黏土上的吸附形态进行理论计算,并与光谱技术(XPS、EXAFS 和 TRLS 等)测量和分析结果进行对比分析,评估放射性核素在环境中的作用,具有重要的参考意义。

近年来,铜系元素的水溶液化学一直是铜系理论化学研究领域的热点之一。掌握铜系元素在水溶液中的形态分布、配位性质、光谱结构、热力学等基础数据,不仅有助于丰富铜系化学理论,还可对放射性核素在固液界面的相互作用机理分析有重要帮助。近年来,国内科研机构在铜系水溶液化学领域已经深入开展了不少理论研究,涉及 U(VI)、Np(VI)、Pu(IV)、Pu(VI)、Am(III)、Cm(III)等一系列铜系阳离子,主要研究内容包括铜系阳离子的水合行为、铜系离子在石墨烯等纳米材料表面的吸附行为等^[62-70]。对氧化石墨烯的模拟^[68-69]揭示了 U(V)、Np(V) 和 Pu(IV, VI) 在石墨烯边界上的吸附结构及其官能团选择性。开发基于偕胺肟基的吸附剂是海水提铀技术的核心研究内容,文献^[70]采用准相对论密度泛函方法模拟了烷基链上嫁接偕胺肟基、羧基等多官能团时对 U(VI) 的萃取行为,比较了各种官能团组合对萃取稳定性和配位结构等的影响。

事实上,铜系元素在水溶液中的萃取、分离、水合、吸附等性质涉及诸多复杂因素,如铜系元素的形态分布、有机配体或吸附材料的种类、平衡离子的浓度与种类、溶剂效应等。在电子水平上模

拟铜系材料不仅需要考虑相对论效应和强电子相关效应,存在于材料基态附近的大量近简并电子态也极大地增加了分子体系的收敛难度,这导致铜系材料的量子化学计算难度较大且对计算条件要求较高。相比之下,在原子/分子尺度上模拟铜系材料则面临着实验数据有限、绝大部分铜系元素力场缺失等现实困难。

综上所述,对铜系元素水溶液化学的理论研究未来还有待深入,一方面要依赖于多尺度模拟技术的结合,另一方面迫切需要实验研究提供必要的实验数据以补充和完善现有理论模型与方法,尤其是在力场开发方面。影响计算精度的另一个因素是理论计算过程中采用的模型大小,而较大的分子模型对当前的超级计算能力提出了更高的要求,因此还有待于 CPU/GPU 性能的显著提升和并行计算能力的继续改进。

4 结论与展望

综上所述,放射性核素在固液界面上的化学形态和微观结构研究对于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,具有重要的科学意义。放射性核素在环境介质上的微观结构研究中,基于同步辐射光源的 XAFS 作为一种强有力的结构分析技术,在研究放射性核素界面反应中发挥重要作用, XAFS 技术对于分析环境中放射性核素与其他有机或者无机离子配位、键长等微观结构的分析,具有独特的优势。随着第 3 代、第 4 代同步辐射光源的建设, XAFS 技术在放射性核素在多相界面相互作用研究领域具有非常重要的地位,尤其是随着光源能量的提高,对应环境真实样品中待测放射性核素浓度要求降低,在分析和评价真实自然环境体系中放射性核素的安全性等方面具有重要的意义。同时,虽然 XAFS 技术对研究放射性核素的微观结构方面具有独特的优势,但是我们也应该认识到没有一种技术是完美无缺的。比如真实环境体系的复杂性,如微生物的存在、成分复杂、共存金属离子相互影响等,都会对 XAFS 分析产生影响,而且 XAFS 谱图分析只能揭示放射性核素与周围配位离子的平均配位环境,不能准确给出单个配位原子之间的关系。

荧光时间衰减光谱法是一种研究局部结构的有效方法,其灵敏性高、工作范围广,通过光谱图

中的 f-f 电子跃迁,可以提供放射性核素局部结构的有效信息,通过放射性核素荧光光谱的衰减时间可以计算得到第一层的水分子数,通过第一层水分子的数目判断放射性核素与黏土矿物的作用机理,如失水较多的情况下放射性核素与黏土矿物主要由内层络合决定,形成非常稳定的络合物,这种络合物与黏土材料结合力强,在环境条件改变的情况下不容易解吸,而失水较少的情况下,放射性核素与黏土矿物主要以外层络合或者离子交换为主,这种络合形式结合能力弱,在条件改变的情况下容易从黏土矿物上解吸下来,在环境中容易迁移而造成二次污染。但是由于放射性核素第一壳层水分子和—OH 无法通过荧光时间衰减光谱获得,因此通过该方法计算得到的第一壳层的数目是 H₂O 和—OH 的数目之和,这种研究方法无法准确给出放射性核素在黏土矿物上的准确存在形态。

通过理论模拟计算,可以在分子水平上给出

放射性核素在不同条件下在材料表面的结合形态和结合能等相互作用信息,尤其是在实验室不能提供的实验条件下,可以通过理论计算得到放射性核素与材料在不同条件下的结合形式,判断放射性核素的化学性质和在环境中的化学行为。在理论计算中,由于材料表面的复杂性以及放射性核素在不同环境条件下的存在形态的复杂性,在理论计算建模中必须进行简化,才能使计算简单快速,因此在理论计算过程中放射性核素的理论计算是基于特定的假设基础上得到的数据,与真实的实际环境条件有一定的差距,无法准确完美地描述放射性核素在真实环境中的形态和化学行为。考虑到目前部分放射性核素由于受到各种实验条件和测试手段的限制,无法从实验上开展相关研究工作,理论计算是一种比较切实可行的方法。通过对大量文献的阅读,将各种方法的优缺点进行了总结和归纳,具体列于表 3。

表 3 各种分析方法的优、缺点

Table 3 Information available, advantages, and disadvantages for different analytical approaches

分析表征方法	可以得到的信息	优点	缺点
表面络合模型 (SCMs)	可以通过酸碱滴定曲线分析表面酸碱性质,描述体系条件对吸附的影响,得到表面络合反应以及反应热力学常数等宏观反应性质	可以给出表面和溶液中的形态,通过体系变化可以给出相关的反应常数	只能给出一些假定的反应,对于一些混合物和非均相反应,比较困难
X 射线吸收精细结构光谱 (XAFS)	能够得到配位数、键长、周围第一和第二壳层的配位原子的类型等性质	对大部分元素都可以分析测量,对样品(液体、固体)等没有特别要求,通过光谱分析可以给出存在的形态和微观结构	只能提供平均键长和配位数,对于是否在固体或者液体中,无法给出准确信息,对一些元素无法给出区别如 C、N、O 或者 S、Cl,或者 Mn 和 Fe
荧光时间衰减光谱 (TRLFS)	通过荧光光谱的变化和衰减寿命,可以得到第一壳层水分子的数目	金属离子的光谱信息非常灵敏,可以在很低的浓度条件下得到光谱信息	不同形态和衰减寿命的离子不能同时测量,温度对于设备影响较大
X 射线光电子能谱(XPS)	可以得到氧化态、化学成分、配位信息等表面和近表面结合信息(H 和 He 除外)	XPS 是高灵敏的分析技术,对表面结合组成分析具有很高的灵敏性,特别是表面在 3~30 个原子厚度(1~10 nm)的分析,具有很好的灵敏度	整个测量需要在真空条件下,有可能改变样品的性质,而且浓度要求较高
拉曼光谱 (Raman)	根据 Raman 光谱可以给出结构信息,信号强度变化反映结构的变化和吸附形态变化	Raman 光谱对于结构变化非常灵敏,不需要样品单独制备,对样品没有特殊要求	Raman 信号变化比较弱,其他杂质可能影响信号变化
密度泛函理论计算(DFT)	能够提供结构、结合能等变化,可以判断反应是否进行	描述吸附分子反应和吸附机理,以及可能的路径	不同结构之间的能量比较仍然比较困难,准确性比较低

为了更加准确了解放射性核素的界面作用机理,需要结合其他技术手段和仪器,如用原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、透射电镜(transmission electron microscope, TEM)、高精度微量热技术(IMC)可以分析放射性核素和表面功能基团的相互作用热力学信息,X射线光电子能谱(XPS)可以分析放射性核素与不同功能基团之间络合物的组成、贡献和相对含量。同样,其他技术与EXAFS技术一样具有明显的优缺点,任何一种技术不能完全分析放射性核素与环境介质的界面相互作用机理,必须几种分析方法进行有效结合,才能准确分析放射性核素与环境介质的界面相互作用,如分子直接的交互信息可以利用核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance, NMR)或红外光谱(infrared spectroscopy, IR)获得,电子顺磁共振波谱(electron paramagnetic resonance, EPR)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、质谱(mass spectroscopy, MS)等技术互相补充,可以得到反应中间产物、反应结合能、结构变化等信息,这些信息和理论计算、实验结果、模型分析等相互结合和验证,就可以比较准确地研究放射性核素在环境介质中的微观反应机理,更加准确地分析放射性核素在环境中的化学行为。关于放射性核素在环境中的化学行为研究,由于放射性核素的低浓度和体系样品的复杂性,决定了放射性核素在环境体系中研究的困难性。

参考文献:

- [1] Wang X K, Chen C L, Du J Z, et al. Effect of pH and aging time on the kinetic dissociation of $^{243}\text{Am}(\text{III})$ from humic acid coated $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: a chelating resin exchange study[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(18): 7084-7088.
- [2] Liu P, Qi W, Du Y F, et al. Adsorption of thorium(IV) on magnetic multi-walled carbon nanotubes[J]. Sci China Chem, 2014, 57: 1483-1490.
- [3] Yu T, Fan Q H, Wu W S, et al. Sorption of Am(III) on attapulgite/iron oxide magnetic composites: effect of pH, ionic strength and humic acid[J]. Radiochim Acta, 2012, 100: 753-758.
- [4] 邵大冬, 许笛, 王所伟, 等. pH值和离子强度对放射性核素镅在MX-80黏土上的吸附影响和模型研究[J]. 中国科学B辑:化学, 2008, 38: 1025-1034.
- [5] 许君政, 范桥辉, 白洪彬, 等. 离子强度、温度、pH和腐殖酸浓度对Th(IV)在凹凸棒石上吸附的影响[J]. 核化学与放射化学, 2009, 31(3): 179-185.
- [6] 胡君, 谢治, 贺博, 等. 静态法和X射线精细结构光谱技术研究腐殖酸对Eu(III)在高庙子膨润土上吸附影响[J]. 中国科学B辑:化学, 2010, 40: 567-576.
- [7] Yang S T, Sheng G D, Tan X L, et al. Determination of Ni(II) sorption mechanisms on mordenite surfaces: a combined macroscopic and microscopic approach[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75: 6520-6534.
- [8] Yang S B, Hu J, Chen C L, et al. Mutual effect of Pb(II) and humic acid adsorption onto multiwalled carbon nanotubes/poly(acrylamide) composites from aqueous solution[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(8): 3621-3627.
- [9] Lv K, Zhao G X, Wang X K. A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management[J]. Chinese Sci Bulletin, 2012, 57: 1223-1234.
- [10] 谭小丽. 放射性核素与重金属离子在氧化物上的吸附及机理研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2009.
- [11] Chen C L, Wang X K, Nagatsu M. Europium adsorption on multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composite in the presence of polyacrylic acid[J]. Environ Sci Technol, 2009, 43(7): 2362-2367.
- [12] Sheng G D, Yang S T, Sheng J, et al. Macroscopic and microscopic investigation of Ni(II) sequestration on diatomite by batch, XPS and EXAFS techniques[J]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 7718-7726.
- [13] 盛国栋, 杨世通, 赵东林, 等. 静态法和EXAFS技术研究Eu(III)在钛酸纳米管上的吸附行为和微观机制[J]. 中国科学B辑:化学, 2012, 42(1): 60-73.
- [14] 杨世通, 盛国栋, 郭志强, 等. 静态法和EXAFS技术研究放射性核素 $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ 在丝光沸石上的吸附机理[J]. 中国科学B辑:化学, 2012, 42(6): 844-855.
- [15] 盛国栋, 杨世通, 郭志强, 等. 纳米材料和纳米技术在核废料处理中的应用研究进展[J]. 核化学与放射化学, 2012, 34(6): 321-330.
- [16] Sun Y B, Li J X, Wang X K. The retention of uranium and europium onto sepiolite investigated by macro-

- scopic, spectroscopic and modeling techniques[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 140: 621-643.
- [17] Wang X X, Zhang S W, Li J X, et al. Fabrication of Fe/Fe₃C porous carbon sheets from biomass and their application for simultaneous reduction and adsorption of uranium(VI) from solution[J]. *Inorg Chem Front*, 2014(1): 641-648.
- [18] 任雪梅, 杨鑫, 赵桂霞, 等. 等离子体诱导乙烯吡啶修饰多壁碳纳米管富集放射性核素 Co(II)[J]. *核化学与放射化学*, 2012, 34(6): 331-336.
- [19] 杨鑫, 任雪梅, 吴西林, 等. 纳米球状碳酸钙对水中铀酰离子的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2012, 34(6): 337-340.
- [20] 迟亚玲, 陈元涛, 邵大冬, 等. 时间、固液比、pH 值、离子强度、腐殖酸等因素对钴离子在凹凸棒石上吸附的影响[J]. *核化学与放射化学*, 2012, 34(6): 347-351.
- [21] 陈亮, 于少明, 胡君. 放射性核素⁶³Ni(II)在膨润土上的吸附[J]. *核化学与放射化学*, 2012, 34(6): 352-357.
- [22] Wang X Y, Chen T, Liu C L. Models used in deep geological deposit of high-level radioactive waste[J]. *Progress Chem*, 2011, 23: 1400-1410.
- [23] Wang X Y, Chen T, Liu C L. Chemical speciation code CHEMSPEC and its applications[J]. *Sci China B: Chem*, 2009, 52: 2020-2032.
- [24] Chen Z Y, Jin Q, Guo Z J, et al. Surface complexation modeling of Eu(III) and phosphate on Na-bentonite: binary and ternary adsorption systems[J]. *Chem Eng J*, 256: 61-68.
- [25] Ye Y L, Chen Z Y, Montavon G, et al. Surface complexation modeling of Eu(III) adsorption on silica in the presence of fulvic acid[J]. *Sci China Chem*, 2014, 57: 1276-1282.
- [26] Hou Z X, Shi K L, Wang X L, et al. Investigation of Se(IV) sorption on Na-kaolinite: batch experiments and modeling[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2015, 303: 25-31.
- [27] Jin Q, Wang G, Ge M T, et al. The adsorption of Eu(III) and Am(III) on Beishan granite: XPS, EPMA, batch and modeling study[J]. *Appl Geochem*, 2014, 47: 17-24.
- [28] Fan Q H, Guo Z J, Wu W S. Radionuclide sorption at solid-water surfaces: models and applications[J]. *Progress Chem*, 2011, 23: 1429-1445.
- [29] Guo Z J, Xu J, Shi K L, et al. Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: experimental and modeling studies[J]. *Colloid Surf A*, 2009, 339: 126-133.
- [30] Guo Z J, Su H Y, Wu W S. Sorption and desorption of uranium(VI) on silica: experimental and modeling studies[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97: 133-140.
- [31] Hu J, Chen C L, Sheng G D, et al. Adsorption of Sr(II) and Eu(III) on Na-rectorite: effect of pH, ionic strength, concentration and modeling[J]. *Radiochim Acta*, 2010, 98: 421-429.
- [32] Tan X L, Hu J, Montavon G, et al. Sorption speciation of nickel(II) onto Ca-montmorillonite: batch, EXAFS techniques and modeling[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10953-10960.
- [33] Sun Y B, Yang S T, Sheng G D, et al. Comparison of U(VI) removal from contaminated groundwater by nanoporous alumina and non-nanoporous alumina[J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 83: 196-203.
- [34] Sun Y B, Wang Q, Chen C L, et al. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by Batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(11): 6020-6027.
- [35] Yang Z W, Kang M L, Ma B, et al. Inhibition of U(VI) reduction by synthetic and natural pyrite[J]. *Environ Sci Technol*, 2014, 48(18): 10716-10724.
- [36] Tan X L, Fan Q H, Wang X K, et al. Eu(III) sorption to TiO₂ (anatase and rutile): batch, XPS, and EXAFS study[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(9): 3115-3121.
- [37] Fan Q H, Tan X L, Li J X, et al. Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS and EXAFS techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(15): 5776-5782.
- [38] Yang S T, Sheng G D, Montavon G, et al. Investigation of Eu(III) immobilization on γ -Al₂O₃ surfaces by combining batch technique and EXAFS analysis: role of contact time and humic acid[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 121: 84-104.
- [39] Sun Y B, Shao D D, Chen C L, et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide supported polyaniline [J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9904-9910.

- [40] Hu J, Xie Z, He B. Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ on GMZ bentonite in the absence/presence of humic acid studied by batch and XAFS techniques[J]. *Sci China B: Chem*, 2010, 53: 1420-1428.
- [41] Tan X L, Fang M, Wang X K. Sorption speciation of lanthanides/actinides on minerals by TRLFS, EXAFS and DFT study: a review[J]. *Molecules*, 2010, 15: 8431-8468.
- [42] Hu J, Tan X L, Ren X M. Effect of humic acid on nickel(II) sorption to Ca-montmorillonite by batch and EXAFS techniques study[J]. *Dalton Trans*, 2012, 41: 10803-10810.
- [43] Sheng G D, Yang S T, Zhao D L, et al. Adsorption of $\text{Eu}(\text{III})$ on titanate nanotubes studied by a combination of batch and EXAFS technique[J]. *Sci China Chem*, 2012, 55: 182-194.
- [44] Yang S T, Sheng G D, Guo Z Q, et al. Investigation of radionuclide $^{63}\text{Ni}(\text{II})$ sequestration mechanisms on mordenite by batch and EXAFS spectroscopy study[J]. *Sci China Chem*, 2012, 55: 632-642.
- [45] 王祥科, 郑善良. 荧光衰减光谱法研究 $\text{Eu}(\text{III})$ 在氧化铝表面的化学形态[J]. *核化学与放射化学*, 2005, 27(2): 108-112.
- [46] Tan X L, Wang X K, Geckeis H, et al. Sorption of $\text{Eu}(\text{III})$ on humic acid or fulvic acid bound to alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(17): 6532-6537.
- [47] Wang X K, Rabung T, Geckeis H, et al. Effect of humic acid on the sorption of $\text{Cm}(\text{III})$ onto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ studied by the time resolved laser fluorescence spectroscopy[J]. *Radiochim Acta*, 2004, 92: 691-695.
- [48] Wang X X, Sun Y B, Wang X K. Interaction mechanism of $\text{Eu}(\text{III})$ with MX-80 bentonite studied by batch, TRLFS and kinetic desorption techniques[J]. *Chem Eng J*, 2015, 264: 570-576.
- [49] Wang X K, Chen C L, Hu W P, et al. Sorption of $^{243}\text{Am}(\text{III})$ to multi-wall carbon nanotubes[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, 39(8): 2856-2860.
- [50] Chen C L, Wang X K. Adsorption of $\text{Ni}(\text{II})$ from aqueous solution using oxidized multi-walled carbon nanotubes[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 9144-9149.
- [51] Li Y, Wang C L, Guo Z J, et al. Sorption of thorium(IV) from aqueous solutions by graphene oxide[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299(3): 1683-1691.
- [52] Zhao G X, Li J X, Ren X M, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45: 10454-10462.
- [53] Zhao G X, Ren X M, Gao X, et al. Removal of $\text{Pb}(\text{II})$ ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets[J]. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10945-10952.
- [54] Li J, Zhang S W, Chen C L, et al. Removal of $\text{Cu}(\text{II})$ and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2012(4): 4991-5000.
- [55] Sun Y B, Yang S B, Chen Y, et al. Adsorption and desorption of $\text{U}(\text{VI})$ on functionalized graphene oxides: a combined experimental and theoretical study[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 4255-4262.
- [56] Yang S B, Chen C L, Chen Y, et al. Competitive adsorption of $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ and $\text{Sr}(\text{II})$ ions on graphene oxides: a combined experimental and theoretical study[J]. *Chem Plus Chem*, 2015, 80: 480-484.
- [57] Hu R, Shao D D, Wang X K. Graphene oxide/polypyrrole composites for highly selective enrichment of $\text{U}(\text{VI})$ from aqueous solutions[J]. *Polym Chem*, 2014(5): 6207-6215.
- [58] Song L J, Wang Y L, Zhu L, et al. Surface modification to improve the sorption property of $\text{U}(\text{VI})$ on mesoporous silica[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 299: 1589-1595.
- [59] Shao D D, Jiang Z Q, Wang X K, et al. Plasma induced grafting carboxymethyl cellulose on multi-walled carbon nanotubes for the removal of UO_2^{2+} from aqueous solution[J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 860-864.
- [60] Chen H, Li J, Shao D, et al. Poly(acrylic acid) grafted multiwall carbon nanotubes by plasma techniques for $\text{Co}(\text{II})$ removal from aqueous solution[J]. *Chem Eng J*, 2012, 210: 475-481.
- [61] Song W C, Wang X X, Wang Q, et al. Plasma induced grafting polyacrylamide on graphene oxide nanosheets for simultaneous removal of radionu-

- clides[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 398-406.
- [62] Lan J H, Shi W Q, Yuan L Y, et al. Recent advances in computational modeling and simulations on the $\text{An}(\text{III})/\text{Ln}(\text{III})$ separation process[J]. *Coordination Chem Rev*, 2012, 256(13-14): 1406-1417.
- [63] Xiao C L, Wang C Z, Lan J H, et al. Selective separation of $\text{Am}(\text{III})$ from $\text{Eu}(\text{III})$ by 2, 9-bis(dialkyl-1, 2, 4-triazin-3-yl)-1, 10-phenanthrolines: a relativistic quantum chemistry study[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(10): 875-886.
- [64] Wang C Z, Shi W Q, Lan J H, et al. Complexation behavior of $\text{Eu}(\text{III})$ and $\text{Am}(\text{III})$ with CMPO and Ph2CMPO ligands: insights from density functional theory[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(19): 10904-10911.
- [65] Wang C Z, Lan J H, Feng Y X, et al. Extraction complexes of $\text{Pu}(\text{IV})$ with carbamoylmethylphosphine oxide ligands: a relativistic density functional study[J]. *Radiochim Acta*, 2014, 102(1-2): 77-86.
- [66] Wang C Z, Lan J H, Wu Q Y, et al. Density functional theory investigations of the trivalent lanthanide and actinide extraction complexes with diglycolamides[J]. *Dalton Trans*, 2014, 43(23): 8713-8720.
- [67] Xi J, Lan J H, Lu G W, et al. A density functional theory study of complex species and reactions of $\text{Am}(\text{III})/\text{Eu}(\text{III})$ with nitrate anions[J]. *Molecular Simulation*, 2014, 40(5): 379-386.
- [68] Wu Q Y, Lan J H, Wang C Z, et al. Understanding the bonding nature of uranyl ion and functionalized graphene: a theoretical study[J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(11): 2149-2158.
- [69] Wu Q Y, Lan J H, Wang C Z, et al. Understanding the interactions of neptunium and plutonium ions with graphene oxide: scalar-relativistic DFT investigations [J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(44): 10273-10280.
- [70] Wang C Z, Lan J H, Wu Q Y, et al. Theoretical insights on the interaction of uranium with amidoxime and carboxyl groups[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(18): 9466-9476.