

Np(V) 吸附于纤铁矿/水界面的 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 分析

杨春莉, 张生栋*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 本工作采用原位扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 能谱首次揭示了 Np(V) 吸附于合成纤铁矿 (γ -FeOOH) 表面的化学形态。Np L_{III} 边 EXAFS 分析结果显示 Np(V) 以五价镎酰离子吸附于 γ -FeOOH, 未发现多核络合物与表面沉淀。傅里叶转化结果在约 3 Å (1 Å = 0.1 nm) 附近的能峰可归于 Np-Fe 配位层, 证明了 Np(V)- γ -FeOOH 形成了内层吸附的单一形态表面络合物。所得分析结果与 Np(V) 在相似构成的含铁矿物上的吸附形态结果进行了比较, 进一步确认了 Np-Fe、Np-O 等关键配位层的存在。然而, 还需要更多设计良好的 EXAFS 实验来确认是否存在 Np-C 配位层, 以确认纤铁矿界面是否存在 Np 碳酸根表面络合物。

关键词: Np(V); EXAFS; 纤铁矿; 吸附; Athena 软件; Artemis 软件

中图分类号: O722.8; O614.352 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)04-0225-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.04.0225

Neptunium(V) Adsorption to γ -FeOOH/Water Interface: EXAFS Analysis

YANG Chun-li, ZHANG Sheng-dong*

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(26), Beijing 102413, China

Abstract: This work apply in situ extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) to reveal sorption speciation of Np(V) on synthetic lepidocrocite (γ -FeOOH). Np L_{III}-edge EXAFS analysis shows that Np(V) is absorbed on γ -FeOOH as neptunyl ion, with no observations of multinuclear surface complexes or surface precipitates. The Fourier transform(FT) magnitude of the EXAFS also shows an obvious peak feature at about 3 Å (1 Å = 0.1 nm), that can be attributed to a Np-Fe scattering path, consistent with the formation of an inner sphere Np(V)-lepidocrocite surface complex. The EXAFS FT results were compared between Np(V) speciation on difference iron mineral phases with similar compositions. However, it remains a question whether or not a Np-C coordination exists, indicating the possible presence of Np(V)/carbonate species on the lepidocrocite surface. Additional studies are needed, particularly well-designed EXAFS studies, to answer this question and verify the identity of the surface complex.

Key words: Np(V); EXAFS; lepidocrocite; absorption; Athena; Artemis

收稿日期: 2015-03-13; 修订日期: 2015-11-12

作者简介: 杨春莉(1977—), 女, 河北丰润人, 副研究员, 核燃料循环与材料专业

* 通信联系人: 张生栋(1966—), 男, 甘肃景泰人, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: zhangsd@ciae.ac.cn

核废物处置库的天然屏障由多种矿物组成,主要有蒙脱石、方解石、石英与含铁矿物等。铜系元素的溶解度限制是其在环境迁移的第一道屏障。一旦铜系元素溶解进入水中,其在岩石和矿物界面的吸附就成为迁移的第二道屏障^[1]。由于铜系元素在多数环境体系中的浓度都远低于其溶解度限,水岩界面过程就统治了铜系元素在环境中的迁移。铜系元素在矿物上的吸附受控于很多因素,包括铜系元素形态、浓度、水的化学成分、周围岩石矿物的构成,另外,不同的固液界面吸附机理,如物理吸附、离子交换、化学吸附、表面沉淀都可将铜系元素固定于矿物表面并阻止其迁移,同时,氧化还原又会使吸附过程与机理复杂化。²³⁷Np(V)由于其长半衰期(2.14×10^6 a)、生物毒性和易于迁移等特性已被证明是环境中最危险的放射性核素之一^[2]。在低于 10^{-6} mol/L 浓度下, Np 在矿物粒子上的吸附是影响其环境迁移的主要因素。为了预测 Np(V) 在环境中的迟滞和迁移,需要了解 Np(V) 在矿物界面的吸附反应机理及其化学形态信息,这些研究对于发展核废物处置库诊断技术以及环境污染治理都具有十分重要的意义^[2]。

研究显示,含铁矿物作为环境岩土和沉积物的主要成分之一,对 U、Np、Pu 等铜系核素的摄取能力比硅铝型矿物更强,是铜系元素的重要吸附剂^[3]。纤铁矿(γ -FeOOH)作为一种含铁矿物,目前已被发现以较高的比例存在于中国某核试验场地^[4]。纤铁矿是一种亚稳态化合物,作为针铁矿(α -FeOOH)的异形体,是由亚铁 Fe(II)氧化后形成的。纤铁矿一旦形成,在动力学上十分稳定,并不易转化成针铁矿。自然界中的纤铁矿可能含有少量 Fe(II)而具有还原性,氧化还原敏感核素与纤铁矿发生吸附可能引发氧化还原反应,因此引起研究者的关注。近几年,有关 U、Np 和 Pu 等铜系元素吸附于矿水两相界面的研究已取得显著进展,Turner 与 Bertetti 等^[5-6]详细研究了 Np(V)在各种铝氧化物、铁氧化物以及水合铁氧化物上的吸附。一些研究者采用基于同步辐射的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)分析 U(VI)在水合铁矿物和蒙脱石上的形态结构^[7-8],而 Np(V)吸附在含铁矿物上的相关研究和有效数据仍十分缺乏。截至目前,Np 与几种常见粘土材料的相互作用已有报道,主要采用宏观吸附的方法或者扩散实验^[6]。然而,由于界面反应的复杂性,不论在理论上还是在方法学

上都有许多问题值得深入探索。只有从分子水平研究 Np 在土壤微界面的形态转化、微观结构和传输过程,才能真正探明其迁移转化的规律,进而为污染土壤的修复治理和风险评价提供理论依据。

本工作采用 EXAFS 手段考察 Np(V) 在纤铁矿上的吸附形态,探索 Np(V) 在纤铁矿上的吸附机理,所得结论和所掌握的方法将促进未来相关领域的研究,对建立环境土壤中 Np 的诊断、治理与控制对策具有重要意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

²³⁷Np(V) 标准溶液: 3.724×10^{-3} mol/L (1 mol/L NaClO₄),美国劳伦斯伯克利国家实验室西博格中心铜系化学组提供;纤铁矿(γ -FeOOH),自制;NaClO₄,分析纯,EM Science 公司;Ecolume 闪烁液,美国 ICN 公司。

高速离心机,Beckman 公司;振荡器、恒温槽、干燥箱,美国 VWR 生产;Panalytical X'Pert Pro 粉末 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;UV-3600plus 紫外可见近红外光度计,日本岛津;Quantachrome AS1Win™ 比表面分析仪,美国康塔仪器公司;Wallac 1414 型液闪计数器,美国 PE 公司;斯坦福大学同步辐射实验室(SSRL)11-2 束流站。

1.2 ²³⁷Np(V) 储备液的准备

将²³⁷Np(V)标准溶液(3.724×10^{-3} mol/L)用去离子水稀释至 3.724×10^{-4} mol/L 得体系背景介质为 0.1 mol/L NaClO₄ 的²³⁷Np(V)储备液(pH=6)。采用紫外可见近红外光度计确认了储备液中 Np 的价态,光谱显示 981 nm 的特征峰证明了储备液中²³⁷Np 主要以 NpO₂⁺ 形态存在。

1.3 纤铁矿的制备与表征

γ -FeOOH 参照 Schwertmann 等^[9]的方法合成。称取一定量 FeCl₂ · 4H₂O,溶于去离子水,氨水调节 pH=6.7,持续快速搅拌下通入空气流(流速为 200~300 mL/min),当体系沉淀由深绿色最终转为亮橘色,pH 不再快速上升并稳定在 6.8~7.2 时表明氧化完全。产物转移进蒸发皿在恒温箱 40 °C 下干燥 2~3 d。干燥后的产物研磨并过筛,收集 45~198 μm 成分用于接下来的吸附试验。采用 Panalytical X'Pert Pro 粉末 X 射线衍射仪记录 XRD 能谱。

1.4 实验方法

1.4.1 EXAFS 样本制备 将 100 mg 合成纤铁

矿加入离心管,与 40 mL 的 0.1 mol/L NaClO₄ 混合,固液比为 2.5 g/L。用少量 0.1 mol/L NaOH 与 0.1 mol/L HClO₄ 调节体系 pH 至最大吸附值附近(pH=8.0~9.0),振荡混合悬浮液 5~24 h,直至 pH 稳定在希望值。为了加速体系与大气 CO₂ 的平衡,针对 pH>8 的样本,提前根据碳酸盐的平衡常数与反应公式计算所需的碳酸盐质量,向体系加入计算量的 1 mol/L NaHCO₃ 和 2 mol/L Na₂CO₃ 的溶液。加入碳酸盐后,立即测量体系 pH,并调整至实验所需 pH 值,然后继续在 140 r/min 振荡,直至 pH 充分稳定为止。pH 稳定后加入 ²³⁷Np 储备液(3.72×10⁻⁴ mol/L) 2.68 mL,使得最终体系 Np 浓度为 25 μmol/L。将该含 Np 悬浮液连续振荡 48 h,90% 以上的 Np 被吸附,离心悬浮液,弃去上清液后得到所需的含 Np 样本湿片。离心管中的含 Np 固体样品放置在

空气中风干 1~2 d,失去大部分水分后形成潮湿固体样本,将该湿片用抹勺小心地分批地地填充进一个铝制矩形样本托的凹槽内(凹槽 2 mm×2 mm×25 mm)(如图 1 所示)。填充完毕用 Kapton[®](polyimide)胶带密封,再用透明聚酯袋包封后运输至斯坦福同步辐射实验室(Stanford Synchrotron Radiation Laboratory, SSRL)。表 1 列出了 Np 的 EXAFS 吸附样本的制备条件和参数。



图 1 EXAFS 测量用样本

Fig. 1 Samples for EXAFS measurement

表 1 Np 的 EXAFS 吸附样本的制备条件和参数

Table 1 Preparation conditions and parameters for Np EXAFS samples

参数	数值	参数	数值
Np 储备液浓度	3.72×10 ⁻⁴ mol/L	固液比 <i>m/v</i>	2.5 g/L
<i>c</i> ₀ (Np(V))	2.5×10 ⁻⁵ mol/L	吸附平衡 pH	8.70
离子强度	0.1 mol/L NaClO ₄	<i>c</i> _{final} (Np(V))	5×10 ⁻⁷ mol/L
吸附 Np	95%	Np 吸附密度	0.9×10 ⁻⁵ mol/g
样本规格	2 mm×3 mm×25 mm	比表面积	98 m ² /g

1.4.2 Np 的分析 样本吸附的 Np 的总量测量采用液闪计数法分析吸附平衡后的上清液。吸附完成后,在 3 000 r/min 高速离心分离固液相。然后准确移取 500 μL 的离心上清液于液闪管,加入 4 mL 的 Ecolume 液闪液充分混合。在 Wallac 1414 型液闪计数器上计数,分析被吸附的 Np 的浓度。在计数前,设置液闪计数器在 α/β 分辨模式以除去 ²³⁷Np 的衰变子体 ²³³Pa 的干扰。根据加入的 Np 总浓度,采用(1)式计算剩余的 Np 浓度。Np 的初始浓度减去吸附平衡后溶液中 Np 浓度即为土壤样本吸附 Np 的量,Np 的吸附量按下式计算:

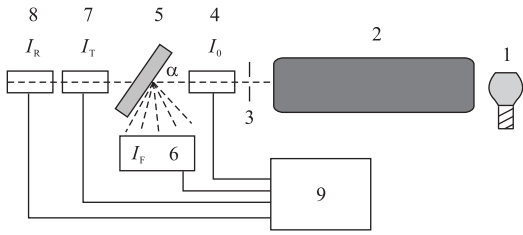
$$q = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:*C*₀, Np 的起始浓度;*C*_f, 吸附后清液中 Np 的浓度。

1.4.3 EXAFS 谱的采集 本实验的 EXAFS 谱在斯坦福同步辐射光源(SSRL)的 11-2 束流室收集。在室温条件下采用 Ge 荧光探测器采集荧光模式下的吸收谱。储存环能量 3.3 GeV,束流强

度 10~30 mA,采用 1 eV 步进记录 EXAFS 谱,主要测量 Np 的 L_{III} 边能量边(17 610 eV)40 keV 之上的近边范围,能量范围 17 350~18 750 eV。同时采集 Zr 金属箔的 K 边(17 998 eV)能谱来提供能量校准。为了提高能谱信噪比,每个吸附样本进行 8 次扫描后对结果进行平均。同步采集 NpO₂ 固体的透射谱进行 Np 的能量校正。EXAFS 的基本设备与能谱采集原理示于图 2。入射束流 *I*₀ 经过样本吸收后可分为透射模式 *I*_T 和荧光模式 *I*_F 两种出射束流,荧光测量模式更适合于厚的固体样本和低浓度样本。本工作采用 Ge 固态检测器收集荧光信号。样本与入射束流成 45°角,Ge 固态荧光检测器垂直于散射射线,原始数据能谱为吸收系数对荧光产额的函数 $\mu(E) = \ln \frac{I_F}{I_0}$ 。

1.4.4 数据处理 本工作的数据分析采用 Athena 与 Artemis 软件^[10],步骤主要包括获取吸收系数函数 μ(E)、傅里叶转化与能谱的拟合分析。首



1——同步光源, 2——光学器件(透镜、单色器), 3——透狭缝, 4——入射射线, 5——EXAFS 样本, 6——Ge 荧光探测器, 7——透射射线, 8——出射射线, 9——信号放大器与计算机
图 2 EXAFS 能谱采集方式示意图(荧光采集模式)

Fig. 2 Diagram for EXAFS data collection at SSRL(Fluorescence mode)

先, EXAFS 原始数据得到的是样品总的吸收系数 $\mu(E)$, 它不仅包括吸收原子的光电子跃迁造成的吸收, 还包括吸收原子中的其他电子以及除吸收原子外其他原子的吸收, 处理 EXAFS 谱时, 需要把后者扣除掉, 同时扣除样本厚度和浓度带来的吸收变化即本底扣除。针对吸收边的能量阈值 E_0 进行背景扣减(background correction)与归一化(normalization)处理后得到平均后的吸收系数的函数 $\mu(E)$ 。 $\mu(E)$ 转化到 K 空间后得 $\chi(K)$ 函数是光电子波数的函数, $\chi(K)$ 正比于中心原子的光电子被散射后的振幅。不同频率的振动波可以归于不同的相邻配位层原子。采用傅里叶(FT)转化步骤将其转化为直观的原子间距函数 $\chi(R)$ (振幅(magnitude), \AA ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$, 下同)), 由此产生单独的配位层振幅函数。由于不同相邻原子的 K 值有不同的最大峰值, 转化后的傅里叶函数中每个谱峰虽可对应不同的配位层原子, 但得出的间距 R 并不是中心原子到散射相邻原子之间的真实间距, 因为该 R 值包含相迁因子, 使得 FT 的 R 峰值平均迁移至比真实 R 值约低 0.5 \AA 的位置^[11]。理想情况下最后的 $\chi(R)$ 各个独立峰对应各原子层, 但实际上有的峰会严重重叠。确定与未知样本近似结构的模型物质并获得模型物质的各项结构参数后, FEFF 6^[12] 软件 (f_{eff} , effective curved wave scattering amplitude) 可经电脑计算产生一个 FEFF 模型, 由此得到理论的散射振幅、相移函数、平均自由程加上一定的未知结构参数, 代入 EXAFS 理论表达式, 对 EXAFS 振荡函数 $\chi(K)$ 进行非线性最小二乘法拟合, 最后得到所求拟合结构参数值, 如原子间距与配位数等结构信息。值得注意的是, EXAFS 很难区分相似原子序数以及距离中心原子的间距十分接近的配位原

子(原子间距差小于 0.05 \AA), 一般给出的是所有原子的总和信息, 即所谓的“配位层”信息。

2 结果与讨论

2.1 EXAFS 数据处理与拟合

图 3 为 8 次平行扫描的平均 $\mu(E)$ 函数进行本底扣除与归一化后得到的 $\mu(E)$ 。背景扣除与归一化是由 E_0 、前边范围(pre-edge range)与后边范围(post-edge range)各项参数决定, 所选参数设置列于表 2。所有的数据扣减和拟合工作采用 Athena 的标准流程。

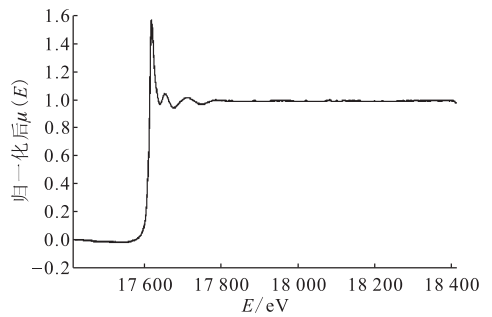


图 3 归一化与扣除本底后的 $\mu(E)$

Fig. 3 Background reduction and normalization for $\mu(E)$

表 2 背景扣除与归一化所选参数

Table 2 Parameters for background reduction and normalization

参数	所选值
E_0	17 615.729 eV
K 范围	2.83~12.62 \AA^{-1}
K 权重	3.0
R 范围	1.10~2.50 \AA
前边范围	-148.739~ -52.01 eV
后边范围	150.656~702.141 eV
K 窗	汉宁窗

由于暂时缺乏 Np-Fe 和 Np-C 的可靠散射路径, 本工作只对 Np-O 配位层进行拟合。采用 Artemis 内置的 FEFF 6 程序计算单散射路径 Np-O_{ax}、Np-O_{eq} 的反散射相函数与振幅函数, 上述散射路径参考 Na₂CaUO₂(CO₃)₃·5.33H₂O^[13] 的精细结构数据的 Np-O 键长得出。拟合中, 路径的配位原子数(CN)、原子间距(R)值和 σ_0 (Debye-Waller(德拜沃勒)因子)参照文献值固定^[14]。例如: Np-O_{ax} 的配位原子数 $CN=2, \sigma_0^2=0.005 \text{ \AA}^2$ ^[15]。

图 4 显示了归一化后 $\mu(E)$ 转化至 K 空间得到的 $\chi(K)$ 函数。采用 Athena 的 Truncate 功能保留

振动结构完整的部分能谱, 将其在 $K=12.6 \text{ \AA}^{-1}$ 截断后再进行傅里叶转化。图 4 经傅里叶(FT)转化后得图 5 径向结构函数。图 6 展示了 Np-O_{ax} 、 Np-O_{eq} 与 $\text{Np-O}_{\text{dist}}$ 的空间结构。图 7 为 Np L_{III} 边 EXAFS 能谱的第一配位层拟合结果。

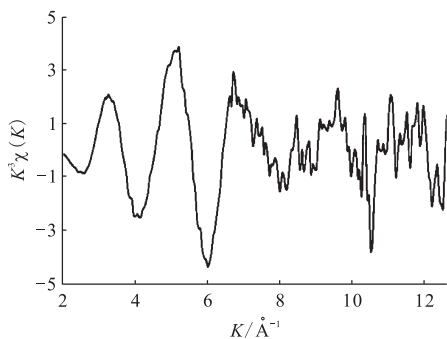
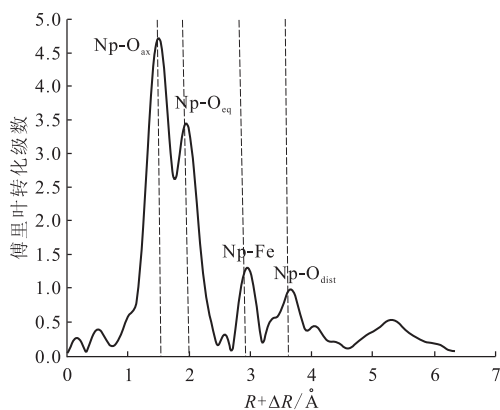


图 4 提取精细结构振荡函数 $\chi(K)$

Fig. 4 Extracted K^3 -weighted EXAFS spectrum



未相位修正, 这里的 R 值与实际的键长相差 $0.2 \sim 0.5 \text{ \AA}$

图 5 Np(V) 吸附于纤铁矿样本的 Np L_{III} 边 EXAFS 傅里叶转化能谱

Fig. 5 Np L_{III} -edge EXAFS Fourier transform results of Np(V) sorption on lepidocrocite

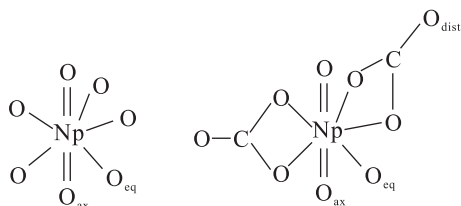


图 6 Np-O_{ax} 、 Np-O_{eq} 、 $\text{Np-O}_{\text{dist}}$ 的结构示意图

Fig. 6 Structural scheme for Np-O_{ax} , Np-O_{eq} , $\text{Np-O}_{\text{dist}}$

2.2 Np 吸附结构推断

图 5 中前两个独立峰揭示了两个 Np-O 配位

键相关信息, 分别归属于轴向 Np-O_{ax} ($\text{CN}=2$) 与赤道 Np-O_{eq} ($\text{CN}=5 \sim 6$)。 $\text{Np-O}_{\text{ax}}/\text{O}_{\text{eq}}$ 能峰经傅里叶转化后对应的原子间距分别是 1.47 \AA 和 1.93 \AA (经相迁移校正后落在 1.89 \AA 与 2.45 \AA , 见表 3)。表 4 对文献报道的 Np 与矿物吸附相关的 EXAFS 能谱拟合参数和 FT 间距结果同本工作结果进行了对比。根据 Fröhlich^[15] 与 Combes^[16] 等的研究结果, Np-O_{ax} 与 Np-O_{eq} 的径向距离分别在 $1.80 \sim 1.85 \text{ \AA}$ 与 $2.44 \sim 2.46 \text{ \AA}$ (相应的 FT 值如表 4 所示)。本实验结果与 Fröhlich 等^[15] 结果一致。Combes 等^[16] 首次采用同步辐射 XAS (X 射线吸收光谱) 研究了 Np(V) 吸附在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 上的局部结构环境, 表明针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 与纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 有近似结构, 图 5 所示 $\text{Np-O}_{\text{ax}}/\text{O}_{\text{eq}}$ 能峰的 FT 结果与 Combes^[16] 的 FT 结果符合很好。Yuji 等^[14] 采用 EXAFS 确认了 Np(V) 在赤铁矿上的表面形态, 傅里叶转化后的 $\text{Np-O}_{\text{ax}}/\text{O}_{\text{eq}}$ 峰出现在约 1.75 \AA 与 2 \AA , 与本工作结果吻合。很多报道^[13-16] 已经显示, 位于 $2.7 \sim 3.8 \text{ \AA}$ 的峰对应着内层吸附的 Np-Fe (Al, Si) 原子间距。Combes 等^[16] 虽未给出最小二乘法拟合后的 Np-Fe 间距值, 但其指出在 FT 能谱中 $2.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ 位置的振幅应该归属于 Np-Fe 间距, 因为这是水溶液中 Np(V) 和吸附于针铁矿界面的 Np(V) 的局部结构中唯一差异所在。Yuji^[14] 通过计算散射路径对能谱进行了拟合, 结果显示, 约 3.1 \AA 的 FT 峰被归属于 Np-Fe 。本工作(图 5)位于约 2.9 \AA 的 FT 峰与此对应。是否存在 Np-Fe 原子相互作用决定了 Np 在纤铁矿界面是内层还是外层络合。本工作 Np-Fe 原子对 FT 峰的存在揭示了 Np 内层吸附的本质。FT 结果在约 3.6 \AA , $R+\Delta R$ 原子间距可归于远程 $\text{Np-O}_{\text{dist}}$ 的单散射路径(SS)和多散

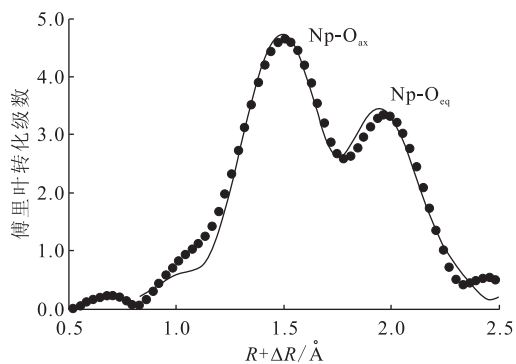


图 7 Np L_{III} 边 EXAFS 能谱第一配位层的拟合结果

Fig. 7 Np L_{III} -edge EXAFS fitting results of first shell

表 3 Np L_{III} 边 EXAFS 能谱的第一配位层拟合结果
Table 3 Np L_{III} -edge EXAFS fitting results of first shell

样本	配位层	原子间距/Å	配位数	Debye-Waller 因子 $\sigma_0^2/\text{Å}^2$	拟合残差 R_f
$\gamma\text{-FeOOH}/\text{NpO}_2^+$, pH=8.7, 0.1 mol/L NaClO ₄	Np-O _{ax}	1.89(4)	2	0.006	0.002
	Np-O _{eq}	2.45(0)	4.22(1)	0.009	0.002
	Np-O _{ax}^*}	1.89(1)	2	0.005	0.050 8
	Np-O _{eq}^*}	2.47	6(1)	0.014	0.050 8

注: Np-C/Fe 原子配位数误差为±10%, * Yuji^[14]的拟合数据

表 4 Np L_{III} 边 EXAFS 能谱的傅里叶转化结果与文献结果的比较

Table 4 Data comparison between literatures and this work for Np L_{III} -edge EXAFS Fourier transform results Å

参数	Np-O _{ax}	Np-O _{eq}	Np-Fe	Np-C	Np-O _{dist}	Np-Np
拟合 $R^{[14-15]}$	1.80~1.88	2.49~2.53	3.30~3.46	2.90~2.97	4.20	4.00
FT $R+\Delta R^{[14-15]}$	≈1.40	≈2.0	≈2.9	≈2.6	≈3.8	4.0
本工作 FT $R+\Delta R$	1.47	1.93	2.84	不显著	≈3.59	无

注: $R+\Delta R$ 为傅里叶转化原子间距

射路径(MS)。在 4 Å 附近未看到能峰,说明不存在 Np-Np 二邻原子,表明没有 Np 的氧化物或者氢氧化物的沉淀、多核络合物或簇集形态形成。

值得注意的是,图 5 在约 2.6 Å 位置有一个不显著的能峰,根据 Clark 等^[17]对大气条件下($p(\text{CO}_2)=35\text{ Pa}$)水相 Np(V)-碳酸根络合物的 XAS 研究结果,约 2.6 Å, $R+\Delta R$ 原子间距位置应归属于 Np(V)原子以二足配位的模式与碳酸根配体配位。Yuji 等^[14]与 Bargar 等^[18]均已通过 EXAFS 分析提出含铁氧化物界面上存在 U、Np 的碳酸根络合物,指出在约 2.6 Å 的特征峰归属于 Np(V)/CO₃²⁻ 形态。然而,本工作图 5 中该峰的位置与振幅相比于能谱背景并不十分明显,该位置是不是对应 Np-C 间距仍存在疑问。Moyes 等^[19]尝试用碳酸根配体拟合 U 在纤铁矿上的 EXAFS 数据,结果显示并未提高拟合结果的质量。因此,在获得更有效的表征表面形态的数据之前,仍然认为 Np(V)吸附于纤铁矿的主要表面形态是不含碳酸根的单足配位≡FeONpO₂,不存在或者极少存在含有碳酸根的≡FeONpO₂CO₃²⁻形态。

图 8 展示了 Np 吸附于纤铁矿的具体空间结构。除了主要表面形态≡FeONpO₂,也展示了可能存在的含一个碳酸根配位的≡FeONpO₂CO₃²⁻形态,但是否 Np 碳酸盐表面形态也同时参与了表面络合反应,有待更详细的拟合结果的验证。最终的拟合结果列于表 3 和图 7。表 3 中本工作拟合结果与 Yuji^[14]等提供的拟合结果进行对比,结果一致。拟合残差 $R_f=0.002$ 表明拟合结果良好。表 3 所示原子间距均指已完成了相迁移校正

的间距。在接近 1.89 Å 原子间距位置有两个轴向氧原子(Np-O_{ax}),在 2.45 Å 间距位置有 4.2~6 个赤道氧原子(Np-O_{eq}),揭示了表面吸附形态为铈酰离子与纤铁矿界面氧原子配位后形成单一表面络合物。

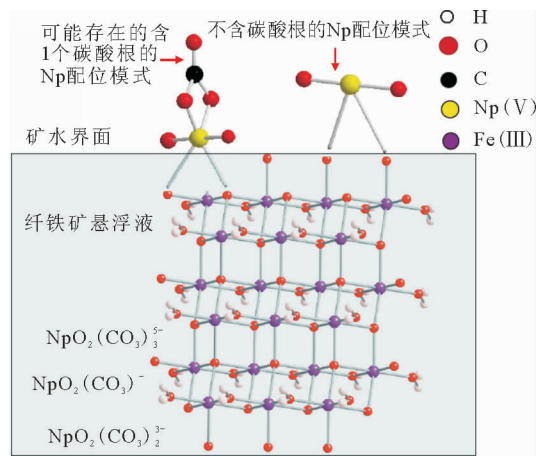


图 8 Np(V)在纤铁矿/水界面吸附的结构示意图

Fig. 8 Structural scheme for Np(V) sorption on lepidocrocite/water interface

3 结论

(1) 本研究通过引入同步辐射 EXAFS 技术,探索了²³⁷Np(V)在纤铁矿上的吸附形态和吸附机理,对 Np(V)吸附于纤铁矿的分子形态分布进行了探讨。EXAFS 的分析提供了吸附形态的微观结构信息,通过 Np L_{III} 边 EXAFS 能谱第一配位层的拟合结果,给出 Np 轴向氧原子(Np-

O_{ax})与赤道氧原子(Np-O_{eq})原子间距, 确认了被吸附 Np 以 5 价态 NpO₂⁺ 存在。

(2) 根据 EXAFS 结果, 在所采用 Np 浓度条件下排除了 Np 出现沉淀的可能, 表明 Np 与纤铁矿在样本制备条件下主要发生吸附反应, 保证了 EXAFS 数据分析的可靠性。

(3) Np-Fe 原子对配位层的存在验证了 Np 与纤铁矿界面以内层吸附机理络合。

致谢: 在 EXAFS 能谱采集过程中得到了美国斯坦福同步辐射中心同行们的帮助与支持。纤铁矿制备和 EXAFS 样本制备过程中得到了劳伦斯伯克利实验室饶林峰教授、田国新博士的指导与帮助。美国伊利诺伊大学厄本香槟分校 Yuji Arai 教授、中国科学院高能物理研究所的郑黎荣教授与中国原子能科学研究院 31 室何喜红博士在 EXAFS 能谱分析中给予了指导。在此致以衷心感谢!

参考文献:

- [1] Runde W. The chemical interactions of actinides in the environment[J]. Los Alamos Science, 2000, 26: 392-411.
- [2] Argonne National Laboratory. Environmental science division(EVS): neptunium, human health fact sheet[R]. US: Argonne National Laboratory, 2005, <http://www.ead.anl.gov/pub/doc/neptunium.pdf>.
- [3] Nakayama S, Sakamoto Y. Sorption of neptunium on naturally-occurring iron-containing minerals[J]. Radiochim Acta, 1991, 153: 52-53.
- [4] Yang Chunli, Powell B A, Zhang Shengdong, et al. Surface complexaion modeling of neptunium(V) sorption to lepidocrocite(γ -FeOOH)[J]. Radiochim Acta, 2015, 103(10): 707-717.
- [5] Turner D R, Pabalan R T, Bertetti F P. Neptunium(V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modeling study[J]. Clays Clay Miner, 1998, 46: 256.
- [6] Bertetti F P, Pabalan R T, Turner D R, et al. Neptunium(V) sorption behavior on clinoptilolite, quartz, and montmorillonite [J]. Mater Res Soc Symp Proc, 1996, 412: 631.
- [7] Singer D M, Chatman S M, Ilton E S, et al. U(VI) sorption and reduction kinetics on the magnetite (111) surface[J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(7): 3821-3830.

- [8] Waiti T D, Payne T E, Davis J A, et al. Uranium sorption: Alligator Rivers Analogue Proj, Final Rept[R]. Australian: Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 1994.
- [9] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization [M]. New York: VCH Publishers, 1991: 81-84.
- [10] 郑黎荣. Artemis 软件应用[R]. 北京: 中国科学院高能物理研究所, 2014.
- [11] Newville M. Fundamentals of XAFS[R]. Chicago: Consortium for Advanced Radiation Sources, University of Chicago, IL. 2004.
- [12] Rehr J J, Albers R. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure[J]. Rev Mod Phys, 2000, 72(3): 621-654.
- [13] Meriter K. Crystal structure and crystallographic properties of a schrockingerite from Joachimsthal [J]. TPM Tschermaks Min Petr Mitt, 1986, 35: 1-18.
- [14] Yuji A, Moran P B, Honeyman B D, et al. In situ spectroscopic evidence for neptunium(V)-carbonate inner-sphere and outer-sphere ternary surface complexes on hematite surfaces[J]. Environ Sci Technol, 2007, 41: 3940-3944.
- [15] Fröhlich D R, Amayri S, Drebert J, et al. Speciation of Np(V) uptake by opalinus clay using synchrotron microbeam techniques[J]. Anal Bioanal Chem, 2012, 404: 2151-2162.
- [16] Combes J M, Chisholm-Brause C J, Gordon E B, et al. EXAFS spectroscopic study of neptunium(V) sorption at the α -FeOOH/water interface[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 376-382.
- [17] Clark D L, Conradson S D, Ekberg S A, et al. EXAFS studies of pentavalent neptunium carbonate complexes: structural elucidation of the principal constituents of neptunium in groundwater environments[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 2089-2090.
- [18] Bargar J R, Reitmeyer R L, Lenhart J J, et al. Characterisation of uranium(VI)-carbonate ternary complexes on hematite: EXAFS and electrophoretic mobility measurements [J]. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64(16): 2737-2749.
- [19] Moyes L N, Parkman R H, Charnock J M, et al. Uranium uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, muscovite, and mackinawite: an X-ray absorption spectroscopy study[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 1062-1068.