

X 射线吸收精细结构技术在放射性 核素界面反应中的应用*

盛国栋¹ 郭志强² 杨世通¹ 谭小丽¹ 陈长伦¹
李家星¹ 徐进章² 王祥科^{1**}

(1. 中国科学院等离子体物理研究所 合肥 230031; 2. 兰州大学核科学与技术学院 兰州 730000)

摘 要 X 射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)技术是同步辐射应用的一个最重要方向之一,XAFS 技术可以原位探测中心原子的 2—3 个邻近配位壳层,获得中心原子的电子结构和微观化学结构信息,已成为微观领域最重要的结构分析工具。在环境科学领域,XAFS 技术可以在分子水平上研究污染物尤其是金属离子在天然颗粒物、土壤、沉积物、植物组织以及生物体等环境界面反应的微观结构和反应机制,揭示金属离子在环境界面发生物理化学反应的价态变化规律、电子结构变化规律以及化学形态变化规律等重要科学问题,丰富我们对元素的重要化学性质和反应过程的认识。本文简要介绍了 XAFS 的基本原理,重点综述了应用 XAFS 技术探讨矿物、腐殖质、植物组织和微生物等对放射性核素界面反应机理的主要研究进展,并对 XAFS 技术在多相体系对放射性核素的界面反应、生物体对放射性核素的耐毒机理等方面的可能应用进行了展望,以期对放射性核素环境污染的修复和治理提供技术帮助和支持。

关键词 X 射线吸收精细结构(XAFS)光谱 放射性核素 界面反应 微观结构

中图分类号: O615; O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-281X(2011)07-1454-15

Application of XAFS Technique in Interface Interaction Study of Radionuclides in Environment

Sheng Guodong¹ Guo Zhiqiang² Yang Shitong¹ Tan Xiaoli Chen Changlun¹
Li Jiaying¹ Xu Jinzhang² Wang Xiangke^{1**}

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

2. School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract X-ray absorption fine structure (XAFS) technique is one of the most important methods for the application of synchrotron radiation technique, and it can be used to study the interaction mechanisms of radionuclides or heavy metal ions and their microscopic structures at molecular level on natural particles, soils, sediments and organisms, providing experimental evidences for elucidating the binding mechanisms of radionuclides or heavy metal ions on solid surfaces. It has also been demonstrated that X-ray absorption fine structure (XAFS) technique can be used to distinguish different sorption mechanisms on surfaces when they are occurring simultaneously. In this paper, the advances in the application of X-ray absorption fine structure (XAFS) technique on the interaction mechanism investigations of radionuclides on minerals, humic substances (such as humic acid (HA) and fulvic acid (FA)), plant tissues and microorganisms are reviewed, and the potential applications of X-

收稿: 2010 年 10 月, 收修改稿: 2011 年 3 月

* 国家自然科学基金项目(No. 20907055, 21071147, 20971126, 21077107, 21007074)和国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2007CB936602, 2011CB933700)资助

** Corresponding author e-mail: xkwang@ipp.ac.cn

ray absorption fine structure (XAFS) technique in the studies on the interfacial interactions of radionuclides in heterogeneous systems and the mechanisms of biological tolerance to heavy metals are also discussed, so as to provide the fundamental data for the treatment and remediation of toxic metal-polluted environments. The information presented in this study will also allow scientists and engineers to develop better models that predict the interaction of radionuclides or heavy metal ions with solid surfaces.

Key words X-ray absorption fine structure (XAFS); radionuclides; interface interaction; microscopic structures

Contents

- 1 Introduction
- 2 Simple illustration of XAFS technique
- 3 Application of XAFS in mineral/water interfacial interaction of radionuclides
- 4 Application of XAFS in HSs/water interfacial interaction of radionuclides
- 5 Application of XAFS in plant tissues/water interfacial interaction of radionuclides
- 6 Application of XAFS in microorganisms/water interfacial interaction of radionuclides
- 7 Prospects

1 引言

在当今世界能源危机加剧的情况下,核能由于其运行成本低且安全可靠,得到了迅速发展,但伴随而来的是核电站运行产生的大量放射性核废料。随着核能的发展以及核废料的不断产生,对核废料的安全处理已经成为一个世界性的环境保护难题^[1,2]。放射性核素在环境中极易被各种生物及非生物的固相组分如矿物、植物、微生物等所吸附,从而影响其在环境中的浓度、迁移、转化、生物有效性及毒性等^[3-6]。图1揭示了放射性核素在环境界面发生的各种物理化学反应^[7]。阐明放射性核素在环境界面上的反应,包括放射性核素在环境中的形态、价态转化及其对周围环境的影响,准确评估放射性核素在环境中的物理化学行为等,已成为环境化学尤其是环境放射化学的研究前沿^[8-11]。长期以来,由于分析仪器和实验手段的局限性,对放射性核素在固-液界面体系的物理化学行为研究多集中在宏观热力学和动力学的层面^[12-16]。近年来,光谱技术也逐渐用于研究放射性核素在环境中的物理化学行为^[17,18]。

随着分析技术和手段的提高,一些基于同步辐射光源的分析技术可以使人们在分子、原子水平上

原位研究界面反应机理。目前应用最为广泛的同步辐射光谱技术是X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)^[19,20]。由于同步辐射光源具有高亮度和高分辨率等优点,使得XAFS技术具有下列无可比拟的优点:(1)XAFS现象来源于中心吸收原子周围最近邻的几个配位壳层作用,决定于短程有序作用,不依赖晶体结构,因此XAFS技术可用于非晶态物质的研究,能得到吸收原子近邻配位原子的种类、距离、配位数及无序度因子;(2)X射线吸收边具有原子特征,可以调节X射线的能量,对不同元素的原子周围环境分别进行研究;(3)利用强X射线或荧光探测技术可以测量几个mg/kg浓度的样品;(4)XAFS可用于测量固体、液体、气体样品,一般不需要高真空,不损坏样品^[19,20]。所以,XAFS技术作为一种实用的结构分析方法,备受人们的青睐,在材料、化学、生物、环境等多个领域被普遍应用。

鉴于XAFS技术的许多优点,国内外众多的研究者纷纷将其应用于环境科学的研究。在国外,美国斯坦福大学Brown领导的科研小组做了开拓性尝试^[21,22],随后,美国德拉维尔大学Sparks^[23-27]以及法国国家科学研究中心和格勒诺布尔大学Manceau^[28-33]为代表的科学家做了大量研究工作。在国内,一些学者也开展了相关研究,主要有中国科学院生态环境研究中心潘纲研究组^[34-36]、中国科学院等离子体物理研究所王祥科课题组^[37-42]、中国科学院福建物质结构研究所林璋研究组^[43]。这些工作通过XAFS技术对固-液界面体系中目标元素周围微观环境的研究,获得无序表面的组成和微观结构信息,如中心原子周围原子的种类、个数以及原子间距,从分子水平上研究重金属在固液界面上的反应,为揭示界面反应机理提供了重要的依据,极大地推动了环境科学学科的发展。本文首先简要叙述了XAFS技术的基本原理,然后重点讨论了应用XAFS技术研究放射性核素在固-液界面的反应过程和机理,最后指出XAFS技术的局限性和未来发展

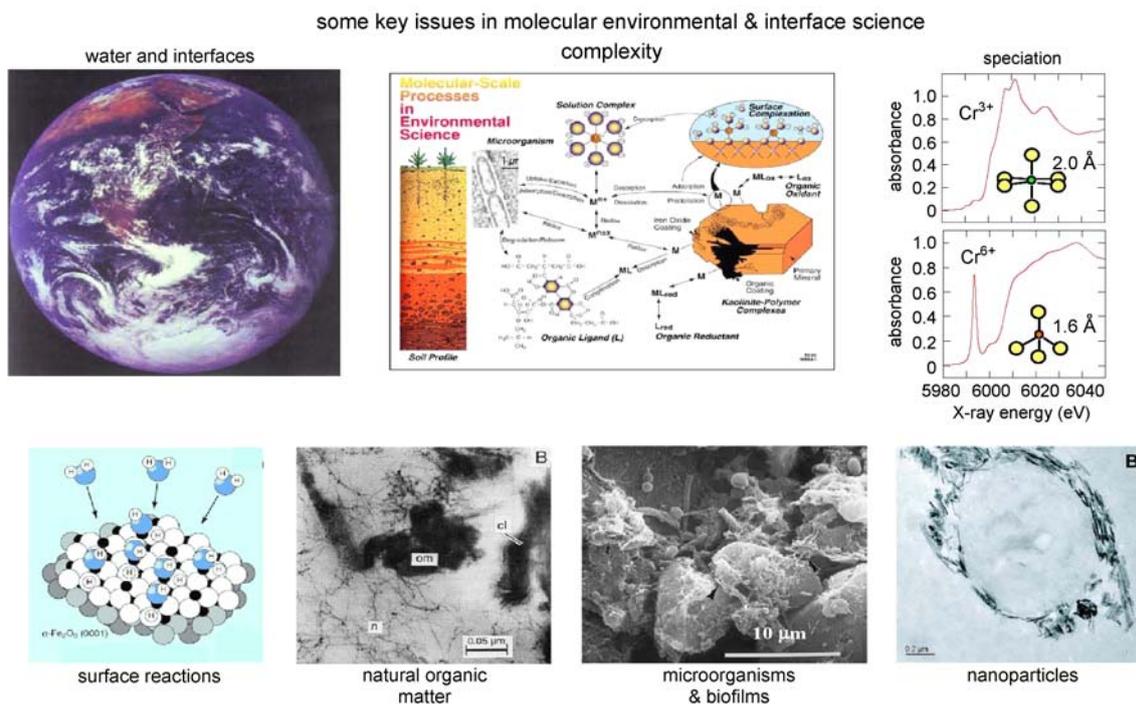


图 1 环境界面科学的一些重要过程^[7]

Fig. 1 Some key issues in molecular environmental and interface science^[7]

的前景,以期推动 XAFS 技术在我国环境界面化学和环境放射化学等领域中的应用。

2 XAFS 技术简介

任何物质对 X 射线都有吸收,当 X 射线通过物体时会被物体吸收使强度发生衰减,强度衰减服从指数规律,而且吸收体内各元素有其特征吸收边。精确测量表明,在吸收边附近高能一侧从 30—50eV 直到 1 000eV 范围内吸收曲线呈现上下波动的精细结构,即 XAFS 现象(图 2),它是同步辐射应用的最重要领域之一^[19,20]。根据形成机理和处理方法的不同,XAFS 光谱可分为 X 射线近边结构光谱(XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构光谱(EXAFS)。吸收边至高能侧 30—50eV 的吸收系数的震荡,称为 XANES,吸收边高能侧 30—1 000 eV 的吸收系数的震荡,称为 EXAFS(图 3)。XAFS 技术是研究物质局域结构最有力的工具之一。XAFS 现象只决定于短程有序的作用,并且 X 射线吸收边具有元素特征,可以通过调节 X 射线的能量,对凝聚态和软态物质等简单或复杂体系中原子的周围环境进行研究,给出吸收中心原子近邻配位原子的种类、距离、配位数和无序度因子等结构信息。

XAFS 现象只决定于短程有序的相互作用,不需要样品具有长程有序结构,可以通过调节 X 射线

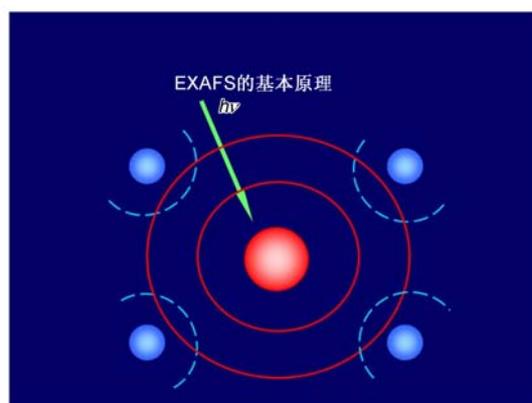


图 2 XAFS 技术的基本原理^[19,20]

Fig. 2 Fundamental mechanism of XAFS technique^[19, 20]

能量,对凝聚态物质复杂体系中各种元素的原子周围配位情况分别进行研究,给出吸收中心原子邻近配位原子的种类、距离、配位数和无序度因子等结构信息;而且对于固体、液体、气体样品都可以在原位测量,高强度射线光源或荧光探测技术可以测量几个 mg/L 浓度的样品。因此,XAFS 在物理、化学、材料和生命科学等领域具有广泛的应用,在灵敏度很高的情况下解决许多重要问题^[44, 45]。近十年来,XAFS 技术已普遍应用于环境科学领域,特别是对于环境污染物中金属离子配位结构的分析,金属离子在固-液界面上的吸附反应的研究已显示出独特

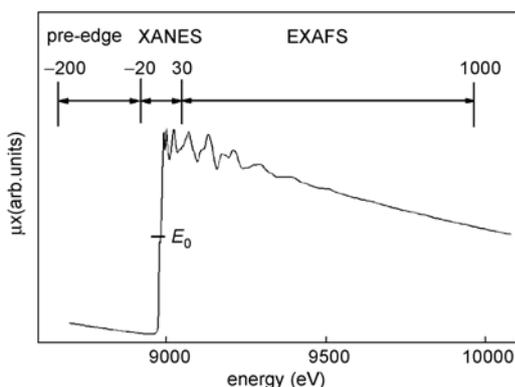


图3 标准Cu箔样品的XAFS全谱^[44,45]

Fig. 3 XAFS spectrum of reference Cu foil^[44,45]

的优势。

3 XAFS 在矿物固-液界面反应研究中的应用

放射性核素在矿物固-液表界面发生的化学反应十分复杂,主要包括吸附作用、表面沉淀或共沉淀作用、氧化-还原作用以及多种作用并存。利用XAFS技术研究土壤矿物的表面、界面结构及表面界面反应可以为深入探讨土壤矿物环境过程中的微观机制与机理提供重要信息。XAFS技术可以从分子水平上揭示放射性核素在矿物固-液界面的吸附机理以及微观原子结构。放射性核素可以通过多种作用力吸附于矿物表面。依靠物理吸附、静电引力以及离子交换吸附所形成的产物通常被认为是外层吸附产物,而以化学吸附所形成的产物被称为内层吸附产物。吸附产物的类型直接影响金属离子在矿物表面的微观结构、活性、吸附速率以及可逆性。这些性质又与放射性核素的生物有效性及毒性密切相关。因此准确判断吸附产物类型,对于评估放射性核素在环境中的物理化学行为具有重要意义。XAFS技术在判断内层、外层络合吸附产物方面有独特的优势。

最早将XAFS技术用于区分外层、内层络合吸附产物的是斯坦福大学的Brown课题组^[21]。传统的界面化学研究表明,亚硒酸根在针铁矿表面的吸附比硒酸根更为牢固,暗示着这两种离子可能是以不同的化学键结合在针铁矿表面^[28]。Brown等^[21]采用荧光EXAFS技术研究了硒酸根(selenate, SeO_4^{2-})、亚硒酸根(selenite, SeO_3^{2-})在针铁矿上吸附的微观机制。图4示意亚硒酸根和硒酸根离子在针铁矿-水界面可能存在的几种几何构型。

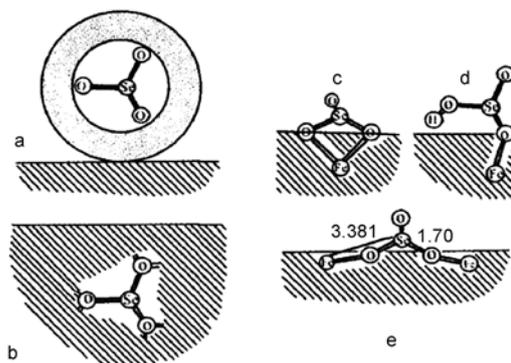


图4 硒酸根(a)和亚硒酸根(b, c, d, e)离子在针铁矿/水界面上可能存在的几种几何结构图^[21]

Fig. 4 Schematic diagrams of possible arrangements of selenate (a) and selenite (b, c, d, e) at goethite/water interface^[21]

图5为亚硒酸根和硒酸根在针铁矿上吸附络合物的原位Se的K边荧光EXAFS光谱。硒酸根的谱形呈单一的减幅正弦波形式,是典型的4个氧原子背散射体的单壳层配位形式;而亚硒酸根的光谱有明显的不同距离背散射体的非单一配位壳层“脉冲图(beat pattern)”特征。这两个谱的傅里叶转换表明,亚硒酸根谱中有一个明显的第二配位壳层,而硒酸根没有。同时指出,针铁矿-水界面上亚硒酸根的Se周围有3个氧(间距为0.170nm)和2个铁(间距为0.338nm);而硒酸根中的Se周围有4个氧(间距为0.165nm)。这些结果说明硒酸根以外层络合物的形式吸附在针铁矿上(图4a),而亚硒酸根以双配位基的内层络合物形式吸附在针铁矿上(图4b)。这些结果率先为亚硒酸根在针铁矿-水界面上的强键合以及硒酸根在针铁矿-水界面上的弱键合的微观机制提供了分子水平上的解释。这也从微观上论

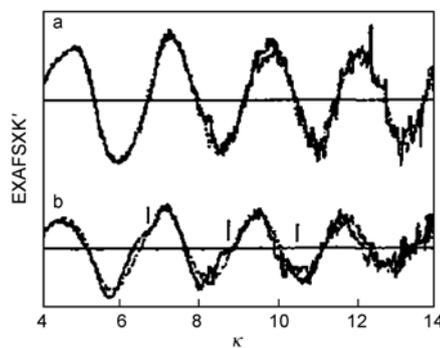


图5 吸附在针铁矿上的硒酸根(a)和亚硒酸根(b)中Se的K边消除背景后 k^3 加权EXAFS谱^[21]

Fig. 5 Background-substrated and k^3 -weighted EXAFS spectra for selenite and selenate adsorbed on goethite^[21]

证了 SeO_3^{2-} 在针铁矿表面的亲合力大于 SeO_4^{2-} [28]。

应用 XAFS 技术对多种放射性核素在矿物表面的吸附产物类型的研究表明,大部分放射性核素在矿物表面都能形成内层吸附产物[46–54]。如: EXAFS 数据表明 Np(V) 在 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面形成不可逆内层吸附产物,从分子水平上解释了吸附的不可逆性[46]。Dardenne 等[47] 结合表面络合模型,采用 TRLSFS 和 EXAFS 光谱研究了 Lu(III) 在水合氧化铁上的吸附机理,结果发现在 $\text{pH} = 4.0\text{--}8.0$ 范围内, Lu(III) 在水合氧化铁表面形成了内层吸附产物,没有表面沉淀生成。在低 pH 值下,形成单齿内层络合物;在高 pH 值下,形成多齿内层络合物。Stumpf 等[48] 采用 EXAFS 技术研究了 Am(III) 在水合铁上的吸附机理,发现无论在低 pH 值(5.5),还是在高 pH 值(8.0)下, Am(III) 在水合铁表面主要通过角-角结合形成双齿内层吸附产物。 Th(IV) 在氧化硅[49]、蒙脱石[50]、水合铁矿和磁铁矿[51]上吸附的 EXAFS 图谱分析显示: Th(IV) 与 SiO_4 四面体通过角-角结合分别吸附于氧化硅和蒙脱石表面形成内层吸附产物;而 Th(IV) 在水合铁矿表面通过 FeO_6 八面体以角-角结合形成内层络合物; Th(IV) 在磁铁矿表面通过 FeO_6 八面体同时以角-角和边-边结合形成双齿内层络合物。结合宏观静态实验和光谱(如 EXAFS, XPS, TRLSFS)技术,王祥科课题组研究了 Eu(III) 在氧化铝[37]、锐钛矿[38]、金红石[38]、沸石分子筛[40]、膨润土[41, 42]、凹凸棒石[39]等氧化物和黏土矿上的吸附机制和微观结构,给出了 Eu(III) 的吸附、形态分布和微观结构的变化关系等科学问题。图 6 给出了不同条件下 Eu(III) 的微观结构示意图。

应用 EXAFS 技术,对 U(VI) 在骨磷灰石[52]、水辉石和蒙脱石[53]上的吸附机制和微观结构研究表明, U(VI) 能够形成内层吸附产物。Walter 等[54] 运用 EXAFS 技术研究了 U(VI) 在斯沃特曼铁矿和针铁矿的吸附机理,发现 U(VI) 在针铁矿上形成单核双齿内层表面络合物(图 7),而 U(VI) 在斯沃特曼铁矿上同时形成单核单齿表面络合物以及双核双齿表面络合物(图 8)。分子和原子水平的光谱研究可以更为准确地分析放射性核素的形态和结构变化,为放射性核素的危害评估和有效治理提供新的理论指导。

大多数吸附产物属于内层络合物,另外也有少数金属离子在矿物表面形成外层吸附产物。新泽西理工学院 Axe 课题组[55–59] 结合静态吸附实验以及

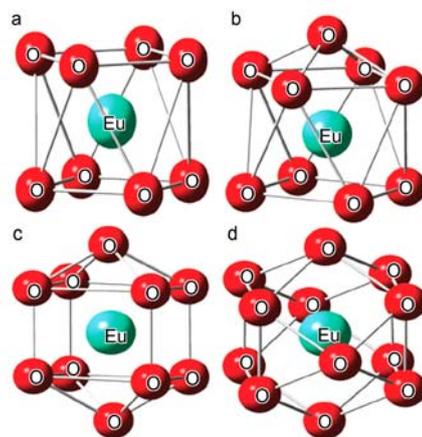


图 6 Eu(III) 第一配位层的各种配位方式[39]

Fig. 6 Different imaginary structures of Eu(III) according to EXAFS of the first order coordination shells[39]

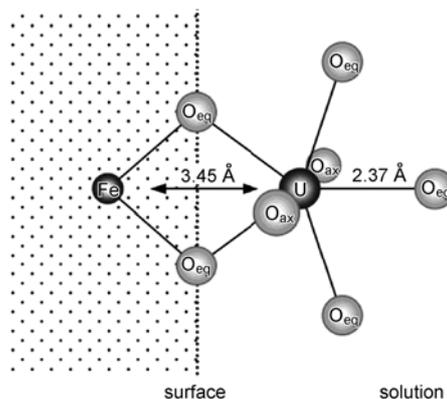


图 7 U(VI) 在针铁矿上的吸附机理[54]

Fig. 7 Structure model for a bidentate inner-sphere complexation of uranium(VI) on the surface of goethite[54]

EXAFS 光谱技术,从宏观和微观两个层面研究了放射性核素 Sr 和 Ni 在水合铁氧化物和锰氧化物上的吸附机制,发现 Sr 和 Ni 在水合铁氧化物和锰氧化物上的吸附产物属于外层络合物。在吸附过程中保留其水合层,吸附属于物理吸附。

事实上,在大多数界面吸附体系中,外层络合物和内层络合物是共存的。放射性核素在土壤、水、沉积物中的迁移、转化等环境行为与其微观配位结构密切相关。各种环境因素如 pH 值、离子强度、 CO_2 气氛、温度、表面覆盖度、反应时间、共存阴阳离子、无机/有机配体等都将影响放射性核素在土壤黏土矿物和沉积物上的吸附含量和吸附机理,从而影响放射性核素在环境中的物理化学行为[60–64]。Stumpf 等[60] 结合 TRLSFS 和 EXAFS 光谱技术研究了 Am(III) 在蒙脱石和高岭石上的吸附机理,发现在

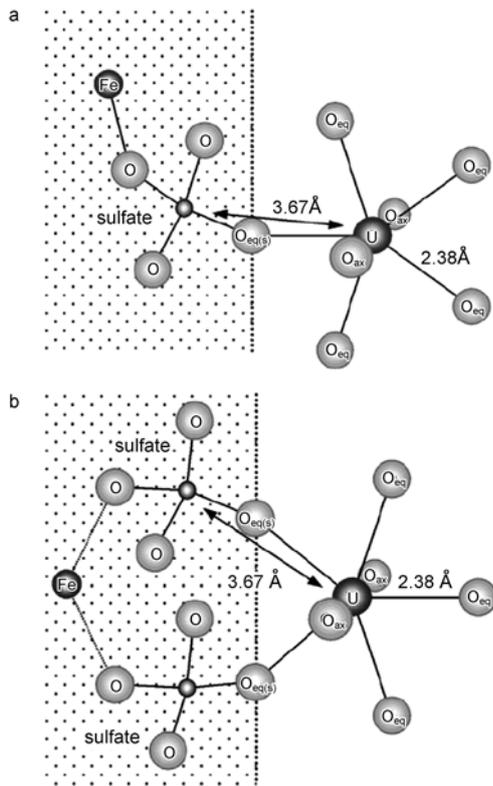


图8 U(VI)在斯沃特曼铁矿上的吸附机理^[54]
Fig. 8 Structure models of possible uranium(VI) sorption on schwertmannite^[54]

低 pH 值下,形成外层络合物;而在高 pH 条件下,形成内层吸附产物。Bostick 等^[61]采用 EXAFS 技术研究了 Cs 在蛭石以及蒙脱石上的吸附机理与表面覆盖度的关系,EXAFS 分析揭示了吸附原子 Cs 周围存在着两类键长不同的 O 原子,表明 Cs 在蛭石和蒙脱石表面形成了两类吸附产物。Cs—O 的键长长表示形成了外层吸附产物,这类吸附产物在环境中容易迁移转化,其生物可利用性大;Cs—O 的键长短表示形成了内层吸附产物,这类吸附产物在环境中不易发生迁移转化,其生物可利用性小。Catalano 等^[62]研究了 pH 值、离子强度、碳酸根等主要环境因素对 U(VI)在蒙脱石上的吸附机理的影响。在低 pH 和离子强度下,U(VI)在蒙脱石上的吸附机理为离子交换的物理吸附,其吸附产物为外层络合物。在高 pH 值和离子强度下,U(VI)在蒙脱石上的吸附机理为化学吸附,其吸附产物为内层络合物。克莱姆森大学 Arai 组^[63]采用 EXAFS 技术研究了在 7—9 的 pH 值范围内,Np(V)吸附在赤铁矿表面的微观结构和化学形态。结果表明铈双碳酸盐内层吸附产物和铈三碳酸盐(NpO₂(CO₃)₃⁵⁻)外层吸附产物同时存在于赤铁矿表面,同时随着 pH 值升高,铈

三碳酸盐(NpO₂(CO₃)₃⁵⁻)外层吸附产物的含量逐渐增大(图9)。

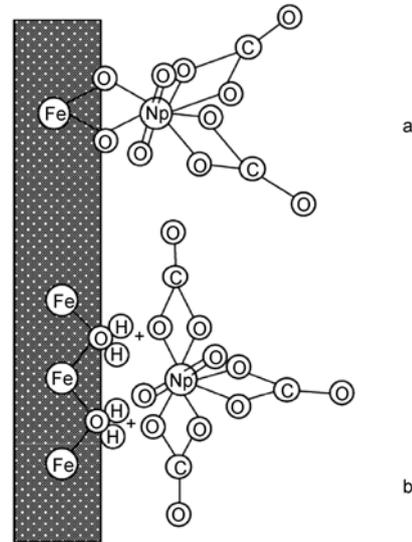


图9 Np(V)吸附在赤铁矿表面的微观结构和化学形态^[63]
Fig. 9 Ball-and-stick representation of Np(V) species on the iron octahedral structure of hematite^[63]

另外,Arai 组^[64]结合静态法、表面络合模型模拟以及 EXAFS 等多种实验技术研究了在 pH = 4—9 的范围内,离子强度对 U(VI)在丝状铝英石表面的吸附形态和微观结构的影响。宏观吸附实验结果表明吸附受 pH 值和离子强度的影响很大,在中性条件下吸附达到最大,随着 pH 值的增大,吸附下降;同时随着离子强度升高,吸附也下降。EXAFS 分析结果表明内层吸附产物(双齿单核表面络合物)和外层吸附产物同时存在于丝状铝英石表面,内层吸附产物和外层吸附产物的含量分布与溶液的 pH 值相关,在不同的 pH 值范围内,内层和外层吸附产物同时存在。在 pH = 5.3 的条件下,以 U(VI)双齿单核表面络合物存在于丝状铝英石表面;pH = 7,双碳酸铈内层吸附产物和碳酸铈内层吸附产物同时存在于丝状铝英石表面;pH = 8.8,双碳酸铈内层吸附产物和三碳酸铈外层吸附产物同时存在于丝状铝英石表面(图10)。三层表面络合模型拟合结果与宏观静态实验结果和 EXAFS 微观实验分析非常吻合。EXAFS 技术不仅可以揭示放射性核素在矿物/水界面吸附的各种产物,同时还可以准确地探测放射性核素在环境微界面上发生的化学形态转化,为放射性核素的环境化学行为提供准确的数据参考。

在吸附反应的过程中,通常随 pH 值升高或表

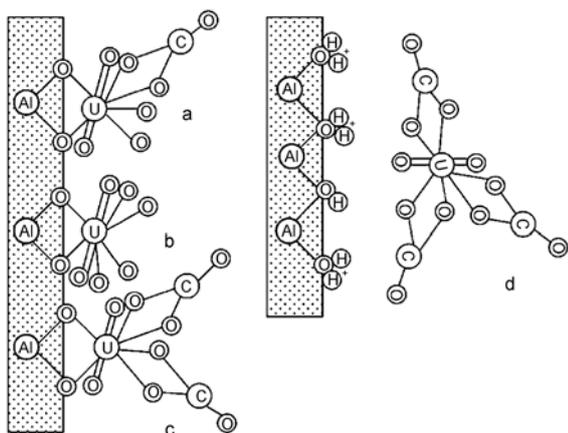


图 10 U(VI) 在丝状铝英石表面的吸附形态和微观结构^[64]

Fig. 10 Ball-and-stick representation of possible U(VI) surface species on the imogolite^[64]

面覆盖度增加,抑或是界面反应时间的延长,核素吸附的内层络合物比例增加,核素在固体表面不断聚集,可形成多核聚合物或表面(共)沉淀^[65-82]。放射性核素在固-液界面的吸附和沉淀作用十分复杂,准确揭示和模拟这些界面反应过程,必须将宏观的吸附实验数据和微观的光谱分析结果结合起来。美国德拉维尔大学 Sparks 组结合静态吸附实验和微观光谱实验(XAFS, DRS, HRTEM, SAED, PXRD 等)准确探测了在中性或者碱性条件下,放射性核素 Ni(II) 在叶腊石^[65-71]、伊利石^[72]、蒙脱石^[67, 69, 73]、叶腊石/蒙脱石混合物^[73]、土壤^[74-76]和土壤的黏土组分^[77]、高岭石^[67, 78]、三水铝石^[67, 69, 70, 79, 80]、水镁石^[79]、非晶氧化硅^[79]、三水铝石/非晶氧化硅混合物^[81]等各种土壤黏土矿物和氧化物的表面沉淀类型及形成机制。宏观动力学实验表明吸附分为两个过程,起始阶段吸附速率快,随着吸附反应的进行,吸附位的活性减小,吸附速率逐渐变慢,吸附质通过扩散进入吸附剂的微孔,逐渐生成表面沉淀或共沉淀。EXAFS 等光谱实验结果表明: Ni(II) 在叶腊石、伊利石、蒙脱石等含 Al 矿物表面先生成多核多聚体或内层吸附产物,随着接触时间的延长,逐渐转化成 Ni/Al 层状双羟基复合金属氧化物(Ni/Al-LDHs) 沉淀;而在氧化硅、水镁石等不含 Al 矿物表面形成氢氧化物表面沉淀。

放射性核素在矿物/水界面的吸附行为和机制不仅与溶液化学性质有关,还与矿物的各种物理化学性质密切相关。矿物的晶体化学性质和纳米性质对放射性核素的吸附行为和微观化学形态有着重要

的影响,利用 XAFS 技术可以深入阐明放射性核素在不同晶相、不同尺寸和形貌的矿物表面的不同吸附机制和存在形态。克莱姆森大学 Arai 组^[83]结合静态法和 EXAFS 技术研究了在 pH = 5—8 范围内, Ni(II) 在水合铁、针铁矿和赤铁矿三种合成铁(氢)氧化物上的吸附行为和表面微观形态,结果表明 Ni(II) 在三种铁(氢)氧化物表面形成了 4 种不同类型的内层吸附产物(图 11)。在 pH = 6.85 的条件下, Ni(II) 在赤铁矿表面有 ~63% 的面-面结合双齿单核内层吸附产物和 ~37% 的角-角结合单齿单核内层吸附产物两种吸附形态。pH = 5.09—6.89, Ni(II) 在水合铁表面有 ~70% 的边-边结合双齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 3.0 \text{ \AA}$), ~30% 的边-边结合双齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 3.2 \text{ \AA}$) 以及 ~3%—5% 的角-角结合单齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 4.05 \text{ \AA}$)。pH = 5.09—6.89, Ni(II) 在针铁矿表面有 ~54% 的边-边结合双齿单核内层吸附产物

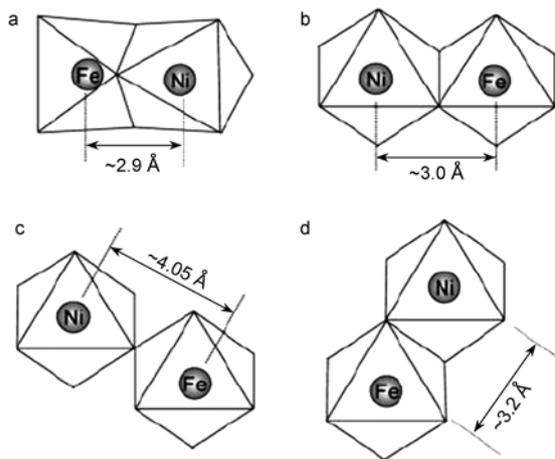


图 11 (a) 面-面结合双齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 2.9 \text{ \AA}$); (b) 边-边结合双齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 3.0 \text{ \AA}$); (c) 角-角结合单齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 4.05 \text{ \AA}$); (d) 边-边结合双齿单核内层吸附产物($R_{Ni-Fe} = 3.2 \text{ \AA}$)^[83]

Fig. 11 (a) Face-sharing Ni(II) inner-sphere complex via bidentate mononuclear Ni—O₃—Fe linkage. (b) Edge-sharing (between two NiO₆ and FeO₆ octahedral in the chains) Ni(II) inner-sphere surface complex via bidentate mononuclear Ni—O₃—Fe linkage. (c) Corner-sharing Ni(II) inner-sphere surface complex via monodentate mononuclear Ni—O—Fe linkage. (d) Edge-sharing (between NiO₆ and FeO₆ octahedral, in the rows) Ni(II) inner-sphere surface complex via bidentate mononuclear Ni—O₂—Fe linkage^[83]

($R_{\text{Ni-Fe}} = 3.0 \text{ \AA}$), ~26%的边-边结合双齿单核内层吸附产物($R_{\text{Ni-Fe}} = 3.2 \text{ \AA}$)以及~20%的角-角结合单齿单核内层吸附产物($R_{\text{Ni-Fe}} = 4.05 \text{ \AA}$)。这些结果表明: Ni(II)在铁(氢)氧化物/水的界面反应活性和表面微观形态与铁(氢)氧化物晶体化学性质密切相关。Ni(II)在铁(氢)氧化物表面存在多种微观形态这一结果的发现,对评估 Ni(II)等放射性核素在固-液界面的迁移转化行为有着重要的意义。圣路易斯华盛顿大学 Giammar 组^[84]分别采用静态法、结合表面络合模型模拟以及 EXAFS 技术研究了 U(VI)在赤铁矿表面吸附的纳米尺寸效应。在 pH = 3—11 的范围内,从宏观和微观两个角度阐述 U(VI)在 12—125 nm 的不同尺寸纳米赤铁矿表面的宏观吸附量以及微观吸附机理随着吸附剂尺寸变化而变化的规律。宏观实验结果表明 U(VI)在赤铁矿表面的吸附量随着吸附剂尺寸的增大而减小; XANES 数据表明 U 在不同尺寸的赤铁矿表面以 U(VI)价态存在,没有检测到 U(IV),这证实 U 在不同尺寸的赤铁矿表面没有发生还原反应; EXAFS 数据表明 U(VI)在赤铁矿表面的微观原子结构和配位环境随着吸附剂尺寸的变化不发生改变,另外, EXAFS 图谱拟合结果没有出现 U-U 相互作用的信号,而出现了 U-Fe 相互作用的信号,说明 U 在不同尺寸的赤铁矿表面没有形成表面沉淀,而是生成了内层络合物。

XAFS 技术不仅可以探测放射性核素在矿物表面的吸附机制和微观结构,还可以深入阐明变价放射性核素在矿物/水界面上发生氧化-还原反应的电子转移规律和放射性核素的价态、形态变化规律,从分子原子水平上揭示放射性核素在固-液界面的氧化-还原反应机理以及反应产物等科学问题。⁷⁹Se^[85-89], ⁹⁹Tc^[90-92], ²³⁷Np^[93, 94], ²³⁹Pu^[95-97], ²³⁸U^[98-107]等 5 种放射性核素是环境中毒性极大的放射性核素,在不同的环境条件下,这些放射性核素以不同的价态和形态存在于环境中,从而表现出不同的界面化学性质。在氧化条件下,它们以高价形态存在于环境中,如 SeO_4^{2-} , TcO_4^- , NpO_2^+ , UO_2^{2+} 等;在还原条件下,它们以低价形态存在于环境中,如 Se, TcO_2 , $\text{Np}(\text{OH})_4$, UO_2 等。当放射性核素以高价态形态存在时,它们在水溶液中迁移性与毒性远大于其低价离子和化合物。含铁、硫矿物是土壤、沉积物和水相颗粒物中最重要的组成矿物之一,在地表的土壤发生和转化过程中,总是伴随着铁、硫的氧化和还原等化学反应。因此,研究变价放射性核

素在各种含铁、硫矿物的界面作用和表面氧化还原反应在现代环境地球化学过程中起着十分重要的作用。它不但改变着放射性核素的存在形态,还改变它们的迁移性、毒性和生态效应,对环境地球化学有着十分重要的意义。英国曼彻斯特大学 Livens 和 Moyes 课题组研究了 Tc(VII)^[104], U(VI)^[103, 104]和 Np(V)^[93, 104]在硫铁矿/水界面反应微观产物及机制。结果发现: Tc(VII), U(VI)和 Np(V)都能够完全被还原,而 Np(V)只能部分被还原,不同体系的氧化还原反应产物和机理各不相同。XANES 研究表明: Tc(VII)能够被还原成 Tc(IV),并以 TcS_2 形态存在硫铁矿表面^[104]。在表面覆盖度低时, U(VI)在硫铁矿表面形成内层络合物;在表面覆盖度高时,部分 U(VI)被还原成 U(IV),形成 U(VI)和 U(IV)并存表面复合氧化物(U_3O_8 , U_4O_9)。虽然硫铁矿是含硫矿物,但由于硫铁矿容易被氧化,故在硫铁矿表面存在含氧活性位, U(VI)容易在这些活性位上形成内层络合物。而当这些活性位被占满达到饱和时, U(VI)将会在硫铁矿表面发生还原反应^[103, 104]。 NpO_2^+ 在硫铁矿/水界面发生部分还原反应生成 Np(IV)化合物, EXAFS 技术检测到了 Np 与 S 相互作用的信息。没有发生还原反应的 NpO_2^+ 以水合离子的形式存在于水溶液中,这与 UO_2^{2+} 在硫铁矿/水界面的作用不同, U 在硫铁矿/水界面发生部分还原反应后,没有与硫铁矿表面的 S 活性位发生作用,而是与硫铁矿表面的氧活性位发生作用。另外, UO_2^{2+} 在硫铁矿/水界面的还原反应比 NpO_2^+ 更加明显^[93, 104]。

Scheinost 等^[88]研究了亚硒酸根(SeO_3^{2-})在纳米硫铁矿(FeS)和磁铁矿(Fe_3O_4)以及微米菱铁矿(FeCO_3)表面的还原反应,结果发现亚硒酸根(SeO_3^{2-})在纳米硫铁矿(FeS)和磁铁矿(Fe_3O_4)表面的还原反应能快速完成,1 天能全部转化为低价态的 Se,而在微米菱铁矿(FeCO_3)表面只有部分被还原。还原产物与反应体系的 pH 值和矿物性质有关,总共检测到了 4 种还原产物,分别是红色和白色的单质 Se,结构与 Fe_7Se_8 和 FeSe 类似的硒铁化合物,没有检测到热力学上最稳定的 FeSe_2 。还原产物的微观原子结构表明形成的纳米簇,在胶体作用下,容易在环境中发生迁移。这些结果丰富了前人的工作,在亚硒酸根(SeO_3^{2-})的还原产物中不但检测到了单质硒,还首次检测到 -2 价的硒固态化合物。美国劳伦斯伯克利国家实验室 Nitsche 组^[94, 95]结合静

态法和 XAFS 技术研究了 Pu(VI) 和 Np(V) 在水锰矿和黑锰矿表面/水的界面反应动力学以及反应机理。XANES 分析表明 Pu(VI) 和 Np(V) 在水锰矿和黑锰矿表面均发生了还原反应, 分别以 Pu(IV) 和 Np(IV) 的形式存在于水锰矿和黑锰矿表面。EXAFS 分析表明还原生成的 Pu(IV) 不是以 PuO_2 表面沉淀存在, 而是与水锰矿和黑锰矿的表面官能团相互作用生成了内层吸附产物。而 Np(IV) 以 NpO_2 表面沉淀存在于锰氧化物表面, 水锰矿和黑锰矿晶格中的 Mn^{2+} 起着还原作用。另外同步辐射 X 光能够将吸附在锰氧化物表面的 Np(V) 还原成 Np(IV)。这些结果有利于我们从微观的角度认识放射性核素在环境中的迁移转化行为, 对评估放射性核素的环境行为有着重要的意义。

4 腐殖质与核素相互作用的 XAFS 研究

腐殖质是一类广泛存在于自然界中的天然高分子有机物, 能与放射性核素相互作用形成很强的络合物, 从而影响其在自然环境中的化学形态、迁移沉降、氧化还原行为等。腐殖质(包括 HA、FA 等)是地球生态环境中分布最为广泛的天然有机物质, 其表面大量的含氧官能团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 与环境中的金属离子发生吸附、螯合和络合等作用, 影响着金属离子在环境中的迁移转化和生物活性^[108]。近年来, XAFS 技术在研究金属离子与腐殖质相互作用的产物微观结构、腐殖质与金属离子的键合作用等方面也有着广泛的应用。美国劳伦斯伯克利国家实验室 Nitsche 组^[109-111]运用 XAFS, IR, TRFLS 等多种光谱技术, 研究了 U 与天然腐殖酸和人工合成腐殖酸之间的相互作用机制。发现在沿轴的方向上, U 与 O 之间的键长为 $1.77-1.78\text{\AA}$, 配位数为 2, 而在径向方向上, U 与 O 之间的键长为 $2.37-2.39\text{\AA}$, 配位数为 5, 同时, U 在天然腐殖酸和人工合成腐殖酸表面主要与含氧的羧基官能团配位, 不随体系的 pH 值变化而变化。EXAFS 图谱显示在第 2 配位层有较强的 U—C 相互作用, 表明 U 在两种腐殖质表面都是形成内层吸附络合, 但是 pH 值的改变对吸附和络合产物的类型没有影响。

5 植物与核素相互作用的 XAFS 研究

植物对放射性核素的吸收和转运与放射性核素存在的形态关系密切, 近年来, 随着超富集植物在放射性核素污染水体和土壤的生物修复中的巨大应用^[112, 113], 植物与放射性核素之间的相互作用机理

也是目前国内外普遍关注的热点问题。电子探针和 X 射线荧光等技术虽然可以观察放射性核素在植物组织水平和细胞水平上的微区分布, 揭示植物体内放射性核素浓度的差异, 但却无法提供放射性核素在植物体内的化学形态和结合方式等信息^[112, 113]。而各种不同形式的 XAFS 技术: X-ray、micro-XAS、EXAFS、XANES 可以直接对复杂的植物活体样品进行无损分析, 得到植物体内元素的氧化态、近边原子和配位数等化学形态信息^[114-120]。因此在研究超富集植物对放射性核素的吸收方式、吸附机理及植物体内放射性核素存在形态方面有无可替代的优势^[114-120]。植物细胞壁表面的纤维素、蛋白质、木质素等成分含有的活性官能团在对重金属的吸附过程中有着重要的作用。植物生物质含有羧基、羟基、巯基、氨基、磷酸基等多种含氧官能团, 这些官能团与金属离子有很强的络合能力, 因此很难判断哪一个官能团在生物质-金属离子相互作用中起着主要的作用。而揭示这一科学问题, 对于评价金属离子在植物体内的键合机制以及发展金属离子植物修复技术有着重要的意义。

德克萨斯大学 Gardea-Torresdey 组^[112-140]在金属离子与植物组织相互作用领域做出了许多开创性的研究工作。Tiemann 等^[121]采用化学修饰法和 XAFS 技术研究了豆科植物紫花苜蓿 (*Medicago sativa*) 生物质对 Cr 和 Ni 的吸附性能。结果表明: 将 *M. sativa* 生物质在酸性条件下用醇酯化处理后, 其对 Cr 和 Ni 的吸附能力显著减小, 而将 *M. sativa* 生物质在碱性条件下水解处理后, 其对 Cr 和 Ni 的吸附能力明显提高, 这间接证实了羧基等含氧官能团对 *M. sativa* 生物质的吸附性能有着重要的影响。XAFS 技术从分子水平上直接揭示了 Cr 和 Ni 在 *M. sativa* 生物质上键合的价态、几何结构以及配位环境等微观信息。XANES 图谱分析表明 Cr 和 Ni 以八面体形式与 *M. sativa* 生物质发生键合作用, 其价态分别为 +3 价 (Cr(III)) 和 +2 价 (Ni(II)); EXAFS 图谱拟合结果表明 Cr(III) 和 Ni(II) 与羧基官能团的氧原子键合的键长分别是 2.00\AA 和 2.05\AA 。这些实验结果对于发展放射性核素和重金属离子的植物修复技术有着极其重要的科学意义。

大量的研究表明, 植物能够通过生物还原作用将毒性较高的高价态金属离子转化为无毒或低毒的低价态金属离子^[131, 138, 140]。Aldrich 等^[140]采用 XANES 研究表明, 豆科灌木 (*Prosopis* spp.) 能将绝大部分 Cr(VI) 在根-培养液界面上转化为 Cr

(III), 少部分未转化的 Cr(V) 则被运输到茎干。EXAFS 数据表明, 培养液中的铬大部分以 Cr(III) 存在, 少量的为 Cr(V), 而且 Cr(III) 与 6 个氧原子配位形成八面体化合物。这些研究成果对提高植物修复环境金属离子污染的效率, 寻找更多廉价和高效的生物材料具有重要意义。

6 微生物-核素相互作用的 XAFS 研究

微生物具有体积微小, 比表面积大等特点。微生物细胞壁由多聚糖构成, 细菌为肽聚糖, 酵母等为甘露聚糖和葡聚糖, 同时, 微生物细胞壁上结合许多蛋白质等大分子物质, 这些大分子物质与细胞膜结合蛋白富含多种活性基团, 如羧基(—COOH)、羟基(—OH)、磷酸基(—PO₄)、氨基(—NH₂)、醛基(—CHO)、巯基(—SH)等, 这些含氧官能团可与多种重金属离子和放射性核素发生离子交换、表面络合、氧化还原等复杂的界面反应。因此, 用微生物菌体作为生物处理剂, 富集回收存在于水以及土壤环境中的放射性核素, 具有效率高、成本低、耗能少、无二次污染物等优点。另外, 通过微生物的吸附富集作用, 可以实现放射性废物的减量化目标, 为放射性核素的再生或地质处置创造有利条件。基于上述优点, 利用微生物处理放射性废物日益引起各国科学家的关注, 是对现有放射性核素处理方法的新的补充及探索, 也是极有应用前景的新尝试。近 20 年来, 国际上关于微生物与放射性核素相互作用的研究大多集中在各种放射性核素在各种微生物菌体上的宏观吸附热力学和动力学, 各种外界环境条件如 pH 值、温度、天然有机质、共存阴阳离子等对宏观吸附性能的影响, 如常用表面络合模型来定量研究微生物菌体对放射性核素的吸附过程及外界条件对吸附反应的影响。而基于同步辐射的 XAFS 技术在环境界面科学的广泛应用使得微生物对放射性核素的吸附机理研究在分子水平上取得了新的进展。XAFS 技术可以准确地判断细菌表面不同化学官能团与金属离子的亲合力大小。

英国爱丁堡大学 Ngwenya 课题组^[141]结合表面络合模型和 EXAFS 技术, 从宏观和微观两个层面研究了革兰氏阴性成团泛菌(*Pantoea agglomerans*)的细胞壁对 6 种镧系元素(La, Nd, Sm, Gd, Er, Yb)的吸附性能和微观键合模式。表面络合模型表明, 轻元素(La, Nd)主要与 *P. agglomerans* 细胞壁上的磷酸基配位, 而重元素(Sm, Gd, Er, Yb)与 *P. agglomerans* 细胞壁上的磷酸基和羧基同时配位。

另外, EXAFS 分析结果证实, 在表面覆盖度较低时(低 pH 值下), 镧系元素主要与 4 个 PO₄ 配位形成四面体结构; 在表面覆盖度较高时(高 pH 值下), 镧系元素开始与 *P. agglomerans* 细胞壁上的羧基发生配位。不同 pH 条件下, 细菌表面的金属结构形态也不一样。Kelly 等^[142]的研究结果表明, 较低 pH 值(1.67)下, UO₂⁺ 主要与枯草芽孢杆菌(*Bacillus subtilis*)细胞壁表面的磷酸基结合, U—P 键长为 3.6 Å, UO₂⁺ 与磷酸基共用一个 O 原子; 在较高 pH 值(3.22 和 4.88)时, UO₂⁺ 主要与细胞壁表面的羧基结合, U—C 键长为 2.9 Å, UO₂⁺ 与羧基共用 2 个 O 原子。这两种条件下 UO₂⁺ 都是在 *B. subtilis* 表面形成内层吸附产物(图 12)。当 pH = 4.5—5.0 时, U(VI) 在球形芽孢杆菌(*Bacillus sphaericus*)表面也是形成内层吸附, 但只与磷酸基团配位。生物吸附是目前处理低浓度放射性废物最有前途的方法之一。微生物的细胞结构在生物吸附过程中发挥了重要的作用。静电吸附、酶促反应、无机微沉淀等是生物吸附的主要机理。

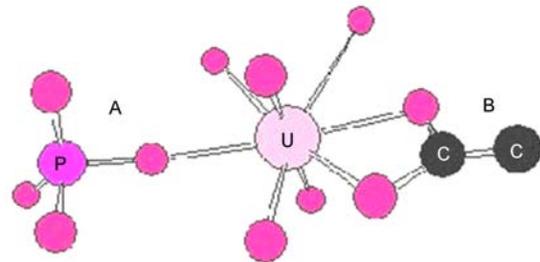


图 12 双氧铀(根)与醋酸根基团的双齿键合(B)和双氧铀(根)和磷酸基团的单齿键合(A)^[141]

Fig. 12 Bidentate binding of the uranyl to an acetate group (B) and monodentate binding of the uranyl to a phosphate group (A)^[141]

另外, 微生物还原放射性核素的研究近年来引起极为广泛的关注, 因为这种生物转化作用在修复受放射性核素污染环境方面发挥重要作用。1991 年, *Nature* 发表了美国学者 Lovley 等^[143]有关微生物还原 U(VI) 的实验研究结果, 首次揭示出某些细菌能将溶解性大、流动性强的 U(VI) 还原为溶解性小、流动性弱的 U(IV), 并从中获得生存能, 这开创了研究放射性核素-微生物作用研究的新时代, 低浓度含放射性核素的污染水体以及土壤的微生物处理再次受到了广泛的重视。

XAFS 技术在放射性核素的微生物还原研究方面同样有着独特的优势, 可以在分子水平上揭示放

放射性核素在微生物还原作用前后的价态变化、化学形态变化等科学问题,讨论微生物还原放射性核素的可能作用机理,评价这种生物转化作用对环境的影响以及在受污染环境的生物修复中的可能应用。迄今,各国科学家结合宏观的静态还原实验以及微观光谱实验对 Se(VI)、U(VI)、Np(V)、Tc(VII)等各种变价态放射性核素的微生物还原动力学以及微观结构进行了深入的研究和讨论^[144-154]。Icopini等^[149]研究了 *Geobacter metallireducens* 和 *Shewanella oneidensis* 等金属还原菌对 Np(V)的还原能力,XAFS 图谱分析证实,金属还原菌可以将 Np(V)还原成 Np(IV),还原产物为 Np(OH)₄ 和 NpO₂。应用 XANES 技术,Francis 等^[151]研究了楔形梭状芽胞杆菌(*Clostridium sphenoides*)还原 Pu(IV)过程中的价态变化,XANES 分析表明,Pu(IV)在微生物还原过程中转化为 Pu(III)。Kelly 组^[144-148]采用 TEM 和 EXAFS 技术研究了 U(VI)的微生物还原产物以及各种环境条件对还原产物的影响,结果发现,U(VI)在微生物条件下主要还原生成氧化铀颗粒(UO₂),并且 UO₂ 颗粒处于纳米尺度范围内。然而,在最新的一项研究中,Fletcher 等^[154]研究了 5 种不同培养液中生长出来的不同革兰氏阳性亚硫酸盐还原菌(*Desulfitobacterium* spp.)对 U(VI)的微生物还原性能,宏观实验和 XANES 分析结果表明,可溶性 U(VI)在 5 种不同的革兰氏阳性亚硫酸盐还原菌培养液中都能通过微生物作用还原成不可溶的 U(IV)。对还原产物进行 EXAFS 图谱分析表明,中心原子 U 周围存在两层轻原子配位结构(C/N/O 或者 S/P),与原子 U 间的距离分别是 3.0 和 3.8 Å,这说明还原产物不是通常情况下的氧化铀矿(UO₂),与先前文献的报道结果不一致。

尽管微生物还原高价态放射性核素的研究近年来取得了一些重要进展,但是对这些生物转化过程中所涉及的机理以及这些反应对生物地球化学循环的影响仍然需要研究。利用分子生物学手段对某些关键微生物的基因组序列进行分析,并且与其他先进技术相结合,如同位素示踪、光谱分析、扫描电镜、原子力显微镜等,可望在这一研究领域取得突破性进展。当然,这一技术离实际应用还有相当的距离,有大量的研究工作需要做,如还原效率、大规模应用的可能性等。

7 展望

综上所述,作为一种强有力的结构分析技术,

XAFS 技术在研究放射性核素界面反应中发挥了重要的作用,并且其应用日益得到加强。XAFS 技术对于环境污染物中金属离子配位结构的分析,金属离子在固-液界面反应的研究已显示出独特的优势。目前有关 XAFS 技术应用于环境放射化学领域的研究主要集中在土壤矿物、微生物和一些超积累植物对放射性核素吸附机理的探讨,即通过从分子水平上获取放射性核素在生物体内或矿物、腐殖质表面的化学形态和结合方式等信息,来探讨相关的吸附机理。随着第 3 代、第 4 代同步辐射光源的建设,XAFS 技术将在多相界面的吸附研究领域显示良好的应用前景。当前 XAFS 技术多集中在单一的生物体或矿物与核素在固-液界面上的吸附反应研究,而自然环境中核素在多相体系,多环境介质中的吸附更为常见。如在土壤体系中的细菌、矿物多以细菌-有机质、细菌-矿物、细菌-有机质-矿物复合体形态存在,因此多相界面吸附反应的研究更能真实评价自然环境中核素的环境安全性。

尽管 XAFS 技术对放射性核素在固液界面体系的化学行为研究上已显示出独特的优势,但是,应该认识到没有一种技术能够达到完美无缺,XAFS 技术也不例外。它自身的局限性和界面反应的复杂性将对其应用有一定的限制。另外,由于界面体系的复杂性,如微生物细胞壁结构复杂、成分多;而且 XAFS 技术也只能揭示金属离子的平均配位环境。要了解更丰富的界面反应信息,还必须结合其它分析仪器,如原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)观察表面吸附产物的形貌和结构,阐明细胞表面结构与功能间的关系;运用高精度微量热技术(IMC)得到金属和表面官能团相互作用的热力学信息;X 射线光电子能谱(XPS)获取吸附产物中金属元素组成和含量的信息等。

与此同时,我们还要认识到 XAFS 探测的是样品中某吸收原子的邻近 2—3 个配位壳层的结构信息和电子信息,这都属于短程有序(short-range order)范畴,当要给出这个元素的完全信息时,它不能给出长程有序(long-range order)的研究结果,这些需借助 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术;它也不能直接给出分子交互信息,这些通常利用核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance, NMR)或红外光谱(infrared spectroscopy, IR)方便地获得。因此,我们不能完全迷信 XAFS,从而削弱甚至排除其他实验技术。结构分析本身就是一项十分复杂的工作,必须将电子顺磁共振波谱(electron paramagnetic

resonance, EPR)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、质谱(mass spectroscopy, MS)、透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)和扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)等技术互相补充。如能将XAFS技术与这些现代分析技术结合在一起研究放射性核素在各种环境介质中的微观反应过程,放射性核素的界面化学研究将会取得更大的突破。

参 考 文 献

- [1] Kissane M P. Nuclear Engineering and Design, 2009, 239: 3076—3091
- [2] Beken T V, Dorn N, Daele S V. J. Environ. Radioact., 2010, 91: 940—948
- [3] Fesenko S, Isamov N, Howard B J, Beresford N A, Barnett C L, Sanzharova N, Voigt G. J. Environ. Radioact., 2007, 98: 85—103
- [4] Fesenko S, Isamov N, Howard B J, Beresford N A, Barnett C L, Sanzharova N, Voigt G. J. Environ. Radioact., 2007, 98: 104—136
- [5] Fesenko S, Isamov N, Howard B J, Beresford N A, Barnett C L, Sanzharova N, Voigt G. J. Environ. Radioact., 2009, 100: 215—231
- [6] Fesenko S, Isamov N, Howard B J, Beresford N A, Barnett C L, Sanzharova N, Voigt G. J. Environ. Radioact., 2009, 100: 815—822
- [7] [2010-09-20]. <http://emsi.stanford.edu/Research.html>
- [8] Clark D L, Hobart D E, Neu M P. Chem. Rev., 1995, 95: 25—48
- [9] Marques N, Sella A, Takats J. Chem. Rev., 2002, 102: 2137—2159
- [10] Keith-Roach M J. Sci. Total Environ., 2008, 396: 1—11
- [11] Geckeis H, Rabung T. J. Contam. Hydrol., 2008, 102: 187—195
- [12] Kay J T, Conklin M H, Fuller C C, O'Day P A. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 4719—4725
- [13] Montavon G, Markai S, Andrés Y, Grambow B. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 3303—3309
- [14] Kraemer S M, Xu J D, Raymond K N, Sposito G. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 1287—1291
- [15] Duff M C, Hunter D B, Triay I R, Bertsch P M, Reed D T, Sutton S R, Shea-McCarthy G, Kitten J, Eng P, Chipera S J, Vaniman D T. Environ. Sci. Technol., 1999, 33: 2163—2169
- [17] Ishida K, Kimura T, Saito T, Tanaka S. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 1744—1749
- [18] Chang H S, Korshin G V, Wang Z M, Zachara J M. Environ. Sci. Technol., 2006, 40: 1244—1249
- [19] 王其武(Wang Q W), 刘文汉(Liu W H). X射线吸收精细结构及其应用(X-Ray Absorption Fine Structure and Its Application). 北京: 科学出版社(Beijing: Science Press), 1994
- [20] 马礼敦(Ma L D), 杨福家(Yang F J). 同步辐射应用概论(Overview of Synchrotron Radiation Application). 上海: 复旦大学出版社(Shanghai: Fudan University Press), 2001
- [21] Hayes K F, Roe A L, Brown G E, Hodgson K O, Leckie J O, Parks G A. Science, 1987, 238: 783—786
- [22] Chisholm-Brause C J, O'Day P A, Brown G E. Nature, 1990, 348: 528—530.
- [23] Arai Y, Sparks D L. Soil Sci., 2002, 167: 303—314
- [24] Elzinga E J, Sparks L. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4352—4357
- [25] Peak J D, Sparks D L. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 1460—1466
- [26] Peak D, Sims J T, Sparks D L. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 4253—4261
- [27] Roberts D R, Sparks D L. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 1742—1750
- [28] Manceau A, Charlet L. J. Colloid Interface Sci., 1994, 168: 87—93
- [29] Schlegel M, Manceau A, Chateigner D, Charlet L. J. Colloid Interface Sci., 1999, 215: 140—158
- [30] Schlegel M, Manceau A, Chateigner D, Charlet L. J. Colloid Interface Sci., 1999, 220: 392—405
- [31] Sarret G, Balesdent J, Bouziri L, Garnier J M, Marcus M A, Geoffroy N, Panfili F, Manceau A. Environ. Sci. Technol., 2004, 38: 2792—2801
- [32] Manceau A, Tamura N, Celestre R S, MacDowell A A, Geoffroy N, Sposito G, Padmore H A. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 75—80
- [33] Spadini L, Schindler P W, Charlet L, Manceau A, Ragnarsdottir V. J. Colloid Interface Sci., 2003, 266: 1—18
- [34] Pan G, Qin Y W, Li X L, Hu T D, Wu Z Y, Xie Y N. J. Colloid Interface Sci., 2004, 271: 28—34
- [35] Li X L, Pan G, Qin Y W, Hu T D, Wu Z Y, Xie Y N. J. Colloid Interface Sci., 2004, 271: 35—40
- [36] Li W, Pan G, Zhang M, Zhao D, Yang Y, Chen H, He G. J. Colloid Interface Sci., 2008, 319: 385—391
- [37] Tan X L, Wang X K, Geckeis H, Rabung T. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 6532—6537
- [38] Tan X L, Fan Q H, Wang X K, Grambow B. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 3115—3121
- [39] Fan Q H, Tan X L, Li J X, Wang X K, Wu W S, Montavon G. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 5776—5782
- [40] Shao D D, Fan Q H, Li J X, Niu Z W, Wu W S, Chen Y X, Wang X K. Micro. Meso. Materials, 2009, 123: 1—9
- [41] Sheng G D, Shao D D, Fan Q H, Xu D, Chen Y X, Wang X K. Radiochim. Acta, 2009, 97: 621—630
- [42] Hu J, Xie Z, He B, Sheng G, Chen C, Li J, Chen Y, Wang X. Science in China B: Chem., 2010, 53(6): 1420—1428
- [43] Cheng Y, Yan F, Huang F, Chu W, Pan D, Chen Z, Zheng J, Yu M, Lin Z, Wu Z. Environ. Sci. Technol., 2010, 44: 6357—6363
- [44] 张祖德(Zhang Z D), 胡振波(Hu Z B), 刘清亮(Liu Q L). 化学进展(Prog. Chem.), 1996, 8(3): 213—219

- [45] 韦世强(Wei S Q), 谢亚宁(Xie Y N), 徐法强(Xu F Q), 胡天斗(Hu T D), 刘文汉(Liu W H), 刘涛(Liu T). *物理(Physics)*, 2002, 31(1): 40—44
- [46] Combes J M, Chisholm-Brause C J, Brown G E Jr, Parks G A, Conradson S D, Eller P G, Trlay I R, Hobart D E, Meljer A. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 376—382
- [47] Dardenne K, Schäfer T, Denecke M A, Rothe J, Kim J I. *Radiochim. Acta*, 2001, 89: 469—475
- [48] Stumpf T, Dardenne K, Hennig C, Foerstendorf H, Klenze R, Fanghanel T. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 3522—3528
- [49] Osthols E, Manceau A, Farges F, Charlet L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 194: 10—21
- [50] Dahn R, Scheidegger A M, Manceau A, Curti E, Baeyens B, Bradbury M H, Chateigner D. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 249: 8—21
- [51] Seco F, Hennig C, de Pablo J, Rovira M, Rojo I, Marti V, Gimnez J, Duro L, Grive M, Bruno J. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 2825—2830
- [52] Fuller C C, Bargar J R, Davis J A. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 4642—4649
- [53] Schlegel M L, Descostes M. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 8593—8598
- [54] Walter M, Arnold T, Reich T, Bernhard G. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 2898—2904
- [55] Axe L, Bunker G B, Anderson P R, Tyson T A. *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 199: 44—52
- [56] Axe L, Tyson T, Trivedi P, Morrison T. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 224: 408—416
- [57] Trivedi P, Axe L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 244: 221—229
- [58] Trivedi P, Axe L, Tyson T A. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, 35: 4515—4521
- [59] Xu Y, Axe L, Boonfueng T, Tyson T A, Trivedi P, Pandya K. *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, 314: 10—17
- [60] Stumpf T, Hennig C, Bauer A, Denecke M A, Fanghanel T. *Radiochim. Acta*, 2004, 92: 133—138
- [61] Bostick B C, Vairavamurthy M A, Karthikeyan K G, Chorover J. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 2670—2676
- [62] Catalano J G, Brown G E Jr. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69: 2995—3005
- [63] Arai Y, Moran P B, Honeyman B D, Davis J A. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 3940—3944
- [64] Arai Y, McBeath M, Bargar J R, Joye J, Davis J A. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70: 2492—2509
- [65] Scheidegger A M, Fendorf M, Sparks D L. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1996, 60: 1763—1772
- [66] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30: 548—554
- [67] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 186: 118—128
- [68] Scheidegger A M, Lamble G M, Sparks D L. *J. de Physique IV*, 1997, 7: 773—775
- [69] Scheidegger A M, Strawn D G, Lamble G M, Sparks D L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1998, 62: 2233—2245
- [70] Yamaguchi N U, Scheinost A C, Sparks D L. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 729—736
- [71] Livi K J T, Senesi G S, Scheinost A C, Sparks D L. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 1299—1304
- [72] Elzinga E J, Sparks D L. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2001, 65: 94—101
- [73] Elzinga E J, Sparks D L. *J. Colloid Interface Sci.*, 1999, 213: 506—512
- [74] Peltier E, van der Lelie D, Sparks D L. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 302—308
- [75] Peltier E, Allada R, Navrotsky A, Sparks D L. *Clays and Clay Minerals*, 2006, 54: 153—163
- [76] McNear D H, Chaney R L Jr, Sparks D L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 79: 2190—2208
- [77] Roberts D R, Scheidegger A M, Sparks D L. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 3749—3754
- [78] Nachtegaal M, Sparks D L. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 529—534
- [79] Scheinost A C, Ford R G, Sparks D L. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 3193—3203
- [80] Yamaguchi N U, Scheinost A C, Sparks D L. *Clays and Clay Minerals*, 2002, 50: 784—790
- [81] Scheckel K G, Sparks D L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 229: 222—229
- [82] Ford R G, Scheckel K G, Sparks D L, Scheinost A C. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 3140—3144
- [83] Arai Y. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 1151—1156
- [84] Zeng H, Singh A, Basak S, Ulrich K U, Sahu M, Biswas P, Catalano J G, Giammar D E. *Environ. Sci. Technol.*, 2009, 43: 1373—1378
- [85] Chakraborty S, Bardelli F, Charlet L. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 1288—1294
- [86] Scheinost A C, Kirsch R, Banerjee D, Fernandez-Martinez A, Zaenker H, Funke H, Charlet L. *J. Contam. Hydrol.*, 2008, 102: 228—245
- [87] Charlet L, Scheinost A C, Tournassat C, Greneche J M, Géhin A, Fernández-Martínez A, Couderet S, Tisserand D, Brendle J. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 5731—5749
- [88] Scheinost A C, Charlet L. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 1984—1989
- [89] de Arroyabe Loyo R L, Nikitenko S I, Scheinost A C, Simonoff M. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 2451—2456
- [90] Peretyazhko T, Zachara J M, Heald S M, Jeon B H, Kukkadapu R K, Liu C, Moore D, Resch C T. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 1521—1539
- [91] Pepper S E, Bunker D J, Bryan N D, Livens F R, Charnock J M, Patrick R A D, Collison D. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, 268: 408—412
- [92] Peretyazhko T, Zachara J M, Heald S M, Kukkadapu R K, Liu C, Plymale A E, Resch C T. *Environ. Sci. Technol.*, 2008,

- 42: 5499—5506
- [93] Moyes L N, Jones M J, Reed W A, Livens F R, Charnock J M, Frederick J, Mosselmans W, Hennig C, Vaughan D J, Patrick R A D. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36: 179—183
- [94] Wilk P A, Shaughnessy D A, Wilson R E, Nitsche H. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 2608—2615
- [95] Shaughnessy D A, Nitsche H, Booth C H, Shuh D K, Waychunas G A, Wilson R E, Gill H, Cantrell K J, Serne R J. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 3367—3374
- [96] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan D I, Coates J T, Serkiz S M. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38: 6016—6024
- [97] Powell B A, Fjeld R A, Kaplan D I, Coates J T, Serkiz S M. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 2107—2114
- [98] Ilton E S, Boily J F, Buck E C, Skomurski F N, Rosso K M, Cahill C L, Bargar J R, Felmy A R. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 170—176
- [99] O'Loughlin E J, Kelly S D, Kemner K M. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 1656—1661
- [100] O'Loughlin E J, Kelly S D, Cook R E, Csencsits R, Kemner K M. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 721—727
- [101] Denecke M A, Janssens K, Proost K, Rothe J, Noseck U. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39: 2049—2058
- [102] Bruggeman C, Maes N. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 4210—4216
- [103] Moyes L N, Parkman R H, Charnock J M, Vaughan D J, Livens F R, Hughes C R, Braithwaite A. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 1062—1068
- [104] Livens F R, Jones M J, Hynes A J, Charnock J M, Mosselmans J F W, Hennig C, Steele H, Collison D, Vaughan D J, Patrick R A D, Reed W A, Moyes L N. *J. Environ. Radioact.*, 2004, 74: 211—219
- [105] Wersin P, Hochella M F Jr, Persson P, Redden G, Leckie J O, Harris D W. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 2829—2843
- [106] Tokunaga T K, Sutton S R, Bajt S, Nuessle P, Shea-McCarthy G. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 1092—1098
- [107] Chakraborty S, Favre F, Banerjee D, Scheinost A C, Mullet M, Ehrhardt J J, Brendle J, Vidal L, Charlet L. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 3779—3785
- [108] Schmeide K, Sachs S, Bubner M, Reich T, Heise K H, Bernhard G. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 351: 133—140
- [109] Pompe S, Bubner M, Denecke M A, Reich T, Brachmann A, Geipel G, Nicolai R, Heise K H, Nitsche H. *Radiochim. Acta*, 1996, 74: 135—140
- [110] Denecke M A, Pompe S, Reich T, Moll H, Bubner M, Heise K H, Nicolai R, Nitsche H. *Radiochim. Acta*, 1997, 79: 151—159
- [111] Denecke M A, Reich T, Pompe S, Bubner M, Heise K H, Nitsche H, Allen P G, Bucher J J, Edelstein N M, Shuh D K, Czerwinski K R. *Radiochim. Acta*, 1998, 82: 103—108
- [112] Gardea-Torresdey J L, Peralta-Videa J R, de la Rosa G, Parsons J G. *Coord. Chem. Rev.*, 2005, 249: 1797—1810
- [113] Zayed A, Lytle C M, Qian J H, Terry N. *Planta*, 1998, 206: 293—299
- [114] Castillo-Michel H, Parsons J G, Peralta-Videa J R, Martinez-Martinez A, Dokken K M, Gardea-Torresdey J L. *Plant Physiol. Biochem.*, 2007, 45: 457—463
- [115] Castillo-Michel H A, Zuverza-Mena N, Parsons J G, Dokken K M, Duarte-Gardea M, Peralta-Videa J R, Gardea-Torresdey J L. *Phytochem.*, 2009, 70: 540—545
- [116] Tiemann K J, Rascon A E, Gamez G, Parsons J G, Baig T, Cano-Aguilera I, Gardea-Torresdey J L. *Micro. J.*, 2002, 71: 133—141
- [117] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Gamez G, Dokken K, Cano-Aguilera I, Furenlid L R, Renner M W. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 4392—4396
- [118] Tiemann K J, Gardea-Torresdey J L, Gamez G, Dokken K, Cano-Aguilera I, Renner M W, Furenlid L R. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 693—698
- [119] Parsons J G, Tiemann K J, Peralta-Videa J R, Gardea-Torresdey J L. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 4181—4188
- [120] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Parsons J G. *Micro. J.*, 2001, 69: 133—142
- [121] Tiemann K J, Gardea-Torresdey J L, Gamez G, Dokken K, Sias S, Renner M W, Furenlid L R. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33: 150—154
- [122] Zhao Y, Peralta-Videa J R, Lopez-Moreno M L, Ren M, Saupé G, Gardea-Torresdey J L. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45: 1082—1087
- [123] Parsons J G, Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Gonzalez J H, Peralta-Videa J R, Gomez E, Herrera I. *Micro. J.*, 2002, 71: 175—183
- [124] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Parsons J G, Gamez G, Herrero I. *Micro. J.*, 2002, 71: 193—204
- [125] Parsons J G, Hejazi M, Tiemann K J, Henning J, Gardea-Torresdey J L. *Micro. J.*, 2002, 71: 211—219
- [126] Tiemann K J, Gamez G, Dokken K, Parsons J G, Gardea-Torresdey J L. *Micro. J.*, 2002, 71: 287—293
- [127] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Peralta-Videa J R, Parsons J G, Delgado M. *Micro. J.*, 2004, 76: 65—76
- [128] Lopez M L, Parsons J G T, Videa J R P, Gardea-Torresdey J L. *Micro. J.*, 2005, 81: 50—56
- [129] Cano-Aguilera I, Haquea T N, Morrison G M, Aguilera-Alvarado A F, Gutierrez M, Gardea-Torresdey J L, de la Rosa G. *Micro. J.*, 2005, 81: 57—60
- [130] Sawalha M F, Gardea-Torresdey J L, Parsons J G, Saupé G, Peralta-Videa J R. *Micro. J.*, 2005, 81: 122—132
- [131] Gardea-Torresdey J L, Tiemann K J, Armendariz V, Bess-Oberto L, Chianelli R R, Rios J, Parsons J G, Gamez G. *J. Hazard. Mater. B*, 2000, 80: 175—188
- [132] Peralta-Videa J R, Gardea-Torresdey J L, Gomez E, Tiemann K J, Parsons J G, Carrillo G. *Environ. Pollut.*, 2002, 119: 291—301
- [133] Parsons J G, Dokken K, Peralta-Videa J R, Romero-Gonzalez J,

- Gardea-Torresdey J L. *Appl. Spectrosc.*, 2007, 61: 338—345
- [134] Parsons J G, Peralta-Videa J R, Tiemann K J, Saupe G B, Gardea-Torresdey J L. *Talanta*, 2005, 67: 34—45
- [135] Romero-Gonzalez J, Peralta-Videa J R, Rodriguez E, Delgado M, Gardea-Torresdey J L. *Bio. Technol.*, 2006, 97: 178—182
- [136] Aldrich M V, Peralta-Videa J R, Parsons J G, Gardea-Torresdey J L. *Sci. Total Environ.*, 2007, 379: 249—255
- [137] Romero-Gonzalez J, Walton J C, Peralta-Videa J R, Rodriguez E, Romero J, Gardea-Torresdey J L. *J. Hazar. Mater.*, 2009, 161: 360—365
- [138] Lytle C M, Lytle F W, Yang N, Qian J H, Hansen D, Zayed A, Terry N. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32: 3087—3093
- [139] Gardea-Torresdey J L, Dokken K, Tiemann K J, Parsons J G, Ramos J, Pingitore N E, Gamez G. *Micro. J.*, 2002, 71: 157—166
- [140] Aldrich M V, Gardea-Torresdey J L, Peralta-Videa J R, Parsons J G. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, 37: 1859—1864
- [141] Ngwenya B T, Mosselmans J F W, Magennis M, Atkinson K D, Tournay J, Olive V, Ellam R M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2009, 73: 3134—3147
- [142] Kelly S D, Kemner K M, Fein J B, Fowle D A, Boyanov M I, Bunker B A, Yee N. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, 66: 3855—3871
- [143] Lovley D, Phillips E, Gorby Y, Landa E. *Nature*, 1991, 350: 413—416
- [144] Senko J M, Kelly S D, Dohnalkova A C, McDonough J T, Kemner K M, Burgos W D. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, 71: 4644—4654
- [145] Burgos W D, McDonough J T, Senko J M, Zhang G, Dohnalkova A C, Kelly S D, Gorby Y, Kemner K M. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, 72: 4901—4915
- [146] Michalsen M M, Goodman B A, Kelly S D, Kemner K M, McKinley J P, Stucki J W, Istok J D. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40: 7048—7053
- [147] Suzuki Y, Kelly S D, Kemner K M, Banfield J F. *Nature*, 2002, 419: 134—135
- [148] Suzuki Y, Kelly S D, Kemner K M, Banfield J F. *Appl. Environ. Microbio.*, 2005, 71: 1790—1797
- [149] Icopini G A, Boukhalfa H, Neu M P. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41: 2764—2769
- [150] He Q, Yao K. *Bio. Technol.*, 2010, 101: 3760—3764
- [151] Francis A J, Dodge C J, Gillow J B. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 2355—2360
- [152] Francis A J, Dodge C J. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42: 8277—8282
- [153] Bender J, Duff M C, Phillips P, Hill M. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34: 3235—3241
- [154] Fletcher K E, Boyanov M I, Thomas S H, Wu Q, Kemner K M, Löffler F E. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44: 4705—4709