

奇特的铜

原文作者：

瑞贝卡·J. 阿比盖尔 (Rebecca J. Abergel)，美国劳伦斯伯克利国家实验室；埃里克·安索波洛 (Eric Ansoborlo)，法国原子能和替代能源委员会。



从秘密的开端到服务火星任务，阿比盖尔和安索波洛带我们一窥元素镅在当代科学技术上留下的闪光印记。

为纪念居里（Curie）夫妇，第4号超铀元素被命名为“镅”（curium）。也许没有它的锕系元素兄弟钷和铀那么有名，但镅有着一个与20世纪紧密交织在一起的故事。

1944年，西博格、詹姆斯和吉奥索通过利用氦核轰击钷-239首次制得了第96号元素的第一个同位素镅-242。之后不久，他们又合成了第95号元素（钷）。但由于当时处于战争时期，所以这两个重大发现的相关消息都没有被公开，一直到1945年11月11日的休战纪念日（Armistice Day），西博格本人在美国广播节目《儿童问答》中，即兴公布了他们的发现。

如今，镅主要由核反应堆中的铀和（或）钷的氧化物经中子辐射而产生：1 t核废料大约会产生20 g的镅。目前已知的镅的同位素超过20种，质量数在232~252之间，所有同位素都具放射性，且主要是 α 粒子发射

因为它们的高放射性比度（ $10^{12}\sim 10^{15}$ Bq/g），镅-242和镅-244曾被研究用于航天器里的发电热源，但终因其价格和特殊防护层要求过高而搁浅。尽管如此，镅-244仍作为 α 粒子X射线光谱仪中的 α 粒子源而被送入了太空。该仪器是用来分析火星上的岩石和土壤样本的。另外，镅-242被用于生成更稳定的钷-238，从而在心脏起搏器等仪器中作热电发电用。此外，同位素镅-245和镅-248尽管不常见，最近却上了头条，因为它们被当作靶标，成功合成了元素周期表上最新的几个元素中的𨞏（livermorium）。

尽管有以上这些应用，但是镅同位素的高活性因为会显著增强核废料的放射毒性，而被认为是个问题。因此，大部分的镅研究侧重于表征其物理化学特性，以期完善对锕系元素的分离、回收和回用程序。

在大部分化合物和溶液中，镅以+3价氧化态形式存在，其稳定性归因于它半满的 $5f^7$ 电子层结构——虽然有例外的时候，比如 CmO_2 和 CmO_3 就是其+4和+6价的化合物。镅和镧系元素之间的相似性，源于该+3价氧化态的主导性，这也使得分离它们非常具有挑战性。事实上，光把第95号和96号元素彼此分离就非常困难，更别提将它们从稀土元素中分离出来。为此，西博格的团队给它们分别起了绰号“pandemonium”（希腊语，意为“魔鬼”或“地狱”）和“delirium”（拉丁语，意为“疯狂”）。

与其他铜系元素不同，**铜**具有很强的固有荧光性（因其 $f-f$ 电子跃迁的弛豫过程），会放出明亮的橘黄色荧光^[1]。依据其荧光的能量和强度随金属离子的配位关体。同位素**铜**-242和**铜**-244（半衰期分别为163天和18.1年）占核燃料循环产生的**铜**总量的90%。系变化的特性，时间分辨激光诱导光谱法被广泛用来表征**铜**化合物。这种技术的高灵敏度对于探测和分析环境及生物样本中不同类的**铜**物种至关重要^[2]，尤其关乎废弃物储存、治理修复以及在陆生和水生生态系统中潜在的迁移，这些都是当今面临的棘手问题。**铜**离子属于硬路易斯酸，在中性至碱性溶液中能形成强水解配合物，也能与诸如氧或氟化物供体这样的硬碱生成非常稳定的化合物。使用 $Al_{31}O_{60}H_{21}$ 模型团簇的正三价**铜**离子（ Cm^{3+} ）在含水氧化铝表面的吸附实验已证明，**铜**离子既能以离子键成键，也能以共价键成键^[3]。

即使是很少量的**铜**意外泄漏事故，都将会给环境造成一场灾难，因为它对人体有剧毒，尤其会在肝脏和骨骼中沉积。比起其化学毒性，它同位素的高放射性更容易导致辐射病：**铜**-244对于一个70 kg重的人的致死量为250 MBq或80 μ g左右。出于对**铜**泄漏事故的恐慌，人们着力使用和发展像硬氧供体和高亲和力配体这样的多价螯合剂作为应急避险措施^[4]。

放射性，加之能形成荧光配合物的能力，已大大激起了人们对于**铜**的好奇心。毋庸置疑，有关**铜**的探索还将继续，具体来说，也许会朝着**铜**污染的修复净化策略方向进行。

[1] Sturzbecher-Hoehne, M., Goujon, C., Deblonde, G. J.-P., Mason, A. B. & Abergel, R. J. J. Am. Chem. Soc. 135, 2676–2683 (2013).

[2] Heller, A. et al. Dalton Trans. 41, 13969–13983 (2012).

[3] Geckeis, H., Lutzenkirchen, J., Polly, R., Rabung, T. & Schmidt, M. Chem. Rev. 113, 1016–1062 (2013).

[4] Gorden, A. E. V., Xu, J., Raymond, K. N. & Durbin, P. Chem. Rev. 103, 4207–4280 (2003).