

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.404



## 纳米矿物及其环境效应

刘娟<sup>1\*</sup>, 盛安旭<sup>1</sup>, 刘枫<sup>1</sup>, 李晓旭<sup>1</sup>, 琚宜文<sup>2,3\*</sup>, 刘国恒<sup>2,3</sup>

1. 北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871
2. 中国科学院计算动力学重点实验室, 北京 100049
3. 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049

**摘要:** 纳米矿物作为连接原子/分子和块体矿物材料的桥梁, 在建立矿物微观反应机制和宏观现象的研究中具有重要的意义。随着纳米地质学的迅速发展, 纳米矿物在地表环境中的分布、存在形式及其反应活性引起了越来越多关注。综述了天然环境中常见的纳米矿物的成因、存在方式、特殊的尺寸效应、团聚行为、生物/非生物界面反应的分子机制, 及其对地表环境和元素生物地球化学循环的影响; 着重介绍了具有重要环境意义的纳米矿物与其对应的大尺寸矿物颗粒在吸附行为、溶解速率、团聚状态、催化活性、界面电子传递效率等方面的差异。对于纳米矿物与其对应的宏观矿物晶体之间差异的研究, 有助于全面认识矿物对各种地质过程的作用, 对于推动地球科学向更加微观和深入的方向发展具有极其重要的意义。

**关键词:** 纳米矿物; 界面反应; 矿物-微生物相互作用; 矿物-污染物相互作用; 环境效应; 矿物学。

**中图分类号:** P57      **文章编号:** 1000-2383(2018)05-1450-14      **收稿日期:** 2017-10-01

## Nanominerals and Their Environmental Effects

Liu Juan<sup>1\*</sup>, Sheng Anxu<sup>1</sup>, Liu Feng<sup>1</sup>, Li Xiaoxu<sup>1</sup>, Ju Yiwen<sup>2,3\*</sup>, Liu Guoheng<sup>2,3</sup>

1. College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China
2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Nanominerals are the bridge to link atoms/molecules to bulk materials and therefore important for investigating microscopic mechanisms of macroscopic phenomena involving minerals. With rapid development of nanogeosciences, more and more studies have been made on the origin, distribution, and reactivity of nanominerals in natural environment. In this paper, the origin, size-dependent properties, aggregation behavior, biotic and abiotic interfacial reactions of common naturally occurring nanominerals, as well as their impacts on biogeochemical cycles of elements, are summarized. Specifically, the special adsorption capacity, dissolution rate, aggregation state, catalytic activity, and redox reactivity of environmental related nanominerals are discussed in detail. It is of particular importance to study the different properties and relativities between nanominerals and their bulk counterparts for completely understanding the roles of minerals in various geological processes, which can promote the studies in geosciences at molecular scale.

**Key words:** nanomineral; interfacial interaction; mineral-microbe interaction; mineral-contaminant interaction; environmental effect; mineralogy.

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (Nos. 41472306, 41530315, 41230103, 41372213); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) 项目 (No. 2014CB846000).

**作者简介:** 刘娟 (1978-), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事微生物地球化学、环境矿物学、纳米地质学研究。ORCID: 0000-0002-8456-203X.  
E-mail: juan.liu@pku.edu.cn

\* **通讯作者:** 刘娟, ORCID: 0000-0002-8456-203X. E-mail: juan.liu@pku.edu.cn; 琚宜文, E-mail: juyw03@163.com

**引用格式:** 刘娟, 盛安旭, 刘枫, 等, 2018. 纳米矿物及其环境效应. 地球科学, 43(5): 1450-1463.

矿物是组成岩石与矿床的基本单元,其存在方式和性质对于多种地质过程都具有显著的影响作用。虽然隐晶质矿物集合体在天然环境中广泛存在,但是传统矿物学领域对于这些肉眼无法分辨的矿物颗粒研究十分有限。直到近 20 年,随着纳米表征技术的发展,越来越多的研究发现许多常见的隐晶质集合体实际上是由纳米尺寸的矿物颗粒聚集形成的。与此同时,岩石圈、水圈、大气圈、生物圈中以不同形态存在的纳米矿物也逐渐被发现和认识。纳米矿物指的是至少在一个维度上介于 1~100 nm 尺寸范围内的矿物(Hochella, 2002a, 2002b)。虽然纳米矿物也是在地质作用下天然形成的、具有固定化学成分的物质,但是与传统矿物定义不同的是纳米矿物的物理、化学性质并不是固定不变的,而会随着颗粒粒径或形状的变化而在一定范围内发生规律性变化(Hochella *et al.*, 2008)。因此,研究纳米矿物与其对应的宏观矿物晶体性质上的差异性,有助于我们重新认识矿物对各种地质过程的影响作用,对于推动地球科学向更加微观和深入的方向发展具有极其重要的研究价值和实际意义(据宜文等,2016;王焰新和田熙科,2016)。

近些年,纳米矿物的形成、分布、转化、特殊的矿物学性质、及其在复杂地质系统的作用受到越来越多地关注,催生了纳米矿物学这一新兴的研究方向。纳米矿物学研究最初关注的是定量描述纳米矿物与其对应的大尺寸颗粒在矿物学性质上的差异。例如,20 世纪 90 年代美国加州伯克利大学的 Banfield 研究组最先研究了二氧化钛同质多像变体的转化动力学和热力学稳定性与矿物颗粒粒径的相关性。此后,大量的研究也报道了纳米矿物在生物地球化学过程中表现出的特殊的尺寸效应(详见文中 3.1 部分),为正确认识纳米矿物的环境属性提供了理论依据。随着对纳米矿物特殊性质的认识不断加深,许多研究小组开始关注纳米矿物在天然环境中的分布和存在方式。英国伯明翰大学的 Lead 课题组和奥地利维也纳大学 Hofmann 课题组应用先进的非对称场分流技术(Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation)将难以分离的纳米矿物颗粒从复杂的环境样本中分离出来,并进行了系统地表征和研究,为认识纳米矿物在天然环境中的存在方式以及与污染物之间的相关性提供了依据。通过生物和非生物途径形成的纳米矿物可以通过多种方式在岩石圈、水圈、大气圈、生物圈等各个圈层中迁移,对于环境污染、气候变化、人类健康等方面都具有长期、广泛的影响。

近期的理论计算表明在地表环境中,天然成因的纳米矿物颗粒的总量远远大于环境中人工合成的,或是由人类活动产生的纳米材料的总量。然而,相对于人工合成的纳米材料,纳米矿物的性质及其对生态环境的影响还研究得较少。

纳米矿物学另一个重要的研究方向是探究天然环境中存在有纳米矿物参与的生物地球化学过程,及其对生态环境的影响。近年来,国内外许多研究组在该领域做出了颇具影响力的工作。例如,由美国自然科学基金会设立的纳米科技环境应用中心(Center for the Environment Implications of Nano Technology)专门针对纳米矿物在地表环境中的迁移、转化和环境效应做了大量的研究工作,并建立了相应的预测模型。美国斯坦福大学的 Brown 团队、弗吉尼亚理工大学的 Hochella 团队、西北太平洋国家实验室地球化学研究组等对纳米矿物与污染物/微生物相互作用的微观机制做了大量深入的研究(Lower *et al.*, 2001; Dichristina *et al.*, 2005; Brown and Calas, 2012)。我国科研工作者也在纳米矿物学方面的研究中取得了令人瞩目的成果,例如,陈天虎等(2005)在我国黄土中发现了纳米棒状方解石,是一种重要的黄土堆积期干旱环境指示矿物,对研究黄土中碳酸盐成因及古气候研究具有重要价值。尽管越来越多的学者开始关注纳米矿物在地质过程中的作用,纳米矿物学研究在国内外仍处于起步阶段。纳米矿物学的发展将有助于进一步拓展和加深我们对于地质过程的微观认识,对环境治理、能源开发与勘探等领域的研究和应用也将产生重大的影响。

纳米矿物由于具有比表面积大、反应活性高、迁移能力强等特点,在地表环境中对污染物的迁移、转化和富集具有显著影响。纳米矿物的环境效应包括纳米矿物对污染物分布和富集的影响和控制、纳米矿物与生物体的相互作用对生态环境的影响、利用纳米矿物治理和改善环境质量等方面。这些过程都与纳米矿物在天然环境中发生的生物/非生物界面反应密切相关。本文围绕地表环境中常见的、具有重要环境意义的纳米矿物,介绍了纳米矿物的成因、存在方式和特殊的表/界面性质,并在此基础上结合实例介绍了纳米矿物固-液界面以及矿物-微生物界面反应微观机制的研究进展,展望了纳米矿物学的研究方向及其在环境治理、修复和保护方面的潜在应用价值。

# 1 天然环境中纳米矿物的成因以及存在方式

天然环境中,纳米尺度的矿物颗粒从存在方式上可以分为 2 种:一种是纳米矿物(Nanomaterials),即在地表环境中只能以纳米尺寸稳定存在的矿物,部分粘土矿物、锰氧化物、水铁矿都属于这一类型.另一种是矿物纳米颗粒(Mineral Nanoparticles),即在天然环境中既能以纳米颗粒存在,也能够以大尺寸晶体存在的矿物,例如赤铁矿、磁铁矿等.为了简洁起见,本文将这 2 种纳米尺寸的矿物颗粒统称为纳米矿物.从形态上来讲,纳米矿物可分为:零维纳米矿物、一维纳米矿物和二维纳米矿物.零维纳米矿物主要是指晶体粒度细小至纳米量级的矿物颗粒,如卡林型金矿中的 7~10 nm 粒径的自然金颗粒、伊利石中 5~20 nm 自然金颗粒以及水中胶体粒子等(王焰新和田熙科,2016).一维纳米结构矿物主要是呈棒状、管状的纳米矿物,往往是以集合体的形式结合在一起出现,如隐锰钾矿集合体就是由束状的锰钾矿纳米纤维组成(鲁安怀等,2015).二维纳米结构矿物主要是呈片状、层状的纳米物质,如蒙脱土、水滑石族等(Auerbach *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2014).纳米矿物的形态对其在环境中的迁移能力、稳定性、反应活性都有显著的影响.

纳米矿物广泛地分布于大气、海洋、湖泊、地下水、地表水、土壤、沉积物、岩石以及生物体中,可以由多种多样的生物地质过程形成.所有矿物晶体的生长过程中都会经历成核和晶体生长两个过程.当矿物的成核速率很快,但是晶体生长速率较慢,或是晶体生长条件受限时,矿物就会以纳米颗粒的形式在自然环境中保存下来(Penn and Banfield, 1998).矿物的风化作用也是地表环境中纳米矿物的一个重要成因.例如,块状的角闪石晶体在风化过程中会在局部区域形成蒙脱石的纳米颗粒(Hochella, 2002a, 2002b).地表广泛存在的岩石漆、土壤沉积物表面的覆盖层大多都是由纳米矿物组成,是岩石圈与生物圈、水圈、大气圈相互作用的产物,记录了环境变迁和生物地球化学过程的信息,具有重要的研究价值(Schindler and Hochella, 2016).生物代谢作用形成的次生矿物也往往是纳米级的矿物颗粒.例如,趋磁细菌可以在胞内利用蛋白质控制晶体成核和生长的过程,形成大小、形状均一、链状排列的磁铁矿纳米颗粒.由铁还原菌胞外呼吸作用产生的铁氧化

物矿物颗粒也常常是以纳米尺寸形式存在的.

除了结晶生长和生物成矿作用,火山喷发、地壳运动、地震等地质作用也会产生纳米矿物.例如构造运动引起的岩石间的滑动、断裂等过程常常会产生巨大的机械应力,将矿物或岩石碎屑磨碎到纳米尺寸.孙岩等(2005)在黄海二叠系泥岩滑移叶片中用扫描电子显微镜观测到纳米级球状颗粒,这就是由于高速剪切滑移作用下机械磨碎所形成的.此外,热液或岩浆过饱和快速结晶析出的过程也可以形成纳米矿物.例如,胡明安(1997)研究桂西北纳米金成矿原理时发现其主要来源是高压和地质热事件,如沉积地表的深埋地热增温、大地构造位置及构造运动、岩浆—火山活动以及热液活动等.在火山喷发过程中,大量高温岩浆喷出后,因温度和压力的骤变形成尘埃、火山灰、火山玻璃,由于快速的结晶过程使得其中很大部分矿物颗粒以纳米矿物的形式存在.此外,与生命起源和海底金属矿床密切相关的热液泉的喷出物中也含有大量的纳米矿物(Hochella, 2008).这些纳米矿物表面可能在酶、RNA 等生物分子的形成和保存中起到了重要作用(Sahai *et al.*, 2016),对其表界面反应活性的研究对于生命起源的探究也有着重要的借鉴意义.此外,对于纳米矿物成因的研究还可以推演出纳米矿物形成时的地质条件和地质环境的变迁,有助于从微观的角度认识地球的演化以及其他相关的地质过程.

## 2 纳米矿物的特殊性质

作为一个新兴的研究对象,纳米矿物并不是胶体这个概念的重新命名.胶体指的是粒径介于 1 nm 到 1  $\mu\text{m}$  的颗粒,而纳米矿物特指的是其中尺寸介于 1~100 nm 范围内的那部分天然成因的无机物.当矿物的尺寸在纳米范围内时,其性质会与其对应的大尺寸矿物颗粒具有显著的差异性,因此有必要将尺寸介于 1~100 nm 范围的颗粒单独提出来研究.由此可见,纳米矿物不仅仅是一个与颗粒粒径相关的概念,更代表与大尺寸宏观矿物晶体具有不同性质的一类矿物,是传统矿物学研究中忽略和缺失的部分.在过去 20 年里,关于纳米矿物的 SCI 论文数量呈指数上升,说明了该领域研究的蓬勃发展.但是,现阶段大部分已发表的工作主要研究的是大气中的纳米颗粒物.纳米矿物在地球系统中的作用主要表现在对海洋和固体地球环境中地质过程的影响,因此这方面的创新性研究将会不断涌现,推动纳

米矿物学的进一步发展(Hochella, 2008).结合实例简介纳米矿物特殊的尺寸效应和团聚行为如下.

## 2.1 尺寸效应

大量研究表明纳米矿物与大尺寸宏观颗粒相比,具有不同的晶体结构、化学活性、热力学稳定性以及物理性质.因此,纳米矿物在生物地球化学过程中可能起着特殊的作用.随着矿物颗粒粒径的减小,特别是处于纳米尺寸范围时,位于颗粒表面的原子占比会显著增加(图 1a).由于表面原子与晶体内部原子的配位数不同.在受力不均匀的情况下,表面原子会发生表面弛豫和重构现象,导致表面或近表面的原子排布发生畸变,与晶体内部原子排布方式明显不同(图 1b).当颗粒粒径在纳米尺度范围时,相当大比例的原子位于表面或近表面的环境中.因此,纳米矿物表面特殊的原子排布方式和表面性质会显著地影响整个矿物颗粒所表现出来的性质,使其具有与宏观晶体不同的矿物学性质(Banfield and Zhang, 2001).此外,矿物颗粒表面能也会随粒径减小而变化,使得纳米矿物表现出特殊的热力学性质和表面反应活性.对于半导体矿物而言,当颗粒粒径在纳米尺寸时,量子限域效应使得费米能级附近的电子能级由连续态分裂成分立能级,从而影响电子在矿物界面反应中的传递速率,改变矿物的氧化—还原反应和催化反应的速率(Gilbert and Banfield, 2005).建立矿物颗粒粒径及其矿物学性质的定量关系,有助于我们认识纳米矿物与其对应的大尺寸矿物晶体之间性质的差异性,了解纳米矿物在地质过程中的作用及其环境属性.

矿物颗粒粒径对矿物同质多像转变规律的影响是纳米矿物特殊矿物学性质的重要表现之一.矿物颗粒表面能随着粒径减小会显著增加.当粒径减小到纳米尺寸范围,其表面能增大到足够影响矿物相变的吉布斯自由能时,矿物的相变规律会相应地发生改变.例如,当二氧化钛以大尺寸宏观晶体存在时,其同质多像变体中,金红石相对于锐钛矿是更加稳定的晶相.然而当二氧化钛以纳米矿物颗粒形态存在时,锐钛矿却成为更加稳定的晶相(Zhang and Banfield, 1998).在三氧化二铁的同质多像转化中也存在类似的尺寸效应.天然环境中,磁赤铁矿( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )的稳定性通常要低于赤铁矿( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).但是,当颗粒粒径小于 40 nm 时,在无水环境下,赤铁矿会向磁赤铁矿晶相转化(Chernyshova *et al.*, 2007).此外,当矿物颗粒粒径减小,矿物不同晶面的表面能表现出不同的变化趋势,可能导致纳米矿物与其对应的大尺寸矿物晶体具有不同的结晶习性.氧化铈颗粒通常呈现{111}晶面组成的八面体,但是当颗粒粒径小于 10 nm 的时候,晶体形态变成由{100}和{111}晶面组成的截角八面体(Wang and Feng, 2003).

除了热力学稳定性和结晶习性,矿物表面性质也会随着颗粒粒径的减小而显著地变化.其中一个最为突出的表现是纳米矿物的表面电荷和对污染物的吸附能力与大尺寸颗粒显著不同.对于纳米矿物颗粒,特别是粒径小于 10 nm 的颗粒,矿物颗粒表面双电层曲率较大,使得传统的表面吸附络合模型不再适用.Sonnefeld(1993)建立了球状颗粒的表面

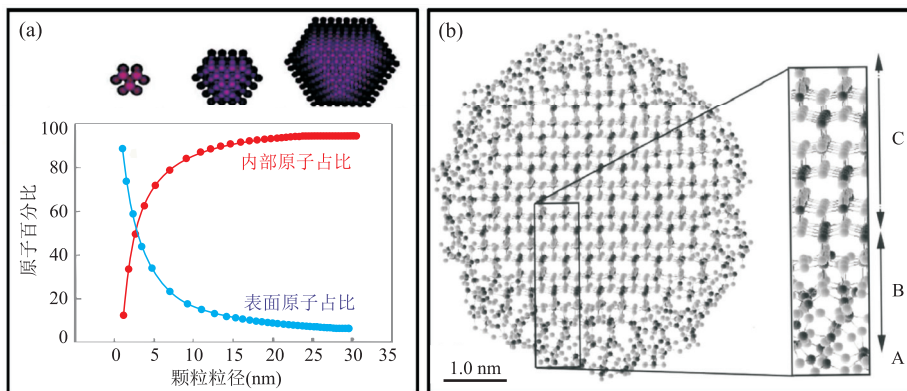


图 1 矿物颗粒表面原子占比与颗粒粒径的相关性(a)和粒径约为 5 nm 的二氧化钛颗粒(近)表面与内部原子排布示意(b)  
Fig.1 The correlation between the percentage of atoms on mineral surface and particle diameter (a) and the different atom arrangements on (near) surface region and in particle interior of 5 nm  $\text{TiO}_2$  nanoparticle (b)

据 Banfield and Zhang(2001).a.随着矿物颗粒粒径减小,位于颗粒表面的原子占比显著增加;b.通过分子动力学模拟计算得到的粒径约为 5 nm 的二氧化钛颗粒的晶体结构示意图,颗粒(近)表面和内部原子排布存在巨大的差异性

络合吸附模型,计算发现随着粒径减小,表面电荷密度会随之增加,而这种增加趋势在颗粒粒径小于 10 nm 的时候尤其显著.Madden *et al.*(2006)通过实验也研究发现 7 nm 的赤铁矿颗粒比 25 nm 的颗粒在相同 pH 的水环境中(pH 范围为 4~11)具有更高的表面电荷,从而改变了赤铁矿表面对于重金属离子的吸附能力.同样地,Zeng *et al.*(2009)在考察 12~125 nm 的赤铁矿颗粒对于铀离子(U(VI))的吸附能力时发现,越小的矿物颗粒对于铀离子的吸附结合能力越强.此外,纳米矿物表面相比大尺寸颗粒表面具有更多的边、角、台阶、扭折等活性位点,位于这些位置上的不饱和和配位原子也会显著改变纳米矿物颗粒表面的化学性质.

## 2.2 团聚行为

纳米矿物不同于宏观矿物晶体的另一个重要特征是在天然环境中易发生团聚现象.由于具有粒径小、表面能大的特点,纳米矿物颗粒在天然水体中比大尺寸矿物颗粒更倾向于发生团聚,并能够以团聚体的形式长期存在.实验室合成的纳米颗粒通常利用表面活性剂修饰或是控制分散液性质的办法使纳米颗粒之间产生足够强的斥力,从而稳定地分散在介质中.而且,在复杂的天然水环境中,纳米矿物颗粒极易受到环境因素(pH 值、离子强度、天然有机物等)的影响发生团聚—重新分散的动态变化过程.纳米矿物颗粒的团聚状态对其在环境中的稳定性、迁移活性、反应活性、生物可利用度都有直接的影响(Hotze *et al.*, 2010).另一方面,影响纳米矿物团聚行为的因素众多,而且形成的团聚体结构(包括尺寸、形状、紧密度等)易随环境因素的变化而发生变化.因此,目前还没有广泛认可的定量描述纳米矿物

团聚状态的方法体系.大部分关于纳米矿物反应活性的实验研究都不可避免地受到颗粒团聚行为的影响,得到的是纳米矿物团聚体的平均反应速率.测量到的实验结果受到矿物颗粒团聚状态的影响,难以直接建立粒径、形状、表面缺陷等矿物学性质与纳米矿物反应活性的相关性.例如,Liu *et al.*(2008a, 2008b, 2009a, 2009b)研究方铅矿在酸性矿山废水中溶解释放重金属铅离子时发现:当粒径为 14 nm 的方铅矿纳米颗粒分散在大块固体表面时,单位面积的溶解速率比粒径为 3  $\mu\text{m}$  的方铅矿颗粒快一个数量级.但是当方铅矿纳米颗粒在水体中发生团聚时,其团聚体单位面积的溶解速率与微米颗粒在一个数量级.高分辨透射电子显微镜(HRTEM)照片显示方铅矿纳米矿物颗粒团聚体的内部颗粒之间存在纳米尺寸的有限空间(图 2).溶液在有限空间中的性质与在开放空间中显著不同.有限空间中离子的扩散速率较低,减缓了晶面溶解的速率,使得团聚体的平均溶解速率比分散颗粒慢了一个数量级.这一研究指示了纳米矿物颗粒在天然水体中的稳定性和存在方式.虽然纳米矿物颗粒单位面积的溶解速率比大尺寸矿物颗粒快,更易发生溶解.但是,在地表水环境中纳米矿物颗粒能够通过团聚行为减少表面反应活性位点,抑制溶解反应,从而可能在地表水环境中长期存在.

纳米矿物团聚行为不仅能够改变矿物表面反应活性位点的数目,在一定条件下,还可以引发纳米矿物颗粒的团聚生长,形成更大尺寸的矿物颗粒.传统的矿物晶体生长理论都是基于原子、分子等“基元”(monomer)在晶核上吸附—结晶的过程,而团聚生长理论认为纳米矿物颗粒可以通过定向排列和连接

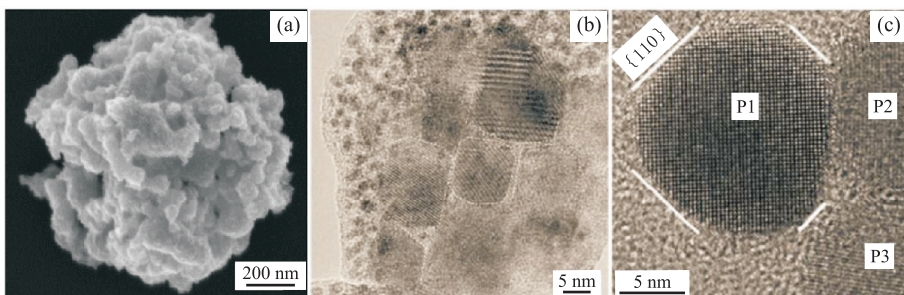


图 2 方铅矿纳米颗粒团聚体的扫描电镜照片(a)、团聚体纵切面的透射电镜照片(b)和部分溶解的方铅矿纳米颗粒高分辨透射电镜照片(c)

Fig.2 SEM image of aggregated PbS nanoparticles (a), high-resolution TEM (HRTEM) image of the section of aggregated PbS nanoparticle (b) and HRTEM image of the post-dissolution PbS nanocrystal (c)

据 Liu *et al.*(2009).图 a 和图 b 显示在方铅矿纳米颗粒团聚体内部,颗粒之间普遍存在纳米尺寸的有限空间;图 c 显示同一颗粒上的同等 {110} 晶面(白线标识)在开放空间(颗粒左侧)中的溶解速度大于在有限空间(颗粒右侧)中的溶解速度

最终长成单个的、更大尺寸的矿物颗粒(de Yoreo *et al.*, 2015).团聚生长过程的研究不仅对于正确理解成矿过程具有重要的理论意义,在水环境治理方面也具有实际应用价值.利用纳米矿物颗粒吸附富集水中的重金属离子,然后通过加入界面调控剂,加速纳米矿物颗粒的团聚生长速率,使重金属离子从矿物表面有效脱附,实现水环境中重金属的快速分离和回收(Liu *et al.*, 2008a, 2008b).因此,深入研究纳米矿物颗粒的团聚行为和状态不仅有助于认识纳米矿物在天然水环境中的反应活性,对于理解纳米矿物的转化和晶体生长也具有重要的意义.

纳米矿物颗粒在水体中的团聚行为受到矿物本身的性质以及水环境的影响,因此同种矿物颗粒的团聚状态会随着颗粒粒径、形态、水环境的pH值、离子强度、天然有机物的类别和浓度等性质的变化而显著变化(Hotze *et al.*, 2010; Sheng *et al.*, 2016a, 2016b).因此,纳米矿物颗粒在水体中的团聚—分散是一个易变的动态过程,使原位表征团聚行为具有一定的难度.通常纳米颗粒在水环境中的团聚行为主要通过动态光散射技术进行研究,但是该方法假设所有团聚体是球形的,通过测量团聚体的扩散速率计算其水动力学半径.因此,动态光散射无法提供团聚体的形态和结构信息,在纳米矿物团聚过程和团聚体结构研究方面存在局限性.液体杆透射电子显微技术利用先进的微加工技术能够将液体样品密封在带有薄膜(厚度为2~100 nm)窗口的芯片中,实现在高真空条件下利用透射电镜原位观察液体样品及其反应过程(de Jonge and Ross, 2011).原位观察纳米颗粒在液体环境中的团聚过程和团聚体的结构,在纳米矿物团聚生长和团聚行为方面的研究中引起了广泛关注(Li *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2016).

### 3 纳米矿物的界面反应机制及其环境效应

纳米矿物的粒径小、比表面积大、表面能高、表面原子所占比例大,因而具有与大尺寸矿物颗粒不同的表面性质、化学活性和电学性质,在吸附、溶解、重结晶、氧化—还原、催化等无机界面反应中表现出特殊的反应活性和机制,显著影响或控制着地表环境中污染物的迁移、转化、富集和归趋.此外,纳米矿物还可以在地表环境中作为微生物胞外呼吸作用的

终端电子受体/供体、代谢产物、或电子传导/存储的介质促进微生物的生长代谢.纳米矿物—微生物相互作用的研究对于正确认识微生物群落结构变化、相关元素的生物地球化学循环、以及生物成矿过程都十分重要.

#### 3.1 纳米矿物的无机界面反应及其环境效应

**3.1.1 吸附作用** 纳米矿物最为关注的环境属性之一就是矿物颗粒对于环境中污染物的吸附作用(Liu *et al.*, 2017).矿物颗粒可以通过静电力、离子交换、表面络合等方式吸附环境中的重金属离子.随着颗粒粒径的减小,不仅颗粒的比表面积增大、矿物颗粒的表面电荷密度、表面非饱和配位原子数目、表面缺陷密度、以及表面能也都随之增加,使得颗粒对重金属离子的吸附容量和亲和力增强(Lead and Smith, 2009; 成东等, 2016; Yu *et al.*, 2016).大量实验证明:在质量浓度相等的条件下,纳米矿物颗粒吸附重金属的能力远远大于其对应的大尺寸矿物颗粒.例如,Mayo *et al.*(2007)在磁铁矿吸附砷离子的研究中发现,12 nm的磁铁矿对砷离子的吸附效率比300 nm的磁铁矿高出200倍.赤铁矿吸附铜离子、铀离子和铅离子的实验结果显示:当颗粒粒径小于10 nm时,对重金属离子的pH吸附边均向较低的数值发生了明显偏移,说明粒径越小的矿物颗粒对重金属离子表现出更大的亲和力.主要原因可能是赤铁矿纳米颗粒表面更多的氧原子发生了配位畸变现象,成为重金属离子吸附的活性位点,从而对重金属离子表现出比宏观矿物晶体更强的吸附能力(Madden *et al.*, 2006; Zeng *et al.*, 2009; Barton *et al.*, 2011).而且,吸附在纳米矿物颗粒表面的重金属离子更难以发生解吸附(Wigginton *et al.*, 2007),使纳米矿物颗粒在水体污染物去除方面具有巨大的应用前景.但是,也有一些文献报道纳米矿物对重金属离子的吸附效率并不随着粒径减小而增加.可能由于矿物颗粒的形态、团聚状态、晶相等性质伴随粒径的减小也发生了变化,导致其吸附效率随粒径的变化趋势发生改变(Jegadeesan *et al.*, 2010).

近期研究发现,从天然河流中分离出来的纳米矿物颗粒与重金属离子有密切的相关性,也指示了纳米矿物对环境中污染物具有较强的吸附能力.例如,美国蒙大拿州一个铜矿区下游河流(Clark Fork River)的沉积物中发现5~15 nm的铁/锰氧化物以及硫化物组成的团聚体,重金属锌、砷、铅离子在这些纳米矿物团聚体上的浓度显著高于背景值(Plathe *et al.*, 2013).Novikov *et al.*(2006)发现铀

和钇可以吸附在地下水中的铁氧化物纳米矿物颗粒表面从污染源迁移扩散达 3 km. Hasselov and von der Kammer(2008)对德国和瑞典部分河流的水样及其周边表层土壤中的纳米矿物颗粒进行分离和元素分析,结果显示铁氧化物纳米矿物颗粒在河流水样和周边表层土中广泛存在,表面极易吸附重金属铅离子,并能够随水流长距离迁移,最终在河口混合作用下,水化学性质发生改变,导致铁氧化物纳米矿物颗粒发生絮凝沉降,并伴随着重金属离子在沉积物中的富集.基于对纳米矿物吸附作用的研究,利用天然环境中普遍存在的纳米矿物及其相应的合成材料治理环境问题也引起了广泛地关注和研究.如鲁安怀等(2015)利用锰钾矿纳米纤维的孔道效应吸附去除重金属离子和有机染料分子.此外,具有纳米孔隙的天然沸石、粘土矿物及多孔碳等矿物也被作为去除大气或水体中的有害物质的吸附剂而广泛研究,在环境污染治理方面显示出了广阔的应用前景(Cheng *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014).

**3.1.2 溶解作用** 纳米矿物颗粒在地表水环境中的生物利用度、毒性和归趋都与矿物颗粒的溶解行为密切相关.经典的固体溶解模型认为在不饱和溶液中颗粒溶解是一个自发的过程,单位面积的溶解速率( $R$ )与不饱和度( $\sigma$ )之间的关系为:

$$R = k\sigma^n,$$

式中: $n$  为反应级数, $k$  为反应速率常数.根据经典的开尔文公式预测,矿物颗粒的溶解度随颗粒粒径的减小而呈指数上升(Hochella, 2002a, 2002b).因此,在同样的水环境中,纳米矿物颗粒理论上应该比大尺寸颗粒具有更大的不饱和度和更快的溶解速率.例如,Echigo *et al.*(2012)研究发现 7 nm 赤铁矿颗粒在抗坏血酸溶液中的初始溶解速率明显大于 30 nm 赤铁矿.类似地,Anschutz and Penn(2005)报道了对苯二酚还原溶解  $5 \times 64$  nm 针铁矿的速率比  $22 \times 367$  nm 的针铁矿快 2 倍;然而,Tang *et al.*(2001, 2004)在羟基磷灰石的溶解研究中发现纳米尺寸的溶蚀坑在不饱和溶液中溶解会发生停滞现象,并且提出当颗粒粒径小于一定的阈值时,矿物颗粒的溶解速度在其表面能的影响下会随着粒径减小而降低,导致溶解反应的停止.而这个粒径的阈值与矿物颗粒的矿物学性质和表面能有关,但一般在纳米尺度,因此难溶的纳米矿物颗粒可能表现出与大尺寸矿物颗粒不同的溶解速率.

由此可见,矿物颗粒粒径对溶解度的影响还没有定论,这方面的研究也十分有限,其主要原因是颗

粒形态、表面性质、团聚状态等其他因素也会随着粒径的变小而发生变化,影响溶解度,使得颗粒粒径与溶解度之间的定量关系难以确定.例如,Liu *et al.*(2009a, 2009b)对比了形状相似、粒径均一的方铅矿纳米和微米颗粒的溶解速率,进而考察方铅矿在酸性矿山废水环境中溶解释放重金属铅离子的速率与颗粒粒径之间的相关性.研究结果显示处于分散状态的方铅矿纳米颗粒单位面积的溶解速率比其微米颗粒快一个数量级,与热力学预测相符,定量描述了纳米颗粒较高的表面活性.此外,该研究还利用高分辨电镜技术从原子尺度直观地展示了方铅矿纳米颗粒在 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 3个晶面方向溶解速度的差异性,揭示了矿物颗粒溶解过程中形态变化的内在原因.但是,当方铅矿纳米颗粒处于团聚状态时,其溶解速率与微米颗粒相当,定量描述了纳米矿物颗粒团聚过程对溶解反应的抑制作用.此外,Grassian 研究组在针铁矿纳米棒的溶解研究中也发现了类似的团聚抑制溶解的现象(Cwiertny *et al.*, 2009; Rubasinghege *et al.*, 2010).以上说明随着矿物颗粒粒径的减小,虽然矿物颗粒单位面积上的溶解速率会增大,但是颗粒团聚的趋势也会随之增大,降低宏观溶解速率.因此,纳米矿物颗粒在天然水环境中的溶解行为不仅取决于颗粒本身的粒径和性质,与不同环境中颗粒的团聚状态也密切相关.

**3.1.3 氧化—还原作用** 地表环境中部分风化作用、微生物呼吸作用、污染物的降解等都涉及到天然矿物的界面电子转移过程,本质上均属于氧化—还原作用.矿物表面电荷和表面弛豫现象都会随着颗粒粒径的减小而发生变化,导致表面原子的电子能级发生变化.特别当颗粒的粒径减小到纳米尺度范围时,半导体矿物颗粒会产生量子尺寸效应,费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级,能隙变宽,改变矿物固—液界面电子转移速率,使得纳米矿物颗粒具有与大尺寸矿物材料不同的氧化—还原活性(Maurice, 2009).而且,纳米矿物还具有比表面积大和表面能高的特征,可以为界面氧化—还原反应提供大量的反应活性位点.与此同时,氧化—还原反应也影响和控制了纳米矿物在环境中的转化和归趋.

含有变价元素的纳米矿物,如铁氧化物、锰氧化物等,广泛参与了土壤、沉积物、地表水、地下水中的氧化—还原过程,对元素的地球化学循环以及污染物的转化都有着显著的影响作用.例如,土壤中常见的水钠锰矿纳米颗粒能够氧化降解杀菌剂、双酚 A 等新兴有机污染物(Zhang *et al.*, 2008; Lin *et al.*,

2009).磁铁矿是另一类具有重要环境意义的矿物,晶格中的铁离子以混合价态存在,使其具有较高的还原活性.Vikesland *et al.*(2007)比较了 9 nm 和 80 nm 磁铁矿颗粒对四氯化碳的还原降解速率,结果显示粒径较小的纳米颗粒单位面积的还原活性较大,而且,随着离子强度增大,磁铁矿团聚体尺寸变大,还原速率明显减小,揭示了纳米矿物颗粒的团聚状态对还原活性的影响.此外,类质同像替代是天然矿物中常见的现象,杂质元素的种类和浓度也会改变纳米矿物的氧化-还原活性.钛元素类质同像替代铁元素可以显著提高磁铁矿还原放射性元素锝(Tc)的反应活性,可以有效地将高价态易溶的 Tc(VII)还原成不可溶的 Tc(IV),将 Tc 从地下水中分离出来.而且,钛磁铁矿对 Tc 的还原速率会随着杂质元素 Ti 的含量增高而显著提高,其主要原因是 Ti 取代 Fe 有效地提高了钛磁铁矿晶格中 Fe(II)/Fe(III)的比例,改变了矿物的还原电位,提高了其还原活性(Pearce *et al.*, 2014).而且,在 Tc 还原过程中,电子在具有半导体性质的钛磁铁矿晶体内部发生了体相迁移,从颗粒内部向表面迁移,维持矿物表面 Fe(II)/Fe(III)的比例基本不变(Liu *et al.*, 2012a, 2012b).通过比对合成纳米钛磁铁矿、微米钛磁铁矿以及天然沉积物中的钛磁铁矿还原 Tc 的反应速率发现:在类似的固/液比条件下,10 nm 钛磁铁矿纳米颗粒的还原 Tc 的速率比合成的 8 μm 钛磁铁矿快了 2 个数量级,比粒径约为 72 μm 的天然钛磁铁矿快了 3 个数量级.这一结果可能与纳米矿物颗粒中电子更易于从晶体内部迁移到近表面区域的特点相关.电子在半导体矿物晶体中的传导效率会随着粒径的增大而减小.在纳米矿物颗粒中,电子从晶体内部传导至表面的效率更高,有助于氧化-还原反应过程中减缓表面钝化的进程(Baer *et al.*, 2010; Pearce *et al.*, 2014).

**3.1.4 催化作用** 矿物表面发生的催化反应在自然环境中普遍存在,显著影响着多种地球化学过程.当矿物颗粒粒径减小时,相当大比例的原子位于矿物颗粒表面,电学性质也会随之变化,使得纳米矿物表现出与大尺寸矿物不同的催化活性.例如:Madden and Hochella(2005)在赤铁矿表面催化氧化溶解态二价锰离子的研究中发现 7 nm 的赤铁矿的催化氧化速率比 37 nm 赤铁矿快了 1~2 个数量级,主要原因可能是 7 nm 赤铁矿颗粒表面缺陷位更多,有助于电子在表面吸附的羟基和锰离子之间传递,从而导致了更快的锰氧化速率.这一研究有助

于理解地表环境中锰氧化物纳米矿物的形成机制以及与之相关的污染物吸附过程.

半导体矿物,如二氧化钛、铁氧化物、金属硫化物等,能够吸收太阳光的光能激发产生光生电子和光生空穴,当光生电子/空穴迁移到矿物表面时,与吸附在表面的物质发生催化反应(Lu *et al.*, 2004).半导体矿物能够借助光催化作用将太阳能转化为化学能或生物质能,影响关键带中多个圈层之间的相互作用、地球物质演化、生态环境演变等过程.大量研究表明矿物颗粒粒径减小会显著改变其光催化活性.例如,锐钛矿的粒径减小到 7~25 nm 时,其光催化活性显著增强(Auffan *et al.*, 2009).类似地,氧化锌光催化降解染料分子的效率也随着颗粒粒径的减小而显著增大(Wang *et al.*, 2008).纳米矿物表现出特殊的催化活性的原因之一可能与量子尺寸效应相关.当矿物颗粒粒径小于一定阈值时,量子尺寸效应导致禁带变宽,光催化活性相应增强,可以使得纳米矿物具有宏观晶体所不具有的催化活性.例如,当赤铁矿的粒径从 120 nm 变为 7 nm 时,禁带宽度从 2.18 eV 变为 2.95 eV (Chernyshova *et al.*, 2010).另一方面,纳米矿物颗粒中光生载流子的运输效率较高,运输过程中光生电子和空穴复合的几率较小,有利于载流子与矿物表面的物质反应,从而表现出较高的光催化活性(Zhang *et al.*, 2011).大量研究表明利用天然环境中广泛存在的铁氧化物、锰氧化物等纳米矿物可以高效催化降解环境中的多种污染物(Auffan *et al.*, 2009),而且具有生物兼容性好、成本低廉等优势.

## 3.2 纳米矿物-微生物界面反应机制及其环境效应

除了上述无机界面反应,纳米矿物与微生物之间的有机界面反应对地表物质循环、生态环境演化等过程也起到了重要的影响作用.天然环境中纳米矿物与微生物之间相互作用的形式多种多样.

**3.2.1 生物成矿** 微生物代谢过程可以形成纳米尺寸的次生矿物.根据矿化作用机制可以分为微生物诱导矿化作用(如锰氧化菌氧化二价锰离子,在胞外生成锰氧化物)和微生物控制矿化作用(如趋磁细菌胞内形成的磁铁矿纳米颗粒)两种.不同微生物及其代谢产物对成矿元素的迁移、富集、沉淀过程的影响机制不同,使得形成的纳米矿物在粒径、形态、化学成分、表面性质等方面存在多样性,表现出与无机成因的纳米矿物不同的反应活性(Templeton and Benzerara, 2015).生物成矿作用还可以用于重金属



污染物的生物固定(高杰等,2017)。例如, Lee *et al.* (2007)发现希瓦氏菌属可以通过胞外呼吸作用形成雌黄( $\text{As}_2\text{S}_3$ )和直径为 20~100 nm、长约 30 nm 的雄黄( $\alpha\text{-As}_4\text{S}_4$ )纳米管,起到固定重金属砷的作用。类似地,硫酸盐还原菌以六价铀离子为终端电子受体,通过胞外呼吸作用将游离态的铀离子还原为不可溶的氧化铀纳米颗粒(Landa *et al.*, 1991; Bargar *et al.*, 2008)。此外,生物成矿机制的研究还有助于全面认识环境中纳米矿物的成因和开发纳米材料的绿色合成技术。

**3.2.2 电子传递** 纳米矿物作为微生物新陈代谢的能量和营养元素来源或终端电子受体/供体支撑微生物的生长和代谢,同时自身发生分解或晶相转化。如在无氧以及其他电子受体的情况下, *Geobacter metallireducens*、*Shewanella oneidensis* 等异化铁还原菌能氧化有机质或氢气,将铁氧化物矿物作为终端电子受体进行厌氧呼吸(Shi *et al.*, 2016)。而 *Rhodospseudomonas palustris* TIE-1、*Sideroxydans lithotrophicus* ES-1 等金属氧化菌能以矿物晶格中的  $\text{Fe}(\text{II})$  或者表面吸附态  $\text{Fe}(\text{II})$  作为电子/能量来源,还原氧气、二氧化碳和硝酸盐,满足生长需要(Liu *et al.*, 2012a, 2012b, 2013)。

现阶段,矿物颗粒粒径对于微生物胞外呼吸矿物效率的影响还没有定论。Roden(2003)认为微生物还原铁氧化物的初始速率与矿物颗粒的比表面积和表面活性位点的浓度呈线性关系,与铁氧化物的晶型、形态等性质无关。而 Bose *et al.* (2009)比较了希瓦氏菌还原不同粒径赤铁矿颗粒的反应速率,发现单位面积的速率与颗粒粒径的关系是:  $99 \text{ nm} \gg 12 \text{ nm} > 30 \text{ nm} > 43 \text{ nm}$ ,并不是粒径越小反应速率越快,提出可能的原因是大颗粒和小颗粒与微生物表面接触以及界面电子传递的方式不同。在中性水环境中,铁氧化物矿物溶解度低,矿物颗粒很难穿透细胞壁进入微生物体内。在直接接触模式中,微生物主要通过细胞膜套上一系列的蛋白质共同作用进行跨膜电子转移。外膜蛋白与矿物之间的氧化-还原反应是微生物胞外呼吸的关键过程。Liu *et al.* (2016)测量了希瓦氏菌外膜蛋白 OmcA 还原不同粒径的赤铁矿颗粒的速率,发现粒径对单位面积还原速率的影响是:  $173 \text{ nm} \gg 15 \text{ nm} > 30 \text{ nm} > 55 \text{ nm}$ ,与微生物还原实验中的现象类似,说明直接接触模式是希瓦氏菌胞外呼吸赤铁矿的主要模式。而且,173 nm 颗粒显示出比 15 nm 颗粒更大的反应速率的内在原因是 15 nm 的颗粒形成结构更为紧

密的团聚体,限制了外膜蛋白 OmcA 与团聚体内部颗粒表面的反应,也说明了纳米矿物颗粒的团聚状态对于微生物/生物大分子参与的生物反应具有更加显著的影响。Bonneville *et al.* (2004)比较了希瓦氏菌还原水铁矿、赤铁矿、针铁矿和纤铁矿纳米颗粒的速率,提出微生物还原铁氧化物纳米矿物的速率与矿物的结晶度正相关。除了颗粒粒径,纳米矿物的溶解度、结晶度、表面性质、电学性质都会影响微生物与矿物界面的电子转移(Liu *et al.*, 2013, 2016)。例如,嗜中性铁氧化菌 *Sideroxydans lithotrophicus* ES-1 氧化钛磁铁矿纳米颗粒的研究显示,微生物可以直接利用外膜蛋白 MtoA 氧化晶格中的  $\text{Fe}(\text{II})$ ,而不需要经过矿物溶解释放  $\text{Fe}(\text{II})$  的步骤。而且,钛磁铁矿纳米颗粒的微生物氧化速率会随着矿物晶格中  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  比例增大而显著增大,揭示了矿物氧化-还原电势与胞外呼吸效率之间的内在联系。钛磁铁矿纳米颗粒反应前后矿物表面和晶体内部  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  比例的变化指示了在微生物氧化过程中也存在电子从内部向表面迁移的过程(图 3),说明电子在纳米矿物晶体中的固相传递过程也有利于微生物-矿物界面的电子传递(Liu *et al.*, 2013)。纳米矿物的矿物学性质对矿物-微生物界面电子转移效率和机制的影响还处于起步阶段,是矿物-微生物相互作用的热点研究方向。

**3.2.3 协同作用** 纳米矿物和微生物协同作用进行能量转化和物质循环。纳米矿物除了可以直接参与微生物的代谢过程,还可以利用其矿物学特性促进微生物的生长。例如,地表环境中常见的半导体纳米矿物,如赤铁矿、针铁矿、水钠锰矿、闪锌矿、金红石等,对日光具有良好的响应,可以吸收太阳光的光能产生光生电子-空穴,半导体矿物产生的光电子可以被非光合微生物利用以促进自身的生长代谢(图 4)(Lu *et al.*, 2012; Ren *et al.*, 2017)。铁还原菌与赤铁矿在日光照射下也表现出了类似的协同作用(Zhu *et al.*, 2017)。希瓦氏菌代谢底物产生的生物电子可以与赤铁矿纳米线在日光照射激发产生的光生空穴结合,有利于光生电子-空穴的分离,更加高效地将光能和化学能转化成电能。铁氧化物纳米矿物,例如磁铁矿纳米颗粒,还可以作为不同种微生物之间的电子传导介质,促进种间电子传递的效率,加快建立微生物之间的共生关系(Kato *et al.*, 2012)。此外,含有  $\text{Fe}(\text{II})$  和  $\text{Fe}(\text{III})$  的铁氧化物和黏土矿物等纳米矿物还能够作为电子储存介质,或者环境“电池”促进微生物的生长代谢。在没有其他终

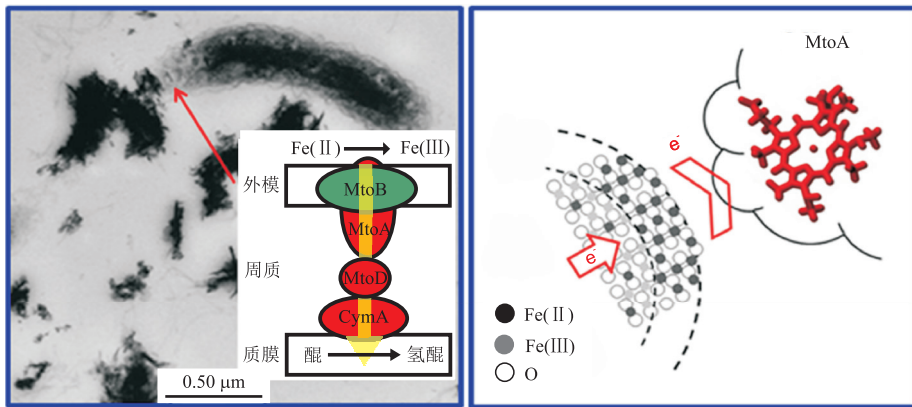


图 3 嗜中性铁氧化菌 *S. lithotrophicus* ES-1 利用蛋白质 MtoA、MtoB、MtoD 和 CymA 组成跨膜电子传递链(a)和钛磁铁矿纳米颗粒与蛋白质 MtoA 界面电子传递机理(b)

Fig.3 The Mto extracellular electron transfer pathway of *S. lithotrophicus* ES-1 composed of c-type cytochromes MtoA, MtoB, MtoD and CymA (a), the interfacial electron transfer between titanomagnetite nanoparticles and MtoA (b)

Liu *et al.* (2012b, 2013)

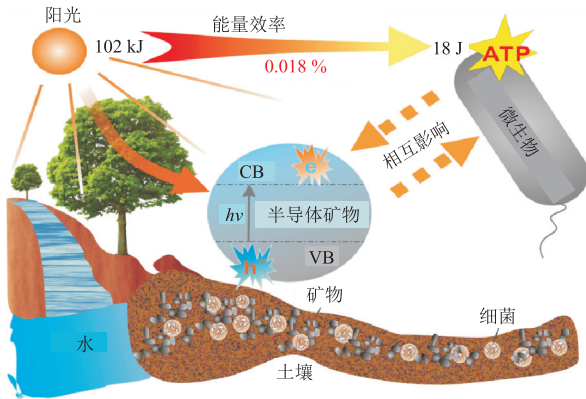


图 4 天然环境中半导体矿物和微生物在日光照射下协同作用进行能量转化的机制

Fig.4 Energy transduction by the synergy of semiconducting minerals and microbes under the illustration of sunlight in natural environment

据 Lu *et al.* (2012)

端电子受体的情况下,纳米矿物作为铁还原菌的电子受体,当环境的氧化-还原条件改变后,这些矿物可以将之前储藏的电子传导给其他铁氧化菌,整个过程中纳米矿物作为环境“蓄电池”,促进了不同微生物的生长代谢(Byrne *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2015).

综上所述,纳米矿物可以作为电子供体/受体、能量来源、产物、辅助因素等多种形式促进微生物的生长代谢,同时自身发生溶解、生长、重结晶、晶相转化、氧化-还原作用等多种转化过程,纳米矿物与微生物的交互作用促进了碳、氮、铁等元素的地球化学循环,显著影响了地表生态环境的演变过程。

## 4 展望

随着纳米地质学和纳米技术的蓬勃发展,天然环境中广泛存在的纳米矿物逐渐被认识和关注.纳米矿物在地表环境中的存在形式、转化途径、环境属性以及在地质过程中的作用成为矿物学新兴的研究方向.正确认识复杂地质环境中纳米矿物的特性及其界面生物/非生物反应的机制有助于全面认识矿物的环境属性,促进矿物学、纳米科学与环境科学的交叉融合,指导矿物在环境治理中的应用.尽管目前纳米矿物的研究已经取得了一定的进展,仍有很多科学问题亟待解决:

(1)天然环境中纳米矿物的主要成因、相对丰度、在各个圈层的分配规律、存在方式、以及迁移规律还不清楚.纳米矿物成因多种多样,广泛分布在大气圈、水圈、岩石圈和生物圈.由于纳米矿物粒径小,吸附能力强,扩散范围广,使得环境中纳米矿物的分离和富集十分困难.而且,纳米矿物的研究还处于起步阶段,其主要的存在形式、迁移途径和转化规律尚不清楚.这些信息的缺乏使我们难以正确评估纳米矿物在地质过程、地球物质演化、生态环境演变中起到的作用。

(2)现阶段大部分关于纳米矿物的研究主要利用的是实验室合成的、性质可控的纳米材料模拟天然纳米矿物,研究其在与天然环境类似的实验室体系中的反应活性和变化.因此,研究合成纳米材料与天然成因的纳米矿物之间在矿物学性质和存在方式上的差异性,以及实验室模拟环境与天然环境的差

异对于正确理解纳米矿物在天然环境中的反应活性、迁移、转化等过程必不可少。

(3) 纳米矿物在环境治理中具有广阔的应用前景,但是纳米矿物对于人体健康和生态环境的影响还有待进一步研究。纳米毒理学的研究显示纳米材料进入天然环境会产生多种环境行为,可能引起生物体的毒性效应。纳米矿物对于生物体的影响取决于化学成分、粒径、形态、表面性质、团聚状态等多种因素。查明纳米矿物对于人体健康和生态环境安全的影响是开发和利用纳米矿物的前提条件。

致谢:感谢匿名审稿人的宝贵意见和建议以及编辑的热情帮助!

## References

- Anschutz, A. J., Penn, R. L., 2005. Reduction of Crystalline Iron (III) Oxyhydroxides Using Hydroquinone: Influence of Phase and Particle Size. *Geochemical Transactions*, 6(3): 60–66.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., 2004. Handbook of Layered Materials. CRC Press, New York.
- Auffan, M., Rose, J., Bottero, J. Y., et al., 2009. Towards a Definition of Inorganic Nanoparticles from an Environmental, Health and Safety Perspective. *Nature Nanotechnology*, 4(10): 634–641.
- Baer, D. R., Grosz, A. E., Ilton, E. S., et al., 2010. Separation, Characterization and Initial Reaction Studies of Magnetite Particles from Hanford Sediments. *Physics & Chemistry of the Earth Parts A/B/C*, 35(6–8): 233–241.
- Banfield, J. F., Zhang, H. Z., 2001. Nanoparticles in the Environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 44(1): 1–58.
- Bargar, J., Bernier-Latmani, R., Giammar, D. E., et al., 2008. Biogenic Uraninite Nanoparticles and Their Importance for Uranium Remediation. *Elements*, 4(6): 407–412.
- Barton, L. E., Grant, K. E., Kosel, T., et al., 2011. Size-Dependent Pb Sorption to Nanohematite in the Presence and Absence of a Microbial Siderophore. *Environmental Science & Technology*, 45(8): 3231–3237.
- Bonneville, S., Cappellen, P. V., Behrends, T., 2004. Microbial Reduction of Iron (III) Oxyhydroxides: Effects of Mineral Solubility and Availability. *Chemical Geology*, 212(3–4): 255–268.
- Bose, S., Hochella, M. F. Jr., Gorby, Y. A., et al., 2009. Bioreduction of Hematite Nanoparticles by the Dissimilatory Iron Reducing Bacterium *Shewanella oneidensis* MR1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4): 962–976.
- Brown, G. E. Jr., Calas, G., 2012. Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment. *Geochemical Perspectives*, 1(4–5): 483–742.
- Byrne, J. M., Klueglein, N., Pearce, C., et al., 2015. Redox Cycling of Fe (II) and Fe (III) in Magnetite by Fe-Metabolizing Bacteria. *Science*, 347(6229): 1473–1476.
- Chen, T. H., Chen, J., Ji, J. F., et al., 2005. Nanometer-Scale Investigation on the Loess of Luochuan: Nano-Rod Calcite. *Geological Review*, 51(6): 107–136 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, D., Liao, P., Yuan, S. H., 2016. Effect of FeS Colloids on Desorption of As (V) Adsorbed on Ferric Iron. *Earth Science*, 41(2): 325–330 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2016.024>
- Cheng, L., Weir, M. D., Xu, H. H., et al., 2012. Antibacterial Amorphous Calcium Phosphate Nanocomposites with a Quaternary Ammonium Dimethacrylate and Silver Nanoparticles. *Dental Materials Official Publication of the Academy of Dental Materials*, 28(5): 561–572.
- Chernyshova, I. V., Hochella, M. F. Jr., Madden, A. S., 2007. Size-Dependent Structural Transformations of Hematite Nanoparticles. 1. Phase Transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(14): 1736–1750.
- Chernyshova, I. V., Ponnurangam, S., Somasundaran, P., 2010. On the Origin of an Unusual Dependence of (Bio) Chemical Reactivity of Ferric Hydroxides on Nanoparticle Size. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(42): 14045–14056.
- Cwiertny, D. M., Hunter, G. J., Pettibone, J. M., et al., 2009. Surface Chemistry and Dissolution of  $\alpha$ -FeOOH Nanorods and Microrods: Environmental Implications of Size-Dependent Interactions with Oxalate. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(6): 2175–2186.
- de Jonge, N., Ross, F. M., 2011. Electron Microscopy of Specimens in Liquid. *Nature Nanotechnology*, 6: 695–704.
- de Yoreo, J. J., Gilbert, P. U., Sommerdijk, N. A., et al., 2015. Crystallization by Particle Attachment in Synthetic, Biogenic, and Geologic Environments. *Science*, 349(6247): 6760.
- Dichristina, T. J., Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., 2005. Enzymology of Electron Transport: Energy Generation with Geochemical Consequences. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 59(1): 27–52.
- Echigo, T., Aruguete, D. M., Murayama, M., et al., 2012. Influence of Size, Morphology, Surface Structure, and Aggregation State on Reductive Dissolution of Hematite Nanoparticles with Ascorbic Acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 90(4): 149–162.
- Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2017. Indigenous

- Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5):716–726 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3799/dqkx.2017.059>
- Gilbert, B., Banfield, J. F., 2005. Molecular-Scale Processes Involving Nanoparticulate Minerals in Biogeochemical Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 59(1):109–155.
- Hasselov, M., von der Kammer, F., 2008. Iron Oxides as Geochemical Nanovectors for Metal Transport in Soil-River Systems. *Elements*, 4(6):401–406.
- Hochella, M. F. Jr., 2002a. Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2):593–605.
- Hochella, M. F. Jr., 2002b. There's Plenty of Room at the Bottom: Nanoscience in Geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5):735–743.
- Hochella, M. F. Jr., 2008. Nanogeoscience: From Origins to Cutting-Edge Applications. *Elements*, 4(6):373–379.
- Hochella, M. F. Jr., Lower, S. K., Maurice, P. A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870):1631–1635.
- Hotze, E. M., Phenrat, T., Lowry, G. V., 2010. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39(6):1909–1924.
- Hu, M. A., 1997. Relations among the Geological Thermal Events, Organic Matters and Metallogenesis. *Geological Science and Technology Information*, 16(2):67–72 (in Chinese with English abstract).
- Jegadeesan, G., Al-Abed, S. R., Sundaram, V., et al., 2010. Arsenic Sorption on  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles: Size and Crystallinity Effects. *Water Research*, 44(3):965–973.
- Ju, Y. W., Sun, Y., Wan, Q., et al., 2016. Nanogeology: A Revolutionary Challenge in Geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1):1–20 (in Chinese with English abstract).
- Kato, S., Hashimoto, K., Watanabe, K., 2012. Microbial Interspecies Electron Transfer via Electric Currents through Conductive Minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(25):10042.
- Landa, E. R., Phillips, E. J. P., Lovley, D. R., 1991. Release of  $^{226}\text{Ra}$  from Uranium Mill Tailings by Microbial Fe(III) Reduction. *Applied Geochemistry*, 6(6):647–652.
- Lead, J. R., Smith, E., 2009. Environmental and Human Health Impacts of Nanotechnology. *Wiley*, 7(1):132.
- Lee, J. H., Kim, M. G., Yoo, B., et al., 2007. Biogenic Formation of Photoactive Arsenic-Sulfide Nanotubes by *Shewanella* sp. Strain HN-41. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(51):20410–20415.
- Li, C. M., Wei, M., Evans, D. G., et al., 2014. Layered Double Hydroxide-Based Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts and Adsorbents. *Small*, 10(22):4469–4486.
- Li, D. S., Nielsen, M. H., Lee, J. R. I., et al., 2012. Direction-Specific Interactions Control Crystal Growth by Oriented Attachment. *Science*, 336(6084):1014.
- Lin, K., Liu, W., Gant, J., 2009. Oxidative Removal of Bisphenol A by Manganese Dioxide: Efficacy, Products, and Pathways. *Environmental Science & Technology*, 43(10):3860–3864.
- Liu, J., Aruguete, D. M., Jinschek, J. R., et al., 2008a. The Non-Oxidative Dissolution of Galena Nanocrystals: Insights into Mineral Dissolution Rates as a Function of Grain Size, Shape, and Aggregation State. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24):5984–5996.
- Liu, W., Huang, F., Liao, Y., et al., 2008b. Treatment of Cr(VI)-Containing  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Nanowaste. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(30):5619–5622.
- Liu, J., Aruguete, D. M., Murayama, M., et al., 2009a. Influence of Size and Aggregation on the Reactivity of an Environmentally and Industrially Relevant Nanomaterial (PbS). *Environmental Science & Technology*, 43(21):8178–8183.
- Liu, M. H., Han, M. F., Yu, W. W., 2009b. Hydrogenation of Chlorobenzene to Cyclohexane over Colloidal Pt Nanocatalysts under Ambient Conditions. *Environmental Science & Technology*, 43(7):2519–2524.
- Liu, J., Pearce, C. I., Liu, C., et al., 2013.  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  Nanoparticles as Tunable Probes of Microbial Metal Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(24):8896–8907.
- Liu, J., Pearce, C. I., Qafoku, O., et al., 2012a. Tc(VII) Reduction Kinetics by Titanomagnetite ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ) Nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92(9):67–81.
- Liu, J., Wang, Z., Belchik, S. M., et al., 2012b. Identification and Characterization of MtoA: A Decaheme c-Type Cytochrome of the Neutrophilic Fe(II)-Oxidizing Bacterium *Sideroxydans lithotrophicus* ES-1. *Frontiers in Microbiology*, 3:37.
- Liu, J., Wang, Z. W., Sheng, A. X., et al., 2016. In Situ Observation of Hematite Nanoparticle Aggregates Using Liquid Cell Transmission Electron Microscopy. *Environmental Science & Technology*, 50(11):5606–5613.

- Liu, N. J., Deng, Y. M., Wu, Y., 2017. Arsenic, Iron and Organic Matter in Quaternary Aquifer Sediments from Western Hetao Basin, Inner Mongolia. *Journal of Earth Science*, 28(3): 473–483. <https://doi.org/10.1007/s12583-017-0727-7>
- Lower, S. K., Hochella, M. F. Jr., Beveridge, T. J., 2001. Bacterial Recognition of Mineral Surfaces: Nanoscale Interactions between *Shewanella* and  $\alpha$ -FeOOH. *Science*, 292(5520): 1360–1360.
- Lu, A., Li, Y., Jin, S., et al., 2012. Growth of Non-Phototrophic Microorganisms Using Solar Energy through Mineral Photocatalysis. *Nature Communications*, 3(1): 768–775.
- Lu, A. H., Guo, Y. J., Liu, J., et al., 2004. Photocatalytic Effect of Nature and Modified V-Bearing Rutile. *Chinese Science Bulletin*, 49(21): 2284–2287.
- Lu, A. H., Wang, C. Q., Li, Y., 2015. Introduction to Environmental Property of Mineralogy. Science Press, Beijing (in Chinese).
- Madden, A. S., Hochella, M. F. Jr., 2005. A Test of Geochemical Reactivity as a Function of Mineral Size: Manganese Oxidation Promoted by Hematite Nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(2): 389–398.
- Madden, A. S., Hochella, M. F. Jr., Luxton, T. P., 2006. Insights for Size-Dependent Reactivity of Hematite Nanomineral Surfaces through  $\text{Cu}^{2+}$  Sorption. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16): 4095–4104.
- Maurice, P. A., 2009. Environmental Surfaces and Interfaces from the Nanoscale to the Global Scale. *Wiley*, 28(4): 24.
- Mayo, J. T., Yavuz, C., Yean, S., et al., 2007. The Effect of Nanocrystalline Magnetite Size on Arsenic Removal. *Science & Technology of Advanced Materials*, 8(1–2): 71–75.
- Novikov, A. P., Kalmykov, S. N., Utsunomiya, S., et al., 2006. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, 314(5799): 638–641.
- Pearce, C. I., Liu, J., Baer, D. R., et al., 2014. Characterization of Natural Titanomagnetites ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ) for Studying Heterogeneous Electron Transfer to Tc (VII) in the Hanford Subsurface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 128(3): 114–127.
- Penn, R. L., Banfield, J. F., 1998. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science*, 281(5379): 969–971.
- Plathe, K. L., von der Kammer, F., Hassellövc, M., et al., 2013. The Role of Nanominerals and Mineral Nanoparticles in the Transport of Toxic Trace Metals: Field-Flow Fractionation and Analytical TEM Analyses; after Nanoparticle Isolation and Density Separation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 102(2): 213–225.
- Ren, G., Sun, M., Sun, Y., et al., 2017. A Cost-Effective Birnessite-Silicon Solar Cell Hybrid System with Enhanced Performance for Dye Decolorization. *RSC Advances*, 7(76): 47975–47982. <https://doi.org/10.1039/c7ra08468d>
- Roden, E. E., 2003. Fe (III) Oxide Reactivity toward Biological versus Chemical Reduction. *Environmental Science & Technology*, 37(7): 1319–1324.
- Rubasinghe, G., Lentz, R. W., Park, H., et al., 2010. Nanorod Dissolution Quenched in the Aggregated State. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 26(3): 1524–1527.
- Sahai, N., Kaddour, H., Dalai, P., 2016. The Transition from Geochemistry to Biogeochemistry. *Elements*, 12(6): 389–394.
- Schindler, M., Hochella, M. F. Jr., 2016. Nanomineralogy as a New Dimension in Understanding Elusive Geochemical Processes in Soils: The Case of Low-Solubility-Index Elements. *Geology*, 44(7): 515–518.
- Sheng, A. X., Liu, F., Shi, L., et al., 2016a. Aggregation Kinetics of Hematite Particles in the Presence of Outer Membrane Cytochrome OmcA of *Shewanella oneidensis* MR-1. *Environmental Science & Technology*, 50(20): 11016–11024.
- Sheng, A. X., Liu, F., Xie, N., et al., 2016b. Impact of Proteins on Aggregation Kinetics and Adsorption Ability of Hematite Nanoparticles in Aqueous Dispersions. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2228.
- Shi, L., Dong, H. L., Reguera, G., et al., 2016. Extracellular Electron Transfer Mechanisms between Microorganisms and Minerals. *Nature Reviews Microbiology*, 14(10): 651–662.
- Sonnefeld, J., 1993. An Analytic Expression for the Particle Size Dependence of the Surface Acidity of Colloidal Silica. *Journal of Colloid & Interface Science*, 155(1): 191–199.
- Sun, Y., Lu, X. C., Liu, D. L., et al., 2005. Discovery, Nomenclature of the Centimeter Scale Grinding Gravels and the Nanometer Scale Grinding Grains in Fault Shearing Zones and the Significance for Oil-Gas Geology. *Geological Journal of China Universities*, 11(4): 521–526 (in Chinese with English abstract).
- Tang, R. K., Nancollas, G. H., Orme, C. A., 2001. Mechanism of Dissolution of Sparingly Soluble Electrolytes. *Journal of the American Chemical Society*, 123(23): 5437–5443.

- Tang, R. K., Wang, L. J., Orme, C. A., et al., 2004. Dissolution at the Nanoscale; Self-Preservation of Biominerals. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (20): 2697—2701.
- Templeton, A., Benzerara, K., 2015. Emerging Frontiers in Geomicrobiology. *Elements*, 11(6): 423—429.
- Vikesland, P. J., Heathcock, A. M., Rebodos, R. L., et al., 2007. Particle Size and Aggregation Effects on Magnetite Reactivity toward Carbon Tetrachloride. *Environmental Science & Technology*, 41(15): 5277—5283.
- Wang, L., Chang, L. X., Zhao, B., et al., 2008. Systematic Investigation on Morphologies, Forming Mechanism, Photocatalytic and Photoluminescent Properties of ZnO Nanostructures Constructed in Ionic Liquids. *Inorganic Chemistry*, 47(5): 1443—1452.
- Wang, L. Z., Feng, X., 2003. Polyhedral Shapes of CeO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(49): 13563—13566.
- Wang, Y., Wang, C., Miller, C. J., et al., 2014. Locational Marginal Emissions: Analysis of Pollutant Emission Reduction through Spatial Management of Load Distribution. *Applied Energy*, 119(15): 141—150.
- Wang, Y. X., Tian, X. K., 2016. New Opportunities for the Study of Geology: Nano Geology. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 79—86 (in Chinese with English abstract).
- Wigginton, N. S., Haus, K. L., Hochella, M. F. Jr., 2007. Aquatic Environmental Nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12): 1306—1316.
- Yu, M., Wang, Y. X., Kong, S. Q., et al., 2016. Adsorption Kinetic Properties of As(III) on Synthetic Nano Fe-Mn Binary Oxides. *Journal of Earth Science*, 27(4): 699—706. <https://doi.org/10.1007/s12583-016-0714-4>
- Zeng, H., Singh, A., Basak, S., et al., 2009. Nanoscale Size Effects on Uranium(VI) Adsorption to Hematite. *Environmental Science & Technology*, 43(5): 1373—1378.
- Zhang, H. C., Chen, W. R., Huang, C. H., 2008. Kinetic Modeling of Oxidation of Antibacterial Agents by Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 42(15): 5548—5554.
- Zhang, H. Z., Banfield, J. F., 1998. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline titania. *Journal of Materials Chemistry*, 8(9): 2073—2076.
- Zhang, H. Z., Bayne, M., Fernando, S., et al., 2011. Size-Dependent Bandgap of Nanogoethite. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(36): 17704—17710.
- Zhao, L. D., Dong, H. L., Kukkadapu, R. K., et al., 2015. Biological Redox Cycling of Iron in Nontronite and Its Potential Application in Nitrate Removal. *Environmental Science & Technology*, 49(9): 5493—5501.
- Zhu, G., Yang, Y., Liu, J., et al., 2017. Enhanced Photocurrent Production by the Synergy of Hematite Nanowire-Arrayed Photoanode and Bioengineered *Shewanella Oneidensis* MR-1. *Biosensors & Bioelectronics*, 94: 227—234. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.03.006>

#### 附中文参考文献

- 陈天虎, 陈骏, 季峻峰, 等, 2005. 洛川黄土纳米尺度观察: 纳米棒状方解石. *地质论评*, 51(6): 107—136.
- 成东, 廖鹏, 袁松虎, 2016. FeS 胶体对三价铁吸附态 As(V) 的解吸作用. *地球科学*, 41(2): 325—330.
- 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 2017. 江汉平原高砷地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. *地球科学*, 42(5): 716—726.
- 胡明安, 1997. 地质热事件——有机质—金属成矿作用的联系. *地质科技情报*, 16(2): 67—72.
- 据宜文, 孙岩, 万泉, 等, 2016. 纳米地质学: 地学领域革命性挑战. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 1—20.
- 鲁安怀, 王长秋, 李艳, 2015. 矿物学环境属性概论. 北京: 科学出版社.
- 孙岩, 陆现彩, 刘德良, 等, 2005. 断裂剪切带厘米级磨砾和纳米级磨粒的发现、命名及其油气地质意义. *高校地质学报*, 11(4): 521—526.
- 王焰新, 田熙科, 2016. 地学研究的新机遇——纳米地质学. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 79—86.