

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.408>



# 纳米颗粒物：独具特性的地球化学组成

杨毅<sup>1,2\*</sup>, 周立旻<sup>1,2</sup>, 钟斐昀<sup>1,2</sup>, 孙笑丽<sup>1,2</sup>, 刘敏<sup>1,2</sup>, Michael F. Hochella Jr.<sup>3</sup>

1.华东师范大学地理信息科学教育部重点实验室,上海 200241

2.华东师范大学地理科学学院,上海 200241

3.美国弗吉尼亚理工大学地球科学学院, Blacksburg 24061

**摘要:**至少一维尺度上小于100 nm的颗粒物均称为纳米颗粒物,在人工纳米颗粒物产生的几十亿年前,地球已经通过其特有的生物地球化学过程合成各类天然纳米颗粒物。这些纳米颗粒物及其次生产物具有独特的理化特性,并参与各种地球化学过程,体现其非凡的地球化学意义。从地球化学的角度,解析了环境纳米颗粒物的定义和分类,重点阐述了风化壳与水体中天然和次生纳米颗粒物的形成,并在天然纳米颗粒物中区分了纳米矿物和矿物纳米颗粒物;同时,也讨论了大气纳米颗粒物的来源、成因与环境影响。该综述列举了目前环境中纳米颗粒物表征与鉴别的技术和方法,重点剖析了纳米颗粒物的地球化学功能和环境意义,并对该领域的研究前沿问题进行了概述。

**关键词:**天然产生纳米颗粒物;次生纳米颗粒物;纳米矿物;地球化学。

中图分类号: P95

文章编号: 1000-2383(2018)05-1489-14

收稿日期: 2017-10-27

## Nanoparticle: A Unique Geochemical Composition in Environment

Yang Yi<sup>1,2\*</sup>, Zhou Limin<sup>1,2</sup>, Tou Feiyun<sup>1,2</sup>, Sun Xiaoli<sup>1,2</sup>, Liu Min<sup>1,2</sup>, Michael F. Hochella Jr.<sup>3</sup>

1. Key Laboratory of Geographic Information Science, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200241, China

2. School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200241, China

3. Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 24061, USA

**Abstract:** With at least one dimension less than 100 nm, nanoparticles have been naturally synthesized through biogeochemistry processes in the earth system for billions of years. These nanoparticles have unique properties, and they can participate and thus play distinguished role in various geochemistry processes. From the geochemistry perspective, this paper elaborates the definition and classification of nanoparticles occurring in the environment, emphasizing naturally occurring nanoparticles and incidental nanoparticles in aquatic and weathering crust system, on basis of which nano-minerals are further distinguished from mineral nanoparticles. In addition, origin and formation of nanoparticles in atmosphere and related environmental impact are discussed. In this paper, it also presents current techniques and methods for the characterization and identification of environmental nanoparticles. Furthermore, the geochemistry functions of nanoparticles and their environmental implications are discussed and elucidated, and the frontier issues in this field are summarized.

**Key words:** naturally occurring nanoparticle; incidental nanoparticle; nano-mineral; geochemistry.

环境纳米颗粒是一维尺寸处于纳米级的自然界中赋存的各种晶体或者无定形体的总和,近30年的研究表明,纳米颗粒物在自然环境中无处不在,并在地球表层系统的各个圈层(水、土、气、生)的几乎所

有组成中稳定存在,尤其是在地球关键带中广泛赋存。地球关键带为临近地表的高度异质的微环境,上至树冠下至地下水潜水面,是一个固体地球和流体之间的动力界面,受岩石—土壤—水—大气—生物

基金项目:国家自然科学基金项目(Nos.41522111,41771506)。

作者简介:杨毅(1979—),女,教授,博士,从事环境中纳米颗粒物的鉴别与行为研究。E-mail: yyang@geo.ecnu.edu.cn

引用格式:杨毅,周立旻,钟斐昀,等,2018.纳米颗粒物:独具特性的地球化学组成.地球科学,43(5): 1489—1502.

间复杂的物理、化学和生物过程的共同控制(National Research Council, 2001)。地球表层系统提供人类生产生活所需要的最重要的资源,包括淡水、空气和土壤。而在这一系统中所有的资源中均存在各种形式的纳米颗粒物。纳米颗粒参与各种生源要素的地球化学循环,调节着生命自然栖息地,影响大气理化过程和地表资源的可持续供给,维持和影响生物圈的运行。

## 1 纳米颗粒物的定义和分类

在三维尺度上至少有一维在纳米尺度(通常 $<100\text{ nm}$ )的颗粒物均可称为纳米颗粒物。纳米颗粒物的独特性表现在与尺寸相关的非凡特性,即它们的化学特性(溶解度、活性)、力学特征(弹性、硬度)、电子(电导率和氧化还原电位)和磁性特征均可能随其尺寸而变化显著(Hochella *et al.*, 2008)。环境中的纳米颗粒物按其来源可以分为(Bernhardt *et al.*, 2010):(1)天然产生的纳米颗粒物,包括纳米级的矿物(生物和非生物产生的)、火山爆发和森林大火产生的黑炭等;(2)次生纳米颗粒物,即人类活动产生的、意外排放的纳米颗粒物,如采矿、燃煤和发动机排放等;(3)工程纳米颗粒物,即至少一维尺寸在 $1\sim100\text{ nm}$ ,具有纳米颗粒物的独特性质。这些人工合成的工程纳米材料尺寸相对均一,因其独特的理化性质正在或即将广泛地被生产和使用,并不可避免地释放到环境中去,由于其通过人类活动排放进入环境,其特性很可能被改变,从而成为次生纳米颗粒物。有关工程纳米颗粒物的特性、在环境中的行为和潜在毒性等都已经有了不少的研究和综述(Nowack and Bucheli, 2007; Baalousha *et al.*, 2016),这些人工合成的纳米颗粒物最终将进入环境中,理解这些人工合成的纳米颗粒物进入环境中的风险对于环境的承载力和可持续发展意义重大(王震宇等, 2010; 蒋国翔等, 2011),然而相比环境中已经大量存在的纳米颗粒物来说,他们目前对地球化学的贡献还很小。这里我们主要讨论地球环境,尤其是风化壳和水体以及大气中的天然产生的和次生的纳米颗粒物。

## 2 风化壳与水体中的纳米颗粒物

在地球风化壳和水体中,天然产生的纳米颗粒

物可能是矿物的风化产物,或者是微生物活动的产物,也可能是在过饱和流体下的生长核。关于后者,直接从溶液中析出的所有物质必然从纳米粒子尺寸范围开始。无机纳米颗粒的形成受控于许多的无机矿物生长机制,包括经典的晶体生长、聚集(即成熟)和基于矿物溶解度变化的氧化还原反应结晶过程。以纳米尺度的无机矿物为代表,地球上大多数的物理化学和生物过程都会或多或少的受到矿物性质的影响。根据不同维度的大小,可分为纳米膜/片、纳米棒或者纳米球。即便没有相变,其原子核电子结构可以随尺寸发生变化,同时其比表面积变化显著。Hochella *et al.*(2008)首次提出了纳米矿物和矿物纳米颗粒物的概念。纳米矿物是在至少一维尺度上仅约 $1\text{ nm}$ 到几十个 $\text{ nm}$ 大小的矿物。我们要区分纳米矿物和矿物纳米颗粒物,他们虽然在尺寸大小上均为一维尺度上小于 $100\text{ nm}$ 的矿物,但纳米矿物则是仅存在于该尺寸的矿物,也就是说在地球上找不到其大于该纳米尺寸范围的相应物,比如某些粘土、铁和锰氢氧化物/氧化物(如水合氧化铁、羟基氧化铁)仅存在纳米尺度的矿物形态;而矿物纳米颗粒物则可能以更大的尺寸存在,这些矿物质可能包括大多数已知的矿物,换句话说也就是矿物的纳米形态。区分纳米矿物和矿物纳米颗粒物具有重要的科学意义,如上所述,纳米矿物仅存在于纳米尺寸,而矿物纳米颗粒物则是矿物形成过程中的纳米颗粒阶段,因此纳米矿物相对于矿物纳米颗粒物则具有显著不同的理化特性,也会表现出独特的地球化学功能和意义(王焰新和田熙科, 2016)。

无论是纳米矿物还是矿物纳米颗粒物均体现出随着尺寸和形态变化的理化性质。对于矿物纳米颗粒物而言则体现出不同于其相应微观或宏观矿物晶体的特性和行为。在生物或非生物过程的作用下,矿物的形成均会经历纳米相的阶段,也就是矿物纳米颗粒物的阶段。大多数情况下这个阶段是暂时的,但是,在成核率高且生长速度慢的情况下,以及矿物纳米粒子的聚集生长不是主导过程的情况下,纳米矿物和矿物纳米粒子将形成并在环境中持久存在。在许多天然环境中,微生物也可以促进纳米颗粒物的生成。生物成因的纳米颗粒物有可能是生物直接形成的代谢需求,如磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )是通过磁能细菌用以其运动所需并在细胞内产生(Bazylinski and Frankel, 2004)。纳米颗粒物也可能是微生物活动的次生产物,比如当微生物诱导金属的氧化还原反应时,其溶解度可能随之显著变化,导致新的纳米晶体矿物相沉淀,如铁氧化物和

锰氧化物的产生(Banfield *et al.*, 2000; Banfield and Zhang, 2001; Glasauer *et al.*, 2002; Villalobos *et al.*, 2005).锰氧化细菌的最终产物为不溶态的 Mn(IV),并与矿物相、其他的水相金属化合物或者细胞壁等相互作用形成纳米颗粒物.同时,其他的一些代谢物(如电子梭),或者微生物细胞表面也可以作为有机模板等促进矿化(Chan *et al.*, 2004).

以氧化/氢氧化铁纳米颗粒物为例,人工合成的纳米氧化铁目前已具众多工业应用.然而,几十亿年来,自然界早已具备合成各种氧化铁纳米颗粒物的能力.目前 14 种已知的铁氧化/氢氧化物中有 10 种是天然产生的,包括赤铁矿、磁铁矿、针铁矿,它们作为造岩矿物丰度最高;水铁矿、磁赤铁矿和纤铁矿则在很多地区都具有丰富含量;方铁矿、四方纤铁矿、六方纤铁矿和绿铁矿丰度则相对较低(Guo and Barnard, 2013).在地球关键带中,这些天然产生的铁氧化/氢氧化物可以在海洋、河流和地下水中长距离的携带并传输其他元素和化合物.同时它们也是关键带中促成土壤发育、元素循环和水质等动态环境过程的主要成分之一(Wigginton *et al.*, 2007).

次生(incidental)纳米颗粒物是无意中产生的,更具体地说是一些人为过程的、非预期的纳米副产物,它们通常在形成时快速进入环境.比如次生纳米颗粒物具有直接生产者(如发动机和污水处理厂)和间接生产者(荒漠化和采矿,人类扰乱地球表面等活动所引起自然响应的过程中产生).这些天然和次生纳米颗粒物中许多都具有独特的性质.实际上,次生纳米颗粒物一直以来缺乏关注.人类利用各种化石燃料在燃烧活动中排放出的各种纳米产物则是典型的直接产生的次生纳米颗粒物,它们可能直接排放进入大气,也可能通过填埋或者随意放置进而进入土壤和水体.近期发现的煤燃烧的指示剂即为该类次生纳米颗粒物的典型代表,Yang *et al.*(2017)发

现了一种独特的 Magnéli 相的氧化钛,它们的产生与燃煤活动息息相关,是一种典型的次生纳米颗粒物.Magnéli 相是在自然界中非常罕见的氧化钛的氧缺失形态( $Ti_x O_{2x-1}$ ,  $4 \leq x \leq 9$ ),它们在电子显微镜下显示出具有独特条纹的超细结构(图 1),在中国和美国不同来源的煤灰中均赋存,大小在几十个 nm 到几百个 nm.进一步研究人员在实验室模拟燃煤过程合成了该类氧缺失的氧化钛,并证明了该类氧化钛在风化层和水体环境中的稳定性.这类 Magnéli 相的氧化钛是高度可靠的燃煤活动的示踪剂,可用于确定通过大气或者河流传播的煤灰的分布.另外,汽车尾气也排放出大量的次生纳米颗粒物,近期 Dale *et al.*(2017)发现柴油发动机中人工添加的催化剂通过燃烧过程也会释放入环境中成为一种典型的次生纳米颗粒物.研究发现,柴油添加剂中的氧化铈的初始形态在 5~7 nm,并组成 15 nm 左右的团聚体,但是在燃烧过程中则在尾气中成为 50~300 nm 的近球形的单晶.同时,不同于原始的氧化铈添加剂为 Ce(IV),次生产生的氧化铈纳米颗粒物则出现氧空位 Ce(III),且表面形成了约 2~5 nm 的表面包裹层,从而进入地表灰尘和土壤环境中(Dale *et al.*, 2017).污水处理厂的污泥则是次生纳米颗粒物的重要蓄积库,通过农田利用和填埋等再次进入环境中(Tou *et al.*, 2017).纳米银用于衣服或者其他抗菌涂层中,可以通过洗涤等方式最终进入污水处理厂,Kim *et al.*(2010)发现这些纳米银则最终转化为纳米硫化银颗粒存在于污水处理厂的污泥中.因此,这些次生纳米颗粒物,已经具有与其原生纳米颗粒物完全不同的形态、大小和表面特性,甚至转化成不同形态的其他物质.它们在环境中的行为、参与地球化学过程中所起的作用,尤其是生态毒理都需要进一步的关注.

相对于化石燃料和污水处理厂的直接排放,人

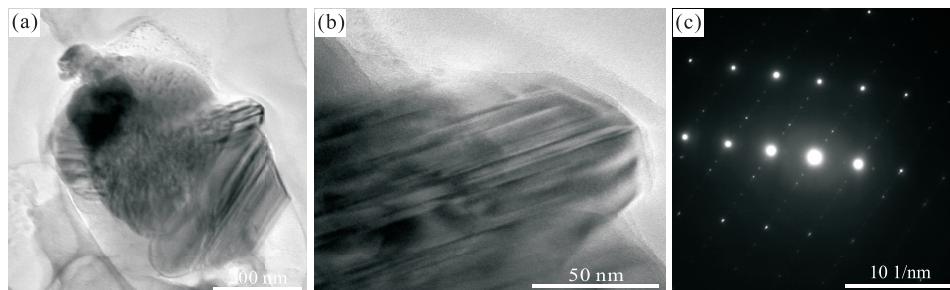


图 1 某发电厂煤灰中的 Magnéli 相氧化钛颗粒

Fig.1 Magnéli phase of Ti oxides in coal ash from a coal power plant

据 Yang *et al.*(2017).a.TEM 图;b.高分辨 TEM 图,显示其超细的纹理条带;c.相应的电子衍射图

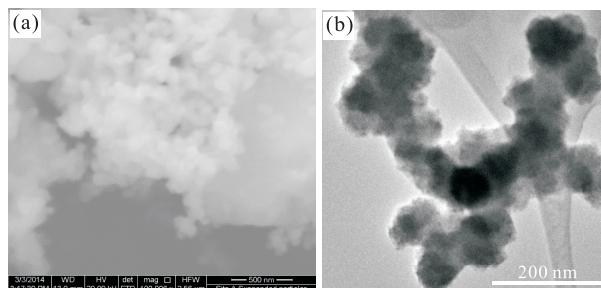


图 2 煤灰蓄存池废水中的水合氧化铁 SEM(a)和 TEM 图(b)  
Fig.2 SEM (a) and TEM (b) of ferrihydrite nanoparticles in a coal ash impoundment

类的某些活动则会间接驱动自然界的某些生物和物理化学过程,自然界在其响应过程中,间接地产生次生纳米颗粒物,即如果没有人类的干预,自然界不会产生此类纳米材料。例如在采矿活动中,尤其是煤矿和各种有色金属矿的开采活动往往导致酸性矿山废水(AMD)的产生,其中有毒类金属砷较为常见。近年来研究发现,AMD 环境中自然形成的施氏矿、黄钾铁矿和针铁矿则主要以纳米颗粒形式存在,并吸附砷,起到天然的自净作用(谢越和周立祥,2012)。其中值得一提的是,施氏矿是一种典型的纳米矿物,通常赋存于 AMD 水环境中,在 pH 为 3~4 的酸性富硫酸盐环境中稳定。另外,水铁矿也常常在 AMD 和煤灰蓄存池废水中赋存,由于其巨大的比表面积,对有毒金属元素具有很强的吸附能力,在高分辨扫描(SEM)和投射电镜(TEM)下可见其纳米球形颗粒组成(图 2),也是一种在水体和风化壳中常见的纳米矿物(Michel *et al.*, 2007)。

### 3 大气中的纳米颗粒物

由于大气中纳米颗粒物的数量巨大,因此与人

类直接接触、受其影响最为频繁的纳米颗粒物主要存在于大气中。我们这里将动力学直径小于 0.1  $\mu\text{m}$  (100 nm)的颗粒称为纳米颗粒物,而在大气科学中将这一粒径的颗粒物称为“爱根核”(Aitken),或称为“超细气溶胶(ultrafine aerosol)”(Kumar *et al.*, 2014),在本文中我们依然采用纳米颗粒物指代这些粒径的大气颗粒物。其中,纳米颗粒物,特别是粒径小于几十纳米的颗粒物,由于其比表面积大,对于形成更大的颗粒物和颗粒物自身的增生具有重要的意义。

大气纳米颗粒物根据其来源也可分为天然纳米颗粒物,包括表层海水泡沫一次破碎和偶发性火山爆发的产物,和次生纳米颗粒物,即由人为源包括城市区域的车辆和工业排放以及农业排放的纳米颗粒。大气纳米颗粒物具有较大的表面积与体积比,能在大气中通过化学反应或被更大粒径颗粒物理捕集而生长形成对太阳辐射有显著影响的气溶胶,对区域或全球的能见度、辐射平衡产生影响,从而影响区域及全球气候。大气中典型的次生纳米颗粒物如碳氢化合物燃料不完全燃烧的产物黑炭(black carbon, soot, 如图 3),它们已经被证实可以影响全球热收支平衡、空气质量对人体健康(Wiesner and Plata, 2012)。

大气纳米颗粒物由于其化学反应速度快,造成其成分变化快,同时由于受到区域大气中背景成分的影响,化学合成的产物在空间分布上变化多样;另一方面由于纳米颗粒被捕集的效率较高,同时受区域相对湿度、带电量等参数影响大,也造成其浓度的时空异质性强。大气中的纳米颗粒物主要是由液滴或半挥发性物质组成,同时固体或低挥发性纳米颗粒也是不可忽视的重要组成部分。陆地表生态系统中,主要的大气纳米颗粒则是来自人为源的次生纳米颗粒物,最重要的人为来源包括汽车、焚化炉、冶

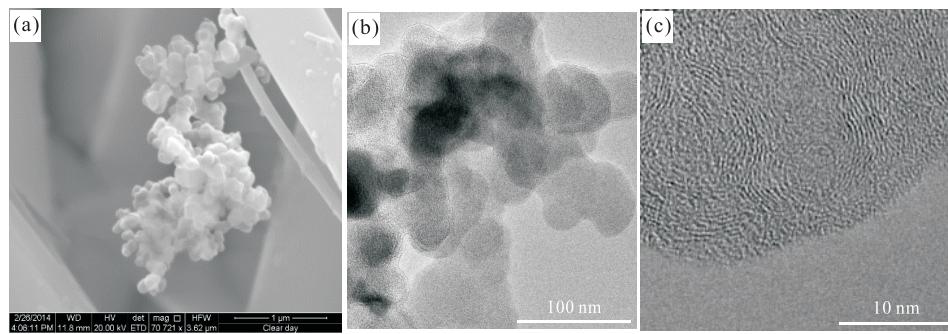


图 3 典型大气黑炭的 SEM(a)、TEM(b)和高分辨率 TEM(c)图  
Fig.3 SEM(a), TEM(b) and HR-TEM(c) images of soot particles  
高分辨 TEM 图显示其特有的类似洋葱结构

炼厂和发电厂,以及商业产品如碳纳米管、富勒烯和二氧化钛的排放,也还包括一部分日常的生活源包括香烟烟雾、烹饪排气(特别是油炸和炒饭)、蜡烛和其他各种火焰和溶剂。当然一些地区的树木和其他植物排放的挥发性有机物(VOC)形成的二次气溶胶也有一定的贡献,特定时期火山爆发的贡献也不可小视。Buseck and Adachi(2007)总结了不同大气环境中(如自由对流层、极低、海洋、沙漠、森林、交通区、城市和郊区等)纳米颗粒物的丰度,结果表明多样的环境中纳米颗粒物的浓度呈现多变的特征,即其浓度受环境条件的影响很大,强烈依赖于排放源的排放强度、距排放源的距离和气象条件。一般来说,城市区域大气中纳米颗粒物浓度最高,这些颗粒物对人体健康影响最大。当然理论上,这部分纳米颗粒物也是人类可以通过相关政策进行有效调控的部分。全球大多数的农业区,纳米颗粒物的天然源占主导地位,当然在部分农业区人为源的贡献仍然不可忽视。海洋系统中,表层海水泡沫一次破碎和二次生物氧化是大气纳米颗粒物的主要来源。

在大气中,大多数纳米颗粒物由硫酸盐、硝酸盐和有机化合物组成,它们在周边环境条件调控下发生的同化成核过程中形成,当然另一部分在涉及相对不挥发性物质光化学反应引发的气相反应控制下成核(Kulmala *et al.*, 2004)。在上述过程中,直径为3 nm 的纳米颗粒在城市地区以每秒约 102 个/cm<sup>3</sup>的速度形成。沿海地区和工业排放尾气中的纳米颗粒物的合成率每秒可达 104~105 个/cm<sup>3</sup>,同时一般的颗粒生长速率可达 1~20 nm/h (Kulmala *et al.*, 2004)。显然,纳米颗粒是在大气高度动态的系统中合成的。

来自制造设备、汽车和生物质燃烧排放的热的过饱和气体在快速冷却时也能形成新的纳米颗粒物。它们被认为是通过聚集生长并且通过气体颗粒粘附到其表面上的一次粒子。纳米颗粒物在大气中的生长过程中,无论是通过聚集,与其他物质在其表面上的冷凝,还是常见的潮解过程,或是吸湿性颗粒例如盐通过吸水而生长(Wise *et al.*, 2007),几十纳米大的颗粒物主要通过凝聚和凝结形成(Anastasio and Martin, 2001; McMurry *et al.*, 2004)。当颗粒足够大时,它们将通过云下冲刷作用被冲洗除去或是通过碰并增生以干沉降的形式被去除。因此,一般认为多数纳米颗粒的大气寿命很短,虽然它们有时可能具有很高的浓度,寿命范围从几分钟到几天,这取决于它们的尺寸(Anastasio and Martin, 2001)。

较小的颗粒具有较短的寿命(例如,1 nm 和 10 nm 颗粒分别具有几分钟和 1 天的寿命),它们通过扩散到地球表面,凝结,或从较小的纳米颗粒通过同化冷凝增生,以及被较大颗粒捕集等方式被清除。

大量的观测发现,在飞机尾流(Yu and Turco, 1997; Kärcher *et al.*, 1998)、机动车尾气(Yu and Turco, 2001)、海洋大气边界层(Yu and Turco, 2001)中存在着稳定的十几个纳米粒径的颗粒物,而不被其他更粗的颗粒快速捕集。Yu and Turco (2001)认为在某些特殊的条件下,十几纳米颗粒物也可具有较长的寿命,特别是在有空间电荷参与的情况下。由于银河宇宙射线的全球性电离作用,在对流层大气中存在着大量的自由电荷,在赤道地区地表环境中每秒自由电荷的产率可达到 2 个/cm<sup>3</sup>,对流层顶的环境中每秒自由电荷的产率可上升到 20~30 个/cm<sup>3</sup>,当然局部地区的闪电等作用可贡献更多的自由电荷。自由电荷产生后迅速通过反应或吸附的方式与 H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub> 和有机分子结合,吸附在几个到十几个纳米大小的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 簇集上的电荷,可以通过静电斥力的作用使这些纳米颗粒不被捕集,从而延长该部分纳米颗粒物的寿命,从而形成了高浓度的纳米颗粒物层。Zhou *et al.* (2009)以及 Tinsley and Zhou(2015)对 10 nm 带电簇集与 6 μm 颗粒物的捕集效率进行了数值模拟,并制定了相应的参数化方案,结果表明,带电情况下,捕集效率可下降 3 个数量级以上,这样也就可以显著延长纳米颗粒物的寿命。同时,Ardondryer *et al.*(2015)实验室中的工作也印证了上述模拟计算结果,表明吸附在纳米颗粒物上的电荷对碰并增生具有明显的阻碍作用。

## 4 纳米颗粒物的表征和鉴别

地球环境中纳米颗粒物的鉴别、表征及定量分析,是探索和研究纳米颗粒物在复杂地球环境介质中的赋存、迁移转化及其生态毒理效应的一个重要环节。由于环境中纳米颗粒物的化学活性高,可能发生一系列的物理化学变化,环境行为非常复杂,质量丰度低,但是在地球环境中广泛存在,它们大多数与其他的复杂的环境介质相结合,因此,在环境中追踪目标纳米颗粒物并精确测定是十分困难的,所以,环境中纳米颗粒物的分析测定往往采用多种分析技术相结合的方式进行。

纳米颗粒物的粒度分布是表征其物理化学特性

最重要的指标之一。纳米颗粒物粒度分析的方法和仪器有很多,但当运用在环境样品中时,每种技术都有其固有的缺陷。动态光散射(DLS)是目前应用最广泛的测定水分散体中纳米颗粒物粒度的技术,常用于分析工程纳米材料,由于其反映的是待测样品的平均粒度,所以不适用于分析粒径分布宽泛或具有多分散性的样品,例如环境样品中提取出来的纳米颗粒物(Stankus *et al.*, 2010; Zhou *et al.*, 2012; Philippe and Schaumann, 2014)。纳米颗粒跟踪分析(NTA)是一种新的具有高分辨率的纳米颗粒分析技术,可以实时跟踪悬浮液中纳米颗粒的布朗运动,然后利用 Stokes-Einstein 方程得到颗粒的粒径分布和浓度(Gallego-Urrea *et al.*, 2011; Gillespie *et al.*, 2011)。该技术是对样品中单个颗粒逐一地跟踪并通过图像分析进行测量,对分析多分散性的样品展现出很大的潜力和独特的优势,是 DLS 技术一种很好的补充。目前,NTA 技术已经运用在检测果汁中的纳米 Au 和淡水藻类中的纳米 TiO<sub>2</sub>(Gallego-Urrea *et al.*, 2011)、河水中的富勒烯(Sanchís *et al.*, 2015)、生物血清中的纳米 SiO<sub>2</sub>(Bartczak *et al.*, 2015)及城市固体废弃物焚烧后填埋的渗滤液中纳米 Au (Mehrabi *et al.*, 2017)的浓度及粒径分布,然而,通过 NTA,我们不能直接观察到纳米颗粒的形态结构及化学组分,这限制了 NTA 在复杂基质(如环境样品)中的应用。

电子显微镜(EM)技术如扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描透射电子显微镜(STEM)等也是非常常见的纳米颗粒分析技术。电镜技术是基于单颗粒的分析技术,在电镜下可以直观地得到颗粒的尺寸、形状、团聚情况以及表面包裹(高分辨透射电子显微镜, HR-TEM)等信息,通过统计大量颗粒物的尺寸,也可得到颗粒的尺寸分布和浓度,结合其他辅助功能,还可以得到单颗粒

及其团聚体的元素组成(能谱, EDS)和物相结构(选区衍射, SAED)。Kim *et al.* (2010, 2012, 2014) 和 Yang *et al.* (2014) 通过结合了 EDS 和 SEAD 的 HR-TEM 在污水处理厂剩余污泥样品及经过污泥修饰后的土壤样品中发现了纳米 TiO<sub>2</sub>、纳米 Ag<sub>2</sub>S 和纳米 ZnS 的存在, Yang *et al.* (2016) 和 Tou *et al.* (2017) 最近分别在上海城市道路灰尘样品和上海城市剩余污泥样品中发现了含 Pb 纳米颗粒和含 Sn 纳米颗粒的共存。Kim *et al.* (2014) 和 Tou *et al.* (2017) 在其污泥样品中也发现了以单晶和多晶形态存在的纳米 ZnS 颗粒, Xu *et al.* (2016) 近期的研究发现非生物成因的纳米 ZnS 为多晶, 而生物成因的纳米 ZnS 为单晶, 由此可以推断, 污泥中发现的多晶纳米 ZnS 可能是非生物成因的, 而单晶纳米 ZnS 则可能是生物原因形成的。对于大气样品, 利用大气颗粒物(如 PM<sub>2.5</sub>)采样器, 结合 SEM/TEM-EDS 和电子衍射图对其进行直接表征和鉴定, 如图 4 所示为某次雾霾过程中通过大气被动式采样器采集的 PM<sub>2.5</sub> 样品中的各种金属纳米颗粒物。

结合了其他辅助功能的电镜在环境样品中纳米颗粒物的鉴别上是非常有力的武器, 但电镜样品制备相对复杂, 电镜使用需要经过专业的技术培训, 耗时长, 价格高, 观测的样品需要一定的浓度, 如果浓度过低, 有可能观察不到, 且观察的样品都是在真空中, 这可能会改变纳米颗粒真实的环境状态, 这些因素在一定程度上限制了其应用。

纳米颗粒的分离技术可分为离心分离、膜分离(包括过滤、微滤、超滤、透析等)、体积排阻色谱(SEC)、水动力学色谱(HDC)、场流分离(FFF)等。基于纳米颗粒的分离技术, 结合各种后端检测设备如紫外可见光谱(UV-VIS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、动态光散射(DLS)、多角光散射(MALS)等的检测方法越来越广泛地应用在环境样

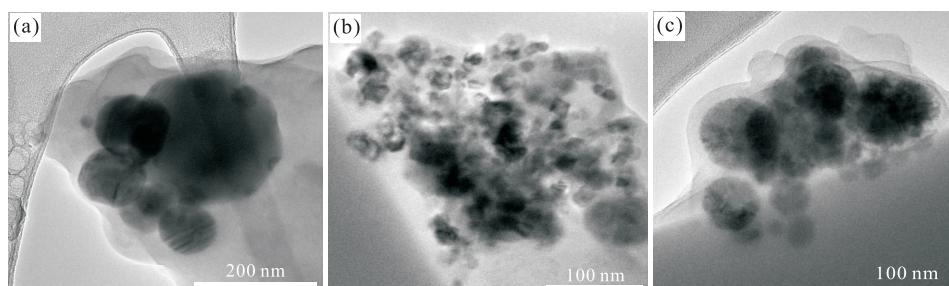


图 4 某雾霾过程大气 PM<sub>2.5</sub> 中氧化铁(a)、富含 Fe/Cr/Ni 的纳米颗粒物(b)和氧化铝(c)纳米颗粒物团聚体的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Fe oxide (a), Fe/Cr/Ni enriched nanoparticles (b) and Al oxide (c) aggregations in PM<sub>2.5</sub>.

品的纳米颗粒物的分析当中,场流分离技术可以连续地对几乎所有液相介质中的颗粒组分实现无伤害的快速分离,其分辨率高,分离范围宽(1 nm~100 μm),已经用于分离各种介质中(天然水体、废水、土壤提取物、大气颗粒等)的纳米颗粒(Baalousha *et al.*, 2011). Baalousha and Laed (2007)利用流场流分离(FFF)结合原子力显微镜(AFM),对天然水体中小于5 nm的超细天然胶体进行了分离,研究结果表明其研究的天然水体样品中以小于3 nm的天然有机质为主.Helsper *et al.* (2016)利用不对称流场流分离技术(aFFF)分离7种商业TiO<sub>2</sub>涂料和两种测定好的TiO<sub>2</sub>材料后,运用各种检测技术(包括ICP-MS、MALS、单颗粒ICP-MS、SEM和颗粒跟踪分析PTA)去测定其粒径分布,对比后发现aFFF-ICP-MS在线性、检出限、回收率、重复性和再现性等方面都体现了良好的优势.分子降解和纳米颗粒的不可逆吸附在一定程度上限制了体积排阻色谱分离技术的应用,这些现象可以通过加入表面活性剂(如SDS)来抑制,目前该技术已经应用于量子点(Alamo-Nole *et al.*, 2012; Paydary and Larese-Casanova, 2015; Pitkänen and Striegel, 2016)、纳米金(Liu, 2012)等纳米颗粒的分离.Zhou *et al.*(2017)建立了基于SEC-ICP-MS技术,快速分离测定纳米Au和纳米Ag的分析方法,其测定结果与TEM一致,较TEM有更低的检出限(1 pg)和相似的尺寸判定(0.27 nm),并将该方法成功用于血清和环境水样中痕量纳米Ag<sub>2</sub>S和core-shell Au@Ag的分析测定.

单颗粒电感耦合等离子体质谱(SP-ICP-MS)是一种很有前景的新兴的纳米颗粒分析技术,即使在复杂的环境样品中也可以对低浓度的( $10^{-9}$ )纳米颗粒的浓度和尺寸进行定量分析,可以同时测定金属溶解态和颗粒态的浓度(Pace *et al.*, 2011; Laborda *et al.*, 2013),其测得的纳米颗粒的平均粒径与其他纳米颗粒粒度分析技术如DLS、NTA、TEM等测得的结果具有良好的一致性(Pace *et al.*, 2012).目前,SP-ICP-MS技术已被成功应用于饮用水、生物样品、化妆品、污水处理厂样品及土壤样品中纳米颗粒的检测中(Pace *et al.*, 2012; Gray *et al.*, 2013; Dan *et al.*, 2015a, 2015b; Donovan *et al.*, 2016; Schwertfeger *et al.*, 2017).SP-ICP-MS对纳米颗粒的定量分析是基于以下假设来计算的:(1)所有颗粒均为球形;(2)待测颗粒的化学组成和密度.实际上,环境样品中的纳米颗粒可能不是近球形的,化学组

成也可能是未知的,随意的假设这些参数会对测得的结果造成很大的误差,为了尽量减小这种误差,可以结合其他的分析技术.Tou *et al.*(2017)的研究中,通过电镜技术来确定污泥样品中各种含Ti-/Fe-/Zn-的纳米颗粒的主要存在形态和化学组成,以发现的主导纳米颗粒对应的参数进行SP-ICP-MS分析,测得的纳米颗粒物的粒径与TEM图像分析的结果相一致.SP-ICP-MS作为一种很有前景的分析技术,对该技术在复杂环境样品中的应用研究还处于起步阶段,受到了广泛的关注.

基于同步辐射光源的X射线吸收精细结构谱(XAFS,可分为X射线吸收近边结构XANES和延伸X射线吸收精细结构EXAFS)是目前研究物质化学形态最有效的手段之一,可以对环境样品和生物组织样品中目标元素的化学形态进行分析,且对样品状态无要求,气液固3态均可,晶体和非晶体均可.Sekine *et al.*(2014)、Meier *et al.*(2016)、Pradas del Real *et al.*(2016)及Wang *et al.*(2016)的研究表明纳米Ag<sub>2</sub>S是Ag在土壤、污泥及植物中主要的存在形态且非常稳定,有机的和/或非晶的Ag-S结合态次之,Meier *et al.*(2016)的研究还进一步发现焚烧后污泥中的纳米Ag<sub>2</sub>S重新转化成了纳米Ag.基于同步辐射技术的转化分析方法在研究复杂体系中纳米颗粒的转化方面发挥着不可替代的作用,但由于同步辐射装置难以普及且机时紧张,这些因素为该技术的广泛应用增加了难度.

## 5 纳米颗粒物的重要地球化学功能和环境意义

矿物构成了地球这个岩石行星的大部分,对地球环境过程具有重大影响,地球上大多数物理化学和生物过程均或多或少由矿物的特性而驱动.纳米尺寸的矿物则是矿物的重要组成(Hochella *et al.*, 2008; 瑶宜文等, 2016),或者说,在生物和非生物过程的驱动下,所有的成矿过程中矿物均经历过其纳米形态的阶段.矿物的风化也会产生纳米尺寸的原生和次生产物.除了矿物生长或风化之外,在地壳中地震产生的断层中由于机械摩擦力也会产生纳米颗粒物.断层相关的细粒岩碎片中富含10~20 nm的颗粒物,他们的存在在断层力学中意义重大(Wilson *et al.*, 2005; Dor *et al.*, 2006; 袁仁茂等, 2014).纳米矿物和矿物纳米颗粒不寻常的出现也具

有很重要的启示,例如,高压硅酸盐环氧树脂和钨酸镁的纳米颗粒在地球地幔深度约为 300~700 km 的深层地震中起着核心作用。

随着科技的发展,我们实现了从纳米尺度上观察矿物的特性。即便没有相变,这些纳米级矿物质的原子和电子结构随着尺寸变化而变化,它们的比表面积也显著变化。纳米颗粒物的这些特性对地球化学循环具有深刻影响。开放海洋中浮游生物生产力水平与其中的纳米颗粒物息息相关,这一过程提供了纳米颗粒物、大洋、全球大气圈和水圈化学过程的联系。海洋浮游植物在影响大气中二氧化碳的量方面起着至关重要的作用,全球海洋大片的浮游植物生长受限于铁的生物可利用性。海洋中溶解的无机和有机络合物通常被认为是海洋生物可利用的铁汇。近年来的研究则发现海洋中“可溶铁”( $<0.4 \mu\text{m}$ )的重要组分实际上是由铁胶体和纳米颗粒组成,同时这个组分贡献了大部分的海洋可溶铁浓度变化。海洋学研究通常使用超滤膜来定义胶体铁,即颗粒大于 20~25 nm。应用电子显微镜,研究人员已经发现存在 2~20 nm 的颗粒浓度更高( $>10^9 \text{ mL}^{-1}$ ) (Wells and Goldberg, 1991, 1994),这些颗粒很可能是由有机质包裹的 2~5 nm 矿物纳米颗粒组成。利用高分辨率透射电子显微镜和电子能量损耗光谱,研究人员已经在冰川和河流沉积物中确定了直径在 5~20 nm 的水合氧化铁纳米颗粒 (Poulton and Raiswell, 2005)。与大气传输的矿物粉尘(包括纳米颗粒粉尘)相关的铁也是浮游植物的重要微量营养素的输入源 (Prospero and Lamb, 2003)。含铁纳米颗粒对海洋的输入量估计远远超过河流输入的可溶态铁 (Poulton and Raiswell, 2002)。此外,有证据表明,冰川沉积物中的含铁纳米颗粒物可以被海洋浮游植物利用,这可能是 21 世纪冰山从南极架排出的铁的重要来源 (Smith *et al.*, 2007)。实验表明,氧化铁颗粒可以支持光还原或热溶解后营养浮游植物的生长,而混合浮游植物可以直接摄取矿物纳米颗粒 (Nodwell and Price, 2001)。

纳米相的矿物还通过与岩石、土壤、水、空气和生物体的复杂相互作用,影响地球关键带中有毒有害重金属的运动 (王学求等, 2014; 万泉等, 2016), 通常情况下这些都有人类活动的印记。例如,在美国克拉克福克河流域内的数百公里内,铅、砷、铜和锌等有毒金属污染严重,而新发现的纳米晶体类似矿物(一种羟基氧化锰)在其矿物结构中掺入这些金属并将其在整个流域传输。而这种纳米矿物可能由于水

锰矿表面的水锰催化氧化而形成 (Madden and Hochella, 2005)。另外,纳米铁氧化物/氢氧化物具有很大的比表面积和极强的化学活性,它们对重金属的固定(通过吸附或结合)、pH 和氧化还原电位的变化(通过生物地球化学反应)以及为动植物提供必要的营养物质等均具有重大贡献,这在相对缺铁的开放海洋环境中尤为明显。有毒的砷和铀可能会通过采矿等人类活动释放,纳米铁氧化物的纳米结构则能有效地清除该类有毒物质。Yang *et al.* (2015) 发现在一条受到煤灰泄露影响的河流中煤灰池泄露过程中原位形成的二硫化铁纳米颗粒物吸附了水中大约 65% 的砷,并进入沉积物,控制该类有毒金属的生态风险。

放射性核素(和其他有毒金属)在地下水中的运动往往违反实验室和热力学基础的预测,它们应该基本上是稳定的。但研究表明,通过胶体与地下水一起移动,放射性核素可以在较短的时间内传输许多公里。在俄罗斯的马哈克(世界上受核污染最严重的地区之一)的核废料处理厂,钚已经在当地的地下水系统中传输了几公里;钚传输的 70%~90% 归因于地下水中尺寸小于 15 nm 的纳米颗粒 (Novikov *et al.*, 2006)。这些纳米载体主要是三氧化铁等氧化物,当然也可能存在其他的纳米矿物和矿物纳米颗粒物。元素分布和生物可利用性、反应途径和催化以及矿物生长/溶解度/风化都受到纳米颗粒尺寸的影响。水溶液中的某溶解态离子的行为与 1 nm 矿物中该离子的行为不同,而这两者与 5 nm 或更大的矿物中同种离子的行为均不同。把所有通过 200 nm 甚至 2 nm 滤膜均认为是可溶态是不合适的。不同尺寸的纳米颗粒很可能显示出不同的反应途径和动力学。

值得一提的是,纳米颗粒还可以运用于记录历史环境演变。研究表明,上层土壤/沉积物矿物表面包裹层可以保护过去的生物和非生物土壤过程的产物,因此能够从纳米尺度上记录环境变化。包裹层记录着土壤环境演化历史,使用聚焦离子束技术来制备样品,并使用高分辨率透射电子显微镜解密。近期 Schindler and Hochella (2015, 2016) 利用该技术对加拿大安大略省大萨德伯里地区的浅层土壤中的矿物包裹层进行研究,该地区受到 Sudbury 几十年的冶炼活动影响,在排放出大量盐酸和颗粒物的过程中,发生过 pH 值的大范围波动。研究发现硅化铁氧化物的包裹层是保存这些环境证据的关键,包括与绿绣结构类似的石化球菌(形成于冶炼厂排放高峰期前),由无定形二氧化硅包裹的黄钾铁矾(冶炼炉排

放的峰值),生物形成的磁铁矿链,以及高含量的铁氧化物/氢氧化物吸附的磷酸盐物质(在土地重利用期间和之后).这些结果表明,在孔隙和界面间化学过程通常处于不平衡状态,含铁—硅的表面包裹层可以为土壤/沉积物的化学演变的跟踪研究提供极好的载体.

大气纳米颗粒对天气、气候有着显著的影响,根据其成分和粒径的差异可造成完全相反的全球升温与降温.纳米颗粒在不带电或带异种电荷的条件下,易于与更大的颗粒碰并增生,形成更大的气溶胶,改变颗粒物的粒径和光学性质将显著影响颗粒物层的光学厚度从而影响气候.大气纳米颗粒物浓度的变化还将直接影响到大气中云的形成过程,云是气候系统最为活跃的影响因子,纳米颗粒物通过调控云物理影响气候也是一条重要的途径.由大气纳米颗粒物生长而来的气溶胶颗粒通过直接和间接的过程影响全球气候.颗粒本身散射和吸收太阳辐射,以及反射地面辐射.当它们散射太阳辐射时,能量的一部分返回宇宙空间,导致地球净冷.当它们吸收太阳辐射时,会发生相反的变化,导致与温室气体产生的变暖效应.通过它们与太阳辐射的相互作用,气溶胶粒子直接参与行星能量平衡.这种相互作用称为“直接效应”.气溶胶颗粒和气体对全球气候的贡献通过辐射强迫来衡量.虽然气溶胶颗粒对全球气候的确切影响尚有一定的不确定性,但总气溶胶直接和间接效应为 $-1.2 \text{ W m}^{-2}$ ( $-2.7 \sim -0.4 \text{ W m}^{-2}$ ),这消除了部分变暖效应的二氧化碳(IPCC, 2014).由于气溶胶粒子会影响温室效应,因此了解气溶胶粒子的类型和丰度对于了解全球气候变化至关重要.硫酸盐气溶胶颗粒非常丰富,它们的净冷却效果为 $-0.4 \text{ W m}^{-2}$ (IPCC, 2014).另一方面,烟灰、矿物质如赤铁矿和有色有机物(例如腐殖质)吸收阳光并引起变暖(Bergstrom *et al.*, 2007).烟尘颗粒直接辐射效应是气溶胶粒子变暖最大的因素,为 $0.34 \text{ W m}^{-2}$ (IPCC, 2014).如果烟尘颗粒用环境大气中常见的硫酸盐或有机化合物涂覆,则其辐射强迫增加到约 $0.6 \text{ W m}^{-2}$ (Chung and Seinfeld, 2005).在这种情况下,它们的辐射强迫是全球变暖的第 2 大贡献者(Ramanathan and Carmichael, 2008).在某些特定年份,火山喷发对纳米颗粒物的贡献可以压倒所有其他来源.例如,1991 年的皮纳图博(菲律宾卢森山)喷发了大量的气溶胶颗粒和二氧化硫,其中大部分产生了 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和最终的其他硫酸盐颗粒进入大气层,包括进入平流层.进入平流层的 $\text{H}_2\text{SO}_4$

更在离子诱导成核机制的调控下,在 Brown-Dobson 环流的极地下沉段形成平流层纳米颗粒物层,从而影响辐射平衡与平流层化学(Tinsley and Zhou, 2006),净效应是全球冷却约 $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和明显的臭氧消耗(Soden *et al.*, 2002).

如果合成气溶胶的纳米颗粒是亲水的,且生长足够快以避免凝结损失,它们也可以作为云凝结核(CCN)并改变云滴的尺寸、数量和寿命,增加太阳光的散射并导致净冷却效果(Rosenfeld *et al.*, 2008).此外,云层中纳米颗粒物的浓度也将直接影响云滴的平均粒径颗粒,从而改变云层的降水特征和潜热释放特性.Fan *et al.*(2013)等计算表明,由于人为或天然纳米气溶胶层的干扰,普通对流云的寿命将大大增加,使普通的对流云更有可能发展为深对流云,从而影响区域性的降水或大气行星波,从而可能造成全球性的气候影响.

由于纳米技术的快速发展和增长,纳米颗粒的毒性越来越受到关注(Nel *et al.*, 2006).迄今为止,纳米颗粒与人体的相互作用尚未完全了解,尽管流行病学研究表明,美国若干个城市的空气污染事件造成的细颗粒物(即硫酸盐)提升了呼吸道系统疾病的发病率(Dockery *et al.*, 1993).当纳米颗粒被吸收或摄入时,其行为与更大颗粒的行为不同,它们具有特别高的健康风险,因为它们可能比更大的颗粒更具反应性和毒性.纳米颗粒可以通过皮肤、肺和胃肠道进入体内.当吸入时,它们通过扩散沉积在呼吸道的所有区域,颗粒小于 $20 \text{ nm}$ ,具有最高的释放效率.纳米颗粒沉积在肺泡区域后,只有约 20% 被去除,而 80% 的大于 $500 \text{ nm}$  的颗粒进入肺泡区后可被去除(Oberdörster *et al.*, 2005).与较大的颗粒不同,纳米颗粒可进入循环系统和淋巴系统.它们的毒性取决于它们的表面积和组成,其表面原子和分子可以成为化学反应的催化剂.最小的颗粒具有最大的比表面积,这使得纳米颗粒显得尤为重要.因为它们可能会引起不良反应,如氧化应激、肺部炎症和心脏疾病,如心脏病发作和心律失常(Oberdörster *et al.*, 2005; Nel *et al.*, 2006; Heal *et al.*, 2012).

## 6 结语

纳米颗粒物作为地球化学的重要组成,其来源、成因、行为均受控于其独特的物理化学性质.人类目前处在纳米科技快速发展的初期,通过密切关注天然存在的纳米粒子的行为,我们有机会了解将人工

纳米颗粒释放进入地球环境中的后果。实际上,目前对地球环境中纳米颗粒物的赋存及分布状况了解还很少,虽然 Hochella *et al.*(2012)对全球的无机纳米颗粒物的分布进行了估算,但估算还基于很多假设,许多方面还需要进一步深入和探究。尤其是对于海洋中纳米颗粒物的研究还非常缺乏,海洋中纳米颗粒物的总量和赋存形态等有待研究。

大气纳米颗粒通过云对气候的影响被称为“间接影响”,这仍是全球气候模式中最大的不确定因素之一(IPCC,2014)。因此,气溶胶吸湿已成为全球气候模拟的重要课题。同时大气中超细颗粒物,尤其是小于100 nm 的纳米颗粒物虽然在体积上对大气颗粒物总体积的贡献有限,但是在数量上则是占绝对优势(Yang *et al.*,2016),这些纳米颗粒物与生物体的相互作用,尤其是对人体的毒理和健康风险等方面目前我们还知之甚少。天然和人工纳米颗粒物及其他生产物,在环境中经历了形态、大小和表面的改性,且在整个生命周期都会被修饰,这些变化,无论多么微妙(如形状上看似微小的变化或薄涂层的形成)都可以使它们的行为,乃至对生态系统及人类健康造成极大差异,这些方面我们还需要积极深入的探究。

## References

- Alamo-Nole, L., Bailon-Ruiz, S., Perales-Perez, O., et al., 2012. Preparative Size-Exclusion Chromatography for Separation and Purification of Water-Stable Cd-Based Quantum Dots. *Analytical Methods*, 4(10):3127—3132.
- Anastasio, C., Martin, S. T., 2001. Atmospheric Nanoparticles. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 44(1): 293—349.
- Ardondryer, K., Huang, Y. W., Cziczo, D. J., 2015. Laboratory Studies of Collection Efficiency of Sub-Micrometer Aerosol Particles by Cloud Droplets on a Single Droplet Basis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (16): 9159—9171.
- Baalousha, M., Lead, J. R., 2007. Characterization of Natural Aquatic Colloids (< 5 nm) by Flow-Field Flow Fractionation and Atomic Force Microscopy. *Environmental Science & Technology*, 41(4):1111—1117.
- Baalousha, M., Stolpe, B., Lead, J. R., 2011. Flow Field-Flow Fractionation for the Analysis and Characterization of Natural Colloids and Manufactured Nanoparticles in Environmental Systems: A Critical Review. *Journal of Chromatography A*, 1218(27):4078—4103.
- Baalousha, M., Yang, Y., Vance, M. E., et al., 2016. Outdoor Urban Nanomaterials: The Emergence of a New, Inte-
- grated, and Critical Field of Study. *Science of the Total Environment*, 557:740—753.
- Banfield, J. F., Welch, S. A., Zhang, H., et al., 2000. Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biominerallization Products. *Science*, 289(5480):751—754.
- Banfield, J. F., Zhang, H., 2001. Nanoparticles in the Environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 44 (1):1—58.
- Bartczak, D., Vincent, P., Goenaga-Infante, H., 2015. Determination of Size- and Number-Based Concentration of Silica Nanoparticles in a Complex Biological Matrix by Online Techniques. *Analytical Chemistry*, 87 (11): 5482—5485.
- Bazylinski, D. A., Frankel, R. B., 2004. Magnetosome Formation in Prokaryotes. *Nature Reviews Microbiology*, 2 (3):217—230.
- Bergstrom, R. W., Pilewskie, P., Russell, P. B., et al., 2007. Spectral Absorption Properties of Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (23): 5937—5943.
- Bernhardt, E. S., Colman, B. P., Hochella, M. F., et al., 2010. An Ecological Perspective on Nanomaterial Impacts in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39(6):1954—1965.
- Buseck, P. R., Adachi, K., 2007. Nanoparticles in the Atmosphere. *Elements*, 4(6):389—394.
- Chan, C. S., de Stasio, G., Welch, S. A., et al., 2004. Microbial Polysaccharides Template Assembly of Nanocrystal Fibers. *Science*, 303(5664):1656—1658.
- Chung, S. H., Seinfeld, J. H., 2005. Climate Response of Direct Radiative Forcing of Anthropogenic Black Carbon. *Journal of Geophysical Research*, 110: D11102. <https://doi.org/10.1029/2004JD005441>
- Dale, J. G., Cox, S. S., Vance, M. E., et al., 2017. Transformation of Cerium Oxide Nanoparticles from a Diesel Fuel Additive during Combustion in a Diesel Engine. *Environmental Science & Technology*, 51(4):1973—1980.
- Dan, Y., Shi, H., Stephan, C., et al., 2015a. Rapid Analysis of Titanium Dioxide Nanoparticles in Sunscreens Using Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Microchemical Journal*, 122:119—126.
- Dan, Y., Zhang, W., Xue, R., et al., 2015b. Characterization of Gold Nanoparticle Uptake by Tomato Plants Using Enzymatic Extraction Followed by Single-Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Analysis. *Environmental Science & Technology*, 49(5):3007—3014.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X. P., et al., 1993. An Associ-

- ation between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities. *New England Journal of Medicine*, 329(24): 1753—1759.
- Donovan, A.R., Adams, C.D., Ma, Y., et al., 2016. Single Particle ICP-MS Characterization of Titanium Dioxide, Silver, and Gold Nanoparticles during Drinking Water Treatment. *Chemosphere*, 144:148—153.
- Dor, O., Ben-Zion, Y., Rockwell, T.K., et al., 2006. Pulverized Rocks in the Mojave Section of the San Andreas Fault Zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 245(3): 642—654.
- Fan, J., Leung, L.R., Rosenfeld, D., et al., 2013. Microphysical Effects Determine Macrophysical Response for Aerosol Impacts on Deep Convective Clouds. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(48):E4581—E4590.
- Gallego-Urrea, J.A., Tuoriniemi, J., Hassellöv, M., 2011. Applications of Particle-Tracking Analysis to the Determination of Size Distributions and Concentrations of Nanoparticles in Environmental, Biological and Food Samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(3): 473—483.
- Gillespie, C., Halling, P., Edwards, D., 2011. Monitoring of Particle Growth at a Low Concentration of a Poorly Water Soluble Drug Using the Nano Sight LM20. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1):233—239.
- Glasauer, S., Langley, S., Beveridge, T.J., 2002. Intracellular Iron Minerals in a Dissimilatory Iron-Reducing Bacterium. *Science*, 295(5552):117—119.
- Gray, E.P., Coleman, J.G., Bednar, A.J., et al., 2013. Extraction and Analysis of Silver and Gold Nanoparticles from Biological Tissues Using Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 47(24):14315—14323.
- Guo, H., Barnard, A.S., 2013. Naturally Occurring Iron Oxide Nanoparticles: Morphology, Surface Chemistry and Environmental Stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1):27—42.
- Heal, M.R., Kumar, P., Harrison, R.M., 2012. Particles, Air Quality, Policy and Health. *Chemical Society Reviews*, 41(19):6606.
- Helsper, J.P., Peters, R.J., van Bemmel, M.E., et al., 2016. Physicochemical Characterization of Titanium Dioxide Pigments Using Various Techniques for Size Determination and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation Hyphenated with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(24):6679—6691.
- Hochella, M.F., Aruguete, D., Kim, B., et al., 2012. Naturally Occurring Inorganic Nanoparticles: General Assessment and a Global Budget for One of Earth's Last Unexplored Geochemical Components. In: Barnard, A.S., Guo, H.B., eds., *Nature's Nanostructures*. Pan Stanford Publishing, Singapore, 1—42.
- Hochella, M.F., Lower, S.K., Maurice, P.A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870):1631—1635.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2014. Climate Change 2014: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- Jiang, G.X., Shen, Z.Y., Niu, J.F., et al., 2011. Nanotoxicity of Engineered Nanomaterials in the Environment. *Progress in Chemistry*, 23(8):1769—1781 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Kärcher, B., Yu, F., Schruder, F.P., et al., 1998. Ultrafine Aerosol Particles in Aircraft Plumes: Analysis of Growth Mechanisms. *Geophysical Research Letters*, 25(15):2793—2796.
- Kim, B., Levard, C., Murayama, M., et al., 2014. Integrated Approaches of X-Ray Absorption Spectroscopic and Electron Microscopic Techniques on Zinc Speciation and Characterization in a Final Sewage Sludge Product. *Journal of Environmental Quality*, 43(3):908—916.
- Kim, B., Murayama, M., Colman, B.P., et al., 2012. Characterization and Environmental Implications of Nano- and Larger TiO<sub>2</sub> Particles in Sewage Sludge, and Soils Amended with Sewage Sludge. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(4):1128—1136.
- Kim, B., Park, C.S., Murayama, M., et al., 2010. Discovery and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Final Sewage Sludge Products. *Environmental Science & Technology*, 44(19):7509—7514.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., et al., 2004. Formation and Growth Rates of Ultrafine Atmospheric Particles: A Review of Observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2):143—176.
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., et al., 2014. Ultrafine Particles in Cities. *Environment International*, 66:1—10.
- Laborda, F., Bolea, E., Jiménez-Lamana, J., 2013. Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Powerful Tool for Nanoanalysis. *Analytical Chemistry*,

- 86:2270—2278.
- Liu, F. K., 2012. Using Size-Exclusion Chromatography to Monitor the Stabilization of Au Nanoparticles in the Presence of Salt and Organic Solvent. *Chromatographia*, 75(19—20):1099—1105.
- Madden, A. S., Hochella, M. F., 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.
- McMurtry, P. H., Shepherd, M. F., Vickery, J. S., 2004. Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment. Cambridge University Press, Cambridge, 510.
- Mehrabi, K., Nowack, B., Arroyo Rojas Dasilva, Y., et al., 2017. Improvements in Nanoparticle Tracking Analysis to Measure Particle Aggregation and Mass Distribution: A Case Study on Engineered Nanomaterial Stability in Incineration Landfill Leachates. *Environmental Science & Technology*, 51(10):5611—5621.
- Meier, C., Voegelin, A., Pradas del Real, A. E., et al., 2016. Transformation of Silver Nanoparticles in Sewage Sludge during Incineration. *Environmental Science & Technology*, 50(7):3503—3510.
- Michel, F. M., Ehm, L., Antao, S. M., et al., 2007. The Structure of Ferrihydrite, a Nanocrystalline Material. *Science*, 316:1726—1729.
- National Research Council (NRC), 2001. Basic Research Opportunities in Earth Science. National Academy Press, Washington, D.C..
- Nel, A., Xia, T., Mädler, L., et al., 2006. Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*, 311(5761):622—627.
- Nodwell, L. M., Price, N. M., 2001. Direct Use of Inorganic Colloidal Iron by Marine Mixotrophic Phytoplankton. *Limnology and Oceanography*, 46(4):765—777.
- 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.
- Nowack, B., Bucheli, T. D., 2007. Occurrence, Behavior and Effects of Nanoparticles in the Environment. *Environmental Pollution*, 150(1):5—22.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: An Emerging Discipline Evolving from Studies of Ultrafine Particles. *Environmental Health Perspectives*, 113(7):823.
- Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., et al., 2011. Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(24):9361—9369.
- Pace, H. E., Rogers, N. J., Jarolimek, C., et al., 2012. Single Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry: A Performance Evaluation and Method Comparison in the Determination of Nanoparticle Size. *Environmental Science & Technology*, 46(22):12272—12280.
- Payday, P., Larese-Casanova, P., 2015. Separation and Quantification of Quantum Dots and Dissolved Metal Cations by Size Exclusion Chromatography-ICP-MS. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(15):1450—1470.
- Philippe, A., Schaumann, G. E., 2014. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review. *Environmental Science & Technology*, 48(16):8946—8962.
- Pitkänen, L., Striegel, A. M., 2016. Size-Exclusion Chromatography of Metal Nanoparticles and Quantum Dots. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80:311—320.
- Poulton, S. W., Raiswell, R., 2002. The Low-Temperature Geochemical Cycle of Iron: From Continental Fluxes to Marine Sediment Deposition. *American Journal of Science*, 302(9):774—805.
- Poulton, S. W., Raiswell, R., 2005. Chemical and Physical Characteristics of Iron Oxides in Riverine and Glacial Meltwater Sediments. *Chemical Geology*, 218(3):203—221.
- Pradas del Real, A. E., Castillo-Michel, H., Kaegi, R., et al., 2016. Fate of Ag-NPs in Sewage Sludge after Application on Agricultural Soils. *Environmental Science & Technology*, 50(4):1759—1768.
- Prospero, J. M., Lamb, P. J., 2003. African Droughts and Dust Transport to the Caribbean: Climate Change Implications. *Science*, 302(5647):1024—1027.
- Ramanathan, V., Carmichael, G., 2008. Global and Regional Climate Changes Due to Black Carbon. *Nature Geoscience*, 1(4):221—227.
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G. B., et al., 2008. Flood or Drought: How do Aerosols Affect Precipitation? *Science*, 321(5894):1309—1313.
- Sanchís, J., Bosch-Orea, C., Farré, M., et al., 2015. Nanoparticle Tracking Analysis Characterization and Parts-Per-quadrillion Determination of Fullerenes in River Samples from Barcelona Catchment Area. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(15):4261—4275.
- Schindler, M., Hochella, M. F., 2015. Soil Memory in Mineral Surface Coatings: Environmental Processes Recorded at the Nanoscale. *Geology*, 43(5):415—418.
- Schindler, M., Hochella, M. F., 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.
- Schwertfeger, D. M., Velicogna, J. R., Jesmer, A. H., et al., 2017. Extracting Metallic Nanoparticles from Soils for Quantitative Analysis: Method Development Using Engineered Silver Nanoparticles and SP-ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 89(4):2505—2513.
- Sekine, R., Brunetti, G., Donner, E., et al., 2014. Speciation and Lability of Ag<sup>+</sup>, AgCl<sup>-</sup>, and Ag<sub>2</sub>S-Nanoparticles in Soil Determined by X-Ray Absorption Spectroscopy and Diffusive Gradients in Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 49(2):897—905.
- Smith, K. L., Robison, B. H., Helly, J. J., et al., 2007. Free-Drifting Icebergs: Hot Spots of Chemical and Biological Enrichment in the Weddell Sea. *Science*, 317(5837):478—482.
- Soden, B. J., Wetherald, R. T., Stenchikov, G. L., et al., 2002. Global Cooling after the Eruption of Mount Pinatubo: A Test of Climate Feedback by Water Vapor. *Science*, 296(5568):727—730.
- Stankus, D. P., Lohse, S. E., Hutchison, J. E., et al., 2010. Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environmental Science & Technology*, 45(8):3238—3244.
- Tinsley, B. A., Zhou, L., 2006. Initial Results of a Global Circuit Model with Variable Stratospheric and Tropospheric Aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D16):3505—3515.
- Tinsley, B. A., Zhou, L., 2015. Parameterization of Aerosol Scavenging Due to Atmospheric Ionization. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120 (16):8389—8410.
- Tou, F., Yang, Y., Feng, J., et al., 2017. Environmental Risk Implications of Metals in Sludges from Waste Water Treatment Plants: The Discovery of Vast Stores of Metal-Containing Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 51(9):4831—4840.
- Villalobos, M., Bargar, J., Sposito, G., 2005. Mechanisms of Pb (II) Sorption on a Biogenic Manganese Oxide. *Environmental Science & Technology*, 39(2):569—576.
- Wan, Q., Qin, Z. H., Ju, Y. W., et al., 2016. Nanogeochimistry: Origin, Recent Advances and Future Directions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1):21—27 (in Chinese with English abstract).
- Wang, P., Menzies, N. W., Dennis, P. G., et al., 2016. Silver Nanoparticles Entering Soils via the Wastewater-Sludge-Soil Pathway Pose Low Risk to Plants but Elevated Cl Concentrations Increase Ag Bioavailability. *Environmental Science & Technology*, 50(15):8274—8281.
- Wang, X. Q., Zhang, B. M., Yao, W. S., et al., 2014. Geochemical Exploration: From Nanoscale to Global-Scale Patterns. *Earth Science Frontiers*, 21(1):65—74 (in Chinese with English abstract).
- 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).
- Wang, Z. Y., Zhao, J., Li, N., et al., 2010. Review of Ecotoxicity and Mechanism of Engineered Nanoparticles to Aquatic Organisms. *Environmental Science*, 31 (6):1409—1418 (in Chinese with English abstract).
- Wells, M. L., Goldberg, E. D., 1991. Occurrence of Small Colloids in Sea Water. *Nature*, 353(6342):342—344.
- Wells, M. L., Goldberg, E. D., 1994. The Distribution of Colloids in the North Atlantic and Southern Oceans. *Limnology and Oceanography*, 39(2):286—302.
- Wiesner, M. R., Plata, D. L., 2012. Environmental, Health and Safety Issues: Incinerator Filters Nanoparticles. *Nature Nanotechnology*, 7:487—488.
- Wigginton, N. S., Haus, K. L., Hochella, M. F., 2007. Aquatic Environmental Nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring*, 9(12):1306—1316.
- Wilson, B., Dewers, T., Reches, Z., et al., 2005. Particle Size and Energetics of Gouge from Earthquake Rupture Zones. *Nature*, 434(7034):749—752.
- Wise, M. E., Semeniuk, T. A., Bruintjes, R., et al., 2007. Hygroscopic Behavior of NaCl-Bearing Natural Aerosol Particles Using Environmental Transmission Electron Microscopy. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112:D10224.
- Xie, Y., Zhou, L. X., 2012. Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Arsenite in Acid Mining Drainage by Biogenic Secondary Iron Minerals. *Acta Pedologica Sinica*, 49(3):481—490 (in Chinese with English abstract).
- Xu, J., Murayama, M., Roco, C. M., et al., 2016. Highly-Defective Nanocrystals of ZnS Formed via Dissimilatory Bacterial Sulfate Reduction: A Comparative Study with Their Abiogenic Analogues. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 180:1—14.
- Yang, Y., Chen, B., Hower, J., et al., 2017. Discovery and Ramifications of Incidental Magnéli Phase Generation and Release from Industrial Coal-Burning. *Nature Communications*, 8 (1): 194. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00276-2>
- Yang, Y., Colman, B. P., Bernhardt, E. S., et al., 2015. Importance of a Nanoscience Approach in the Understanding

- of Major Aqueous Contamination Scenarios: Case Study from a Recent Coal Ash Spill. *Environmental Science & Technology*, 49(6):3375—3382.
- Yang, Y., Vance, M., Tou, F., et al., 2016. Nanoparticles in Road Dust from Impervious Urban Surfaces: Distribution, Identification, and Environmental Implications. *Environmental Science: Nano*, 3(3):534—544.
- Yang, Y., Wang, Y., Westerhoff, P., et al., 2014. Metal and Nanoparticle Occurrence in Biosolid-Amended Soils. *Science of the Total Environment*, 485:441—449.
- Yu, F., Turco, R.P., 1997. The Role of Ions in the Formation and Evolution of Particles in Aircraft Plumes. *Geophysical Research Letters*, 24(15):1927—1930.
- Yu, F., Turco, R.P., 2001. From Molecular Clusters to Nanoparticles: Role of Ambient Ionization in Tropospheric Aerosol Formation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D5):4797—4814.
- Yuan, R.M., Zhang, B.L., Xu, X.W., et al., 2014. Features and Genesis of Micro-Nanometer-Sized Grains on Shear Slip Surface of the 2008 Wenchuan Earthquake. *Science China Earth Sciences*, 44(8):1821—1832(in Chinese).
- Zhou, D., Abdel-Fattah, A. I., Keller, A. A., 2012. Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments. *Environmental Science & Technology*, 46(14):7520—7526.
- Zhou, L., Tinsley, B. A., Plemmons, A., 2009. Scavenging in Weakly Electrified Saturated and Subsaturated Clouds, Treating Aerosol Particles and Droplets as Conducting Spheres. *Journal of Geophysical Research*, 114(D18):4939—4952.
- Zhou, X.X., Liu, J.F., Jiang, G.B., 2017. Elemental Mass Size Distribution for Characterization, Quantification and Identification of Trace Nanoparticles in Serum and Environmental Waters. *Environmental Science & Technology*, 51(7):3892—3901.
- ### 附中文参考文献
- 蒋国翔,沈珍瑶,牛军峰,等,2011.环境中典型人工纳米颗粒物毒性效应.化学进展,23(8): 1769—1781.
- 琚宜文,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.
- 万泉,覃宗华,琚宜文,等,2016.纳米地球化学刍析:起源、研究进展和发展方向.矿物岩石地球化学通报,35(1): 21—27.
- 王学求,张必敏,姚文生,等,2014.地球化学探测:从纳米到全球.地学前缘,21(1): 65—74.
- 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.
- 王震宇,赵建,李娜,等,2010.人工纳米颗粒对水生生物的毒性效应及其机制研究进展.环境科学, 31 (6): 1409—1418.
- 谢越,周立祥,2012.生物成因次生铁矿物对酸性矿山废水中三价砷的吸附.土壤学报,49(3): 481—490.
- 袁仁茂,张秉良,徐锡伟,等,2014.汶川地震剪切滑动面微纳米级颗粒的特征、形成机制及地震意义.中国科学:地球科学,44(8): 1821—1832.