

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

文石 (110) 晶面在丁二酸中的界面溶解机制

唐红梅¹, 鲜海洋^{2*}, 朱建喜², 何宏平²

1. 江西省科学院能源研究所, 南昌 330096;

2. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物与成矿重点实验室, 广州 510640

文石型碳酸钙广泛分布于全球表层海洋浮游生物体内及浅海沉积物中, 其含量随海水深度加深而逐渐减少, 这主要归因于大量文石在水柱中发生溶解。文石的溶解不仅对海洋酸化及全球碳循环具有重要的指示意义, 还为我们理解文石型碳酸钙的生物矿化过程提供了重要的启示意义。然而, 前人大多以方解石型碳酸钙代表多种碳酸钙甚至是碳酸盐岩的生长溶解行为, 但不同类型的碳酸钙晶体具有不同的表面结构, 从而可能表现出不同的表面反应性, 因此仅以方解石的晶面反应行为来代表所有类型碳酸钙的表面反应性势必会掩盖我们对众多地质过程及生物系统的认知。在生物系统中, 文石型碳酸钙的生物矿化过程常伴随酸性有机分子, 而这些

酸性有机分子大多具有共同的特征, 即含有酸性官能团羧基。故为探明具有羧基的生物有机分子对文石型碳酸钙生物矿化过程的影响, 我们选取了文石(110)生长面为研究对象, 利用液相原子力显微镜研究了它们在不同浓度的丁二酸(SUC)中的溶解行为。研究表明: (1) 文石(110)面的溶解形貌和速率受 SUC 特定位点作用调控; (2) [111] 和 [111] 台阶的形成受动力学控制; (3) 文石(110)面的溶解速率与 SUC 浓度成正相关, 这归因于 SUC 中的羧基与矿物表面 $\equiv\text{Ca}^+$ 的络合作用。这些研究结果揭示出 SUC 中的羧基与文石(110)生长面之间的界面作用关系, 为我们认识文石型碳酸钙的生物矿化提供了新视角。

基金项目: 矿物学 (41825003)

第一作者简介: 唐红梅 (1992-), 助理研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: tanghongmei2018@163.com

*通信作者简介: 鲜海洋 (1991-), 助理研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

阴离子粘土矿物“卡房”结构对负载 Pt 催化剂性能的影响

向乾坤¹, 谢襄漓², 王林江¹

1. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004

近年来, 清洁高效能源越来越受到人们的关注。直接乙醇燃料电池 (DEFCs) 由于其高能量密度, 低毒性, 易于储存和运输安全性高而在清洁能源领域得到了迅速发展, 阳极电催化剂是构成直接乙醇燃料电池的核心之一, Pt 基催化剂仍然是最稳定、最有效的催化剂之一。但是单一的 Pt 作为催化剂不仅制造成本高, 而且在催化过程中易被乙醇氧化产生的中间产物毒化而降低活性。选择合适的催化剂载体并采用合金化方法可以有效地改善上述现象。本文采用电化学沉积法合成了镍铁基阴离子粘土矿物 (LDHs) 负载 Pt 基纳米催化剂, 研究了其对乙醇电催化氧化性能的影响。

(1) 采用电化学沉积法在镍泡沫 (NF) 基底上制备 NiFe-LDH、NiCo-LDH 和 NiCoFe-LDH, 获得了在镍泡沫上垂直生长并形成“卡房”结构的 LDHs。电沉积溶液中离子的摩尔浓度比和电沉积时间对电化学沉积在 NF 上 LDHs 的厚度和形貌有着重要的影响。

(2) 以制备的 LDHs/NF 为载体, 采用电沉积法制备负载于 LDHs/NF 上的 Pt 纳米颗粒催化剂。结果表明, 具有“卡房”结构的 LDHs 纳米片增强了 Pt

纳米粒子的分散。在电化学性能测试中, LDHs 作为载体可以显著提高催化剂的催化活性。制备的 Pt NPs/NiFe-LDH/NF 催化剂在碱性环境下对乙醇表现出较高的催化活性, 峰值电流密度达到 $171.31 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, Pt NPs/NiCo-LDH/NF 和 Pt NPs/NiCoFe-LDH/NF 催化剂的抗中毒能力较好。

(3) 通过电化学沉积将 Sn 元素与 Pt 合金化, 然后负载于“卡房”结构的 NiFe-LDH/NF 上以提高催化剂的催化活性。具有“卡房”结构的 NiFe-LDH/NF 载体改善了 Pt_3Sn 纳米颗粒的分散性。同时, NiFe-LDH 与 Pt_3Sn 纳米颗粒形成了协同作用, 从而提高了 Pt_3Sn 纳米颗粒催化剂的稳定性和利用率。而且, Sn 元素的引入改善了 Pt 的电子结构并增强了催化剂的抗中毒能力。形貌和结构表征表明, NiFe-LDH/NF 与 Pt_3Sn 之间存在强电子相互作用, 这种强相互作用有利于 OH 自由基的吸收和 CO 中间体的氧化, 从而有助于提高 Pt_3Sn 催化剂的催化活性。制备的 Pt_3Sn NPs/NiFe-LDH/NF 催化剂在碱性条件下对乙醇的催化作用表现出优异的催化活性, 峰值电流密度达到了 $397.06 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42062003)

第一作者简介: 向乾坤 (1993-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物材料. E-mail: 791969685@qq.com

*通信作者简介: 王林江, 教授, 研究方向: 矿物材料. E-mail: wlinjiang@163.com

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

多因素控制碳酸盐矿物 (MCO_3 , $M=Mg, Ca, Mn, Fe$) 的中红外发射光谱特征

朱莹, 黎晏彰, 丁竝瑞, 李艳, 王长秋, 鲁安怀*

北京大学 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

碳酸盐矿物在决定地球大气、地质历史和水文方面一直发挥着重要作用, 受到各领域研究者的广泛关注。在本次研究中, 采用 X 射线衍射光谱 (XRD)、X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线能谱分析 (EDS)、差热分析 (DTA) 和红外光谱分析 (IR) (吸收和发射光谱), 重点研究了四种地球上最为常见的碳酸盐矿物 (方解石、菱镁矿、菱铁矿、菱锰矿) 的红外光谱特征和红外辐射特性。中红外吸收和热发射光谱研究系统地说明了金属阳离子 (Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+}) 对四种碳酸盐矿物内部结构中吸收带位置迁移和红外辐射性能的显著影响。结果显示, 随着阳离子半径、键长和晶胞体积的减少, 碳酸盐内部阴离子 (CO_3^{2-}) 在中红外范围内的三个特定振动模式 (面外弯曲振动 (ν_2)、反对称伸缩振动 (ν_3) 和面内弯曲振动 (ν_4)) 均发生不同程度的红移。在 50~155°C, 基于黑体辐射定律以及在 400~2000 cm^{-1} 范围内各矿物的辐射能

量谱, 方解石、菱锰矿、菱铁矿和菱镁矿的平均发射率分别计算为 0.954、0.934、0.907 和 0.884。基于此, 在本研究的温度和波长范围内提出了碳酸盐矿物的平均发射率和热辐射性能会受到多个因素的影响。较高的发射率与较长的键长 (M-O 和 C-O 的线性相关系数 (R^2) 分别为 0.751 和 0.721) 以及较大的阳离子半径 ($R^2=0.872$) 成正比, 导致化学键振动频率降低, 振动范围变窄, 吸收的能量相应减少。此外, 研究还发现四种矿物的热容与它们在对温度范围内的红外辐射能呈现正相关关系。因此, 矿物的红外辐射性能主要受到其内部晶体结构复杂的、多因素的相互作用的影响, 导致 CO_3^{2-} 的基本振动频率发生改变, 从而影响红外辐射能。本次研究可以为晶体结构对各种矿物的红外辐射性能和光谱特征的影响提供相关理论参考, 有利于根据红外光谱特征对不同的矿物进行区分。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (91851208、41820104003)

第一作者简介: 朱莹, 1994-, 博士研究生, 环境矿物学专业, E-mail: yingzhu@pku.edu.cn.

*通信作者简介: 鲁安怀, 1962-, 教授, 环境矿物学专业, E-mail: ahl@pku.edu.cn.

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

埃洛石和纤蛇纹石特殊的结构金属活化及磷吸附性能增效机制

魏燕富^{1*}, 袁鹏², 杜培鑫³, 吴宏海¹

1. 华南师范大学环境学院, 广州, 510006;

2. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州, 510640;

3. 澳门科技大学月球与行星科学国家重点实验室, 澳门, 999078

埃洛石和纤蛇纹石均为 1:1 型粘土矿物。二者具有独特的管状纳米结构和高的表面反应活性, 并具有价格低廉、储量丰富和环境友好等特点, 在环保、能源、化工等领域拥有广阔的应用前景。埃洛石结构单元层由一层铝氧八面体片和一层硅氧四面体片通过顶角氧连接构成, 纤蛇纹石结构单元层由氢氧化镁八面体片和硅氧四面体片构成。然而, 在实际开发利用中, 二者的特殊纳米结构及表面反应性并未得到充分利用。特别是对于粘土矿物和金属氧化物或氢氧化物构建的复合除磷吸附剂, 其中粘土矿物大多充当载体, 并未提供有效的吸附位点参与吸附过程。

近期, 我们对埃洛石、纤蛇纹石与碳酸氧镧(LO)前驱体进行了低温(450°C)共煅烧活化。基于聚焦离子束(FIB)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和 X 射线能量色散光谱(EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)

和 X 射线近边吸收结构谱(XANES)等技术, 我们发现: 埃洛石、纤蛇纹石在共煅烧后被活化, 分别形成了无定形氧化铝、氧化镁等纳米颗粒。由于这些纳米颗粒均参与了磷的吸附, 复合物的吸附性能得到显著提高。以蛇纹石为例, 镧负载蛇纹石对磷酸根离子的吸附量达 135.2 mgP/g, 其中氧化镁与 LO 对磷吸附的贡献分别占 28.3mol%和 71.7mol%。此外, 我们将纤蛇纹石基除磷吸附剂进行碱活化再生, 发现在一定浓度碱液作用下, 纤蛇纹石中的部分镁发生溶出, 生成具有磷吸附特性的氢氧化镁纳米颗粒。在再生过程中, 吸附剂除磷性能逐渐增强, 第八次再生后的除磷效果是初始吸附剂的 1.3 倍。本研究的发现——埃洛石、纤蛇纹石在热/碱活化后形成的氧化铝、氧化镁、氢氧化镁等有望用于多种吸附反应——为矿物精加工技术的研发提供了一种新思路。

基金项目: 国家自然科学基金项目(42077291, 41472045 和 41603118)

通信作者简介: 魏燕富(1985-), 讲师, 研究方向: 环境矿物表界面作用及其资源利用. E-mail: yanfuwei@m.scnu.edu.cn.

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

Fenton Catalytic Activity of Transition Metal-doped in Ferrihydrite: Insight from the Rate, Products, and Pathway in H_2O_2 Activation

Qingru Xie^{1,2}, Runliang Zhu^{1*}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (CAS), Guangzhou 510640;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049

Transition metal-doped ferrihydrite (Fh) is common in nature and drawing increasing interest. The substitution of different transition metals may have diverse effects on the composition, microstructure, and electronic structure of Fh, and thus impact its heterogeneous Fenton reactivity. This project selects Cu(II), Mn(II), and Co(II) as representatives to clarify the relationship of microstructure-surface reactivity of doped Fh and the mechanism of activating hydrogen peroxide (H_2O_2). Interestingly, the possible ways and final products of H_2O_2 decomposition induced by different metals-doped Fh were proved to be different via batch experiments, such as the decomposition rate of H_2O_2 , the amount of hydroxyl radicals (HO^\bullet) and O_2 , the concentrations of solid Fe(II), and the catalytic performance. These results indicate the presence of Cu(II) in Fh facilitates activating H_2O_2 to produce HO^\bullet , because of the accelerated Fe(III)/Fe(II) redox cycle, while Co(II)

or Mn(II)-doped Fh promotes the unprofitable decomposition of H_2O_2 to O_2 . The XPS and EPR spectra identify the amount of oxygen vacancies (OVs) in different metal-doped Fh falls in the order: 5%Mn-Fh > 5%Co-Fh > 5%Cu-Fh > Fh. The O_2 production under reactive oxygen species scavenger shows a positive correlation between the O_2 generation and OVs amount, suggesting the differences in microstructure caused by doping different metals play a critical role in H_2O_2 decomposition. Furthermore, the changes in band structure are various after doping different metals, according to the density functional theory calculation, and the critical role of Cu(II) in Fh in promoting charge transfer has been explored. This study aims to clarify the effect of doping metals on the activation of H_2O_2 by Fh, providing a new insight for the application of transition metal-doped iron (hydr)oxides in the field of the heterogeneous Fenton process.

基金项目: 132744KYSB20200001_o (国家自然科学基金和中科院-澳大利亚昆士兰基金)

第一作者简介: 谢清如 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 矿物表-界面物理化学. E-mail: xieqingru@gig.ac.cn

*通信作者简介: zhurl@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

层状黏土矿物在聚合物电解质中的应用研究

刘昊¹, 王晓飞², 范朋², 吕国诚², 廖立兵^{2*}

1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京, 100083;
2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京, 100083

固态电池因安全性好、理论能量密度高、不泄露、无记忆效应等优点, 被人们寄予厚望以彻底缓解能量密度焦虑, 并成为当下电池领域的研究热点, 而固态电解质则是固态电池的核心。聚合物电解质是一类重要的固态电解质, 然而基于聚环氧乙烷(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)等聚合物的电解质其室温离子电导率普遍只有 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 无法满足固态电池实际应用需求。

蒙脱石、蛭石等层状黏土矿物基本晶胞单元由硅氧四面体层(T)和铝氧八面体层(O)呈“TO”或“TOT”型堆垛构成。因类质同象置换作用, 蒙脱石、蛭石等层状黏土矿物结构层荷负电, 层间充斥大量电荷补偿性可交换碱金属阳离子。这些交换性阳离子可在一定条件下被锂交换而使层状黏土矿物富锂。在酸性条件下, 该类矿物被锂化后其边缘断键处携带大量正电荷, 因此有望用作聚合物电解质中阴离子的捕获剂, 从而设计出以聚合物材料为主体的单离子导体,

以提升锂离子迁移数, 增强电池倍率和循环稳定性。同时, 改性后的黏土矿物作为填料与聚合物电解质复合, 可减低聚合物主体的结晶度, 增加非晶区域, 从而增强锂离子的迁移效率。而且, 引入黏土矿物也可增强 PEO 等聚合物电解质的机械强度。鉴于此, 本研究探讨了层状黏土矿物对聚合物电解质的物理/化学特性的影响。结果表明, 对于 PEO/双三氟甲基磺酰亚胺锂/乙腈体系, 当调控 EO:Li 摩尔比为 16:1, 锂化蒙脱石添加量为 10 wt% 时, 可通过简单的刮涂工艺制备出室温下离子电导率高达 $1.47 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 的复合聚合物电解质(CPE)。而且, 添加层状矿物后聚合物电解质的热稳定性、机械强度均有较为显著的提升。组成 Li/CPE/LiFePO₄ 全固态电池, 当放电倍率为 0.05 C、0.1 C 和 0.3 C 时, 室温放电容量分别达到 144 mAh/g、130 mAh/g 和 107 mAh/g, 表现出良好的电化学性能。以上结果表明层状黏土矿物在聚合物固态电解质中具有良好的应用潜力。

基金项目: 国家自然科学基金(21875223, 41831288)

第一作者简介: 刘昊(1982-), 副教授, 研究方向: 能源矿物材料, E-mail: liuhao1398@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 廖立兵, 教授, 博士生导师。研究方向: 矿物材料, E-mail: clayl@cugb.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

天然电气石对碳酸钙结晶过程及晶体形貌的影响

陈禹衡^{1,2}, 董发勤^{1,2*}, 张伟³, 周琳^{1,2}

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;

3. 西南科技大学分析测试中心, 四川 绵阳 621010

工业水循环系统常用于石油生产、海水淡化和金属冶炼等领域, 水循环系统中含有大量的钙离子, 容易在设备或管道中结垢, 甚至会堵塞管道, 影响设备正常运行(龚伟等, 2020)。在水循环系统中投加具有官能团的阻垢剂能够有效抑制水垢, 但阻垢剂中含如羧酸、膦酸、磺酸盐等, 会造成环境污染, 危害人类健康(Zhou 等, 2011)。随着环境问题日益严峻, 开发新型绿色环保阻垢剂已成为工业循环水处理领域的研究重点。

电气石是一种天然的硅酸盐矿物, 具有自发极化效应, 晶体表面存在静电场, 在水处理领域中具有广阔的应用前景(冀志江, 2003)。根据工业循环水处理领域的研究现状, 结合天然电气石能够自发极化产生表面静电场, 具有无污染、环境负荷小、使用范围广泛等优点。本文提出将电气石作为一种新型绿色环保阻垢材料, 对电气石的阻垢性能进行

研究。本研究利用碳酸钙沉积法考察电气石颗粒在不同浓度、粒径下的阻垢性能, 通过 X 射线衍射光谱(XRD)和扫描电镜(SEM)分析在投加不同粒径电气石颗粒后产生的碳酸钙钙垢的结构和微观形貌, 探讨电气石颗粒对碳酸钙水溶液结晶性能的影响。实验结果表明, 电气石颗粒具有一定的表面阻垢效果, 其自发极化效应会降低碳酸钙在水溶液中的溶解度, 促使溶液中碳酸钙形成并黏附在电气石颗粒表面, 从而抑制碳酸钙钙垢黏附在换热固体表面, 且电气石颗粒粒径越小, 抑制效果越明显。XRD 和 SEM 分析表明, 电气石颗粒能够影响碳酸钙晶体的成核过程, 改变碳酸钙的晶体形貌, 形成附着性较差的文石型碳酸钙, 从而达到阻垢效果。该研究结果不仅有助于开发新型绿色环保阻垢剂, 还能为开拓电气石在水处理领域的环境功能属性提供理论基础。

基金项目: 国家自然科学基金项目(51974261)

作者简介: 陈禹衡(1997-), 硕士研究生, 研究方向: 环境污染治理及非金属矿物应用研究. E-mail: 1445581190@qq.com

通讯作者简介: 董发勤(1963-), E-mail: fqdong@swust.edu.cn.

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

有机蒙脱石制备硅/碳化硅纳米复合材料及其储锂性能

杜静, 陈情泽, 朱润良*

中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

硅材料具有优异的储锂性能 (理论比容量 3572 mAh g^{-1}), 是目前商业化锂电池负极材料石墨的 10 倍, 被认为是最具有前景的锂电负极材料。但是, 充放电过程中硅负极会产生严重的体积膨胀, 导致电接触性差, 容量快速衰减, 阻碍了其实际应用。为了解决这些问题, 当前常用的两种策略: (1) 减小硅尺寸, 如制备各种纳米结构; (2) 材料复合, 如与碳、碳化物等复合增强抗形变能力。但上述方法中仍存在如下问题: 纳米硅的制备成本高、复合材料的均匀性难以控制、复合过程复杂等, 因此寻找一种低成本制备高性能的硅基纳米负极材料的方法十分必要。黏土矿物具有富含硅元素 (如蒙脱石含 Si 量约为 30 wt.%)、微纳米结构、组分易调控、价格低廉等特点, 是制备硅基纳米复合材料的天然理想原料。因此, 如何利用黏土矿物制备电化学性能优异的锂电池负极材料兼具重要的经济和社会价值。

本研究以有机蒙脱石作为前驱体, 采用低温镁热还原方法, 制备了硅/碳化硅纳米复合材料。首先将有机蒙脱石高温碳化, 使碳固定于蒙脱石纳米层间域中, 实现黏土矿物与碳在原子尺度的混合。在随后的

低温镁热还原过程中, 金属镁粉将硅氧化物还原为硅晶粒, 硅晶粒以蒙脱石中的硅氧四面体片为模板形成硅纳米片; 与此同时, 层间域中的碳与硅氧化物反应形成碳化硅颗粒, 碳化硅颗粒均匀镶嵌于纳米硅片, 原位形成硅/碳化硅纳米复合材料。通过调节有机蒙脱石中的碳含量, 可制备不同比例的硅/碳化硅复合材料。纳米片结构能够增加电解质/电极界面接触面积和缩短离子扩散距离, 从而提升锂离子扩散速率。碳化硅硬度高, 将其与硅复合可提升硅/碳化硅负极抗形变的能力, 能有效抑制锂化过程中裂纹的生成和扩展, 提升电极稳定性。对硅/碳化硅复合材料进行储锂性能表征, 在 1 A g^{-1} 的电流密度下循环 200 圈, Si/SiC (SiC 11 wt.%) 保持了 1103 mAh g^{-1} 的高比容量, 接近商业石墨比容量的三倍 (372 mAh g^{-1}); Si/SiC 的稳定性相对于纯 Si 明显提升, Si/SiC 和 Si 每圈的容量衰减速率分别为 4.0 和 7.4 mAh g^{-1} , 表明碳化硅颗粒的嵌入使硅基负极材料电化学稳定性增强。综上所述, 本研究利用有机黏土矿物制备了高比容量和稳定性的硅/碳化硅锂电负极材料。该方法简单、高效、成本低、易规模化, 具有广阔的应用前景。

基金项目: 广东省科研事业单位重点研发计划项目 (2020B0101370003); 中国科学院创新交叉团队项目 (E0290503); 中国科学院青年创新促进会项目 (2020347)

第一作者简介: 杜静 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 黏土矿物资源高效利用. E-mail: dujing@gig.ac.cn

*通信作者简介: 朱润良 (1979-), 研究员. E-mail: zhurl@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

广东仁居风化壳离子吸附型稀土矿床母岩种类研究

罗莲英^{1,2,3}, 何宏平^{1,2*}, 谭伟^{1,2}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

稀土 (REEs) 作为“工业维生素”, 具有无法取代的优异磁、光、电性能, 可极大地改善产品性能和提高生产效率, 因此被广泛应用于新能源技术、新材料、航天航空、国防军工等领域。我国优势矿床资源——华南离子吸附型稀土矿床具有中重稀土含量高、配分全、放射性活性低且易开采等特征, 为全球提供了 90% 以上的重稀土 (Kynicky et al., 2012)。

离子吸附型稀土矿主要赋存在花岗岩、火山岩以及浅变质岩上部的风化壳中 (Cheng et al., 2017)。易风化 (含) 稀土矿物分解, 释放出的稀土元素随地表弱酸性淋滤流体向下迁移; 在风化壳下部, 稀土元素主要被高岭石等次生矿物吸附或以共沉淀等形式所固定, 从而富集成矿。在整个成矿过程中, 母岩提供了成矿物质的来源, 母岩的类型、矿物成分和粒径、矿物的抗风化能力以及岩体中发育的微裂隙影响着矿床的演化, 因此, 母岩是决定成矿的关键。一般认

为形成当前风化壳的母岩就是下伏基岩, 然而, 目前尚缺乏基岩的岩性变化和空间分布特征对稀土矿床特征影响的系统研究。

本研究以江西-广东交界的仁居稀土矿区典型的两个风化剖面为对象, 利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线荧光光谱分析 (XRF)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 和激光剥蚀电感耦合等离子质谱仪 (LA-ICP-MS) 等仪器进行了系统的矿物学和地球化学研究。结果表明, 在风化剖面中, 造岩矿物 (如钾长石)、主量元素 (如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3) 和微量元素 (如 Ti、Th) 含量的变化并不总是呈现渐变式的线性变化, 与一般岩石化学风化趋势不一致, 暗示含矿风化壳可能由多种母岩演化形成。另外, 剖面中副矿物年龄数据结果表明, 风化壳不同层位的母岩年龄差异较大, 呈现出至少两种母岩的特征。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究重大项目资助 (2019B030302013); 中国科学院地质地球所重点部署项目资助 (IGGCAS-201901)

第一作者简介: 罗莲英 (1998-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: luolianying@gig.ac.cn

*通信作者简介: 何宏平, E-mail: hehp@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290257

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

有机蒙脱石制备多孔疏水性碳/硅氧化物复合物

何诗雅, 朱润良, 陈情泽*

中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广州, 510640;
中国科学院大学, 北京, 100049

黏土矿物是我国重要的非金属矿产资源, 其分布广泛、储量丰富, 在经济建设中起着举足轻重的作用。但目前我国黏土矿物的深度开发不足, 资源利用水平低, 存在“高进低出”等问题, 如何合理、高效地实现黏土矿物的高值化利用, 是目前亟待解决的一个重大科学问题。而随着黏土矿物在纳米材料应用领域的深入研究与广泛应用, 以黏土矿物为前驱体制备多孔纳米材料的研究已广受关注。传统酸碱处理所制备的硅基多孔材料具有良好稳定性、较大的比表面积以及孔径易于调控等优点, 但由于存在较强的极性基团, 整体表现出强的亲水疏油性, 这使得其对弱极性和非极性有机物的吸附性能较差。因此, 以黏土矿物为前驱体制备兼具大比表面

积和疏水性能的硅基多孔材料, 在科学研究和经济价值上都具有重要意义。

本研究以吸附染料后的有机蒙脱石为前驱体碳化后得到碳/蒙脱石复合物, 并通过高能球磨和酸处理成功制备了兼具多孔结构和疏水性能的碳/硅氧化物复合材料。制备过程中, 首先高温碳化能将蒙脱石层间的染料原位转化为碳片层, 然后通过高能球磨法将紧密堆叠在一起的蒙脱石片层和碳片层分开, 最后采用稀酸刻蚀蒙脱石的铝氧八面体, 得到具有多孔结构的无定型二氧化硅和疏水性能的碳片层复合物。所得复合材料具有大比表面积 ($348.2 \text{ m}^2/\text{g}$) 和孔隙结构, 呈现出碳片层包裹纳米二氧化硅颗粒的板层状形貌, 有望应用于疏水性有机污染物的治理。

基金项目: 广东省科研事业单位重点研发计划项目 (2020B0101370003); 中国科学院创新交叉团队项目 (E0290503); 中国科学院青年创新促进会项目 (2020347)

第一作者简介: 何诗雅 (1995-), 博士研究生, 研究方向: 黏土矿物资源高效利用. E-mail: heshiya@gig.ac.cn

*通信作者简介: 陈情泽 (1991-), 副研究员. E-mail: chenqingze@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

针铁矿中的锰替代及其对光催化性能的影响

刘鑫¹, 刘欢¹, 宗美荣¹, 陈锰², 何宏平², 陆现彩^{1,3*}

1. 南京大学地球科学与工程学院内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023;

2. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

3. 南京大学地球科学与工程学院表生地球化学教育部重点实验室, 南京 210023

针铁矿和改性针铁矿具有很强的离子吸附能力, 在广泛的氧化还原条件下还具有光催化能力, 并且由于其无毒且自然界普遍存在的特性, 常被用于各种污染物的光降解研究和环境恢复。针铁矿的晶格中可以容纳多种金属元素形成固溶体, 但是这些固溶体的光催化性能还缺乏充分地研究。本研究首先通过第一性原理计算模拟, 计算了锰代针铁矿固溶体的热力学性质和部分组分的热力学稳定构型。研究发现锰离子趋向于在平行于(001)面的面网富集。进一步的相图计算表明针铁矿中能够稳定存在的锰替代上限约为 3 mol%, 高于此含量的锰替代可能处于热力学亚稳态或者形成了局部的锰富集(团簇或纳米层)。结合理论计算和实验, 详细研究了锰替代对针铁矿的光催

化能力的影响。研究表明, 低含量的锰可以显著降低针铁矿的带隙, 但是超过 3~4 mol%的锰替代对进一步降低带隙的作用有限。这种带隙的降低会使得针铁矿的光响应波长产生红移, 将针铁矿的光响应区间由紫外-可见光区间扩大至近红外区间, 预示针铁矿的光催化能力可能会增强。系统的亚甲基蓝的光催化实验证实了这种光催化能力的改善。由于针铁矿在表生条件下广泛存在, 并且这种杂质带来的矿物性质的改变可能在多种矿物中普遍存在, 同时光响应波长范围的扩大使得一些特殊环境下(可见光被减弱或阻挡)也能发生光催化反应, 因此掺杂矿物的光催化能力在地球甚至类地行星的表层元素循环过程中可能起到了不可忽视的作用。

基金项目: 国家自然科学基金(41902032, 41425009, 41802036), 博士后科学基金(2018M642208), 中科院矿物学与成矿学重点实验室合作基金(KLMM20180102)

第一作者简介: 刘鑫(1988-), 博士后, 研究方向: 计算矿物学. E-mail: xinliu.nju@gmail.com.

*通信作者简介: 陆现彩(1972-), 教授, 研究方向: 矿物学. E-mail: xcljun@nju.edu.cn.

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

Hydrothermal Fabrication of Rectorite Based Biocomposite Modified By Chitosan Derived Carbon Nanoparticles as Efficient Mycotoxins Adsorbents

徐洁^{1,2,3}, 王高峰^{1,2}, 孙志明^{3*}, 郑水林³

1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院广州地球化学研究所深地科学卓越研究中心, 广州 510640;
3. 中国矿业大学(北京), 北京 100083

Mycotoxin contaminations have been a worldwide long-standing issue, which poses tremendous threats to human health and food security. However, the detoxification of various mycotoxins, especially apolar species, is still a big challenge at present. In this study, carbon nanoparticles derived from biopolymer chitosan (Cts) and rectorite supported Cts carbon nanocomposite (Cts@Rec) were fabricated via hydrothermal treatment as efficient mycotoxin adsorbents for apolar zearalenone (ZER). Microstructural analysis revealed that Cts nanoparticles with smaller sizes uniformly distributed on the surface of rectorite, forming the Cts@Rec biocomposite. The obtained two adsorbents contained high organic carbon contents and large specific surface areas, which exhibited superior adsorption efficiency towards ZER. Kinetic study

indicated that the adsorption of ZER on Cts and Cts@Rec reached equilibrium within 120 min, and the adsorption process fitted pseudo-second-order kinetic model better. The adsorption isotherms of ZER on both adsorbents matched obviously with linear model, which implied the existence of adsorption/partition model mechanism. The adsorption capacities were found to be positively correlated to the organic carbon contents and specific surface areas, suggesting that organic matter functioned as partition medium for ZER and the enhanced specific surface areas provided sorption sites for ZER. Furthermore, no desorption happened when changed the simulated pH based on the values from gastric fluid to intestinal fluid, confirming the feasibility of resultant Cts and Cts@Rec biocomposite as mycotoxins adsorbents in vivo.

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

离子吸附型稀土的微生物绿色浸出

殷炜¹, 袁铃雄¹, 李昕阳¹, 姚奇志², 周根陶^{1*}

1. 中国科学院壳幔物质与环境重点实验室, 中国科学技术大学地球和空间科学学院, 合肥, 230026;

2. 中国科学技术大学 化学与材料科学学院, 合肥, 230026

稀土元素在国防、军工等尖端科技中表现出不可替代的作用, 已成为极其重要的战略资源。离子吸附型稀土矿床是由母岩风化后产生的游离稀土离子被风化壳中的粘土矿物吸附, 并经不断富集而形成, 主要分布于我国南方赣、粤、桂、湘、滇、闽、浙七省。尽管离子吸附型稀土矿床品位较低(总稀土氧化物约占 0.05wt%~0.2wt%), 但是提供了全球 80%以上的中、重稀土(周美夫等, 2020)。由于稀土主要以离子相形式吸附于粘土矿物之上, 因此无需通过矿物分解的方式提取稀土。现行方法为原地硫酸铵注液法, 即通过稀土离子与铵根离子的交换以及与硫酸根离子的络合来浸出稀土元素。

硫酸铵来源广、价格低、浸出率高, 但是长期使用会导致矿区水系氨氮超标, 严重威胁当地生态环境。离子吸附型稀土浸出过程会使用大量硫酸铵, 如生产 1 吨稀土氧化物需 7~10 吨硫酸铵。因此产生大量氨氮废水, 废水中的氨氮很容易通过渗漏和降雨等进入土壤、地下水和地表水中。即使经过自然环境的稀释, 水中氨氮也高达 110~160 mg/L(肖燕飞等, 2015), 远超我国地表水(2.0 mg/L)和地下水(1.5 mg/L)的标准。另外, 硫酸铵也会通过侧渗和毛细管作用使地表植被受到破坏; 尾矿中大量硫酸铵的残留会造成尾矿修复困难。由此可见, 亟待开发离子吸附型稀土的绿色浸出工艺。

利用清洁的浸出剂辅助或代替硫酸铵进行低氨或无氨浸出将从源头上解决氨氮污染问题, 是离子吸附型稀土绿色浸出工艺的发展趋势。例如: 利用多种有机酸为浸出剂, 可以提高稀土浸出率, 能够减轻甚至彻底消除氨氮污染, 但是有机酸价格高, 会显著增加成本(Wang et al., 2017)。相比之下, 生物浸矿通过浸矿微生物的直接或间接作用将矿物中金属溶出, 具有环境友好、成本低、效益高等优势, 已成功地应用于多种矿物和固体废弃物中有回收价值金属的提取。

本研究选用一株分离自赣南某稀土尾矿, 具有较强稀土耐受能力的副伯克氏菌(*Paraburkholderia fungorum*)为浸矿细菌。在满足我国稀土工业氨氮排放标准(直接排放 15 mg/L, 间接排放 50 mg/L, GB 26451—2011)以及地下水 Na⁺、Cl⁻等最高标准(分别为 100 和 50 mg/L 以下, GB/T 14848—2017)的条件下, 以葡萄糖为该菌株唯一的能源物质, 通过一步摇瓶浸出实验、两步批实验和柱浸出实验, 系统研究了不同浸出条件下, 该菌株对华南离子吸附型稀土矿的浸矿能力。实验结果显示, 该菌株不仅具有较快的浸出动力学和高的浸出百分比, 而且对中、重稀土具有一定的选择性浸出能力; 细菌代谢产生的酸性环境和有机酸与稀土的络合在浸出过程中起到了主要作用。当前结果有望为离子吸附型稀土矿的微生物绿色浸出提供新的认识。

基金项目: 国家自然科学基金(41772030); 中国科学院地质与地球物理研究所重点部署项目(IGGCAS-201901)

第一作者简介: 殷炜(1994-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学和地球微生物学, E-mail: yinwei94@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 周根陶(1964-), 教授, 研究方向: 生物矿物学、环境矿物学、纳米材料科学和同位素地球化学, E-mail: gtzhou@ustc.edu.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

典型粘土矿物的地聚反应活性之制约机制初探

郭浩喆^{1,2}, 袁鹏^{1,3*}, 张佰发¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;
2. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650;
3. 中国科学院深地科学卓越中心, 广州 510640

地聚物 (Geopolymer) 是一种性能优良的低碳胶凝材料, 因其有望替代水泥、助力建材行业碳减排而备受关注。硅酸盐粘土矿物具有资源量丰富、分布广泛、地缘性差异相对较小等特性, 是地聚物用作大宗建材的理想原料。大量研究已证实, 部分经过热处理的硅酸盐粘土矿物具备地聚反应活性, 能够在特定活化条件下历经解聚、扩散、缩聚、固化四个反应阶段形成地聚物。然而, 粘土矿物的活化条件有差异, 有些仅能在特定条件下表现出地聚反应活性, 而产生这种选择性的机制尚不明确, 这阻碍了粘土矿物基地聚物材料的研发和利用。

为探明粘土矿物对活化处理及其条件产生选择性的原因, 本研究以热处理的 1:1 型高岭石和 2:1 型蒙脱石为研究对象, 探究了两种矿物在酸、碱环境中地聚反应活性的异同。结果表明, 高岭石经酸、碱活化均产生高的地聚反应活性, 而蒙脱石仅在碱活化中表现出活性。通过分析两种矿物在酸、碱活化中的解聚化学行为, 以及解聚后残余非活性颗粒的表界面化学特性和微观形貌特征, 发现: 上述矿物结构单元层中铝、硅元素空间排布方式的差异, 是导致矿物对

活化处理的响应产生明显差异的主要原因。

概括而言, 由于硅氧化物耐酸性强, 却不耐碱; 而铝氧化物在酸、碱中都易解聚, 具有 2:1 型结构的蒙脱石, 在酸性环境中因受到硅氧四面体片层的保护而不易被激发出地聚活性, 但在碱性环境中能产生良好的地聚反应活性。而高岭石中铝元素易与酸碱反应, 故在酸、碱活化条件下都易产生地聚反应活性。此外, 不同粘土矿物结构解聚后残余的非活性颗粒, 在成分和微观形貌上也具有明显不同; 特别是高岭石, 其在酸活化后产生的非活性颗粒以定向堆叠的硅片形式存在, 而在碱活化体系中, 则产生表面附着大量钠基沸石的无规则团聚体颗粒; 该现象是非活性颗粒在不同活化环境中的表面化学性质差异所导致的。

以上研究结果表明, 粘土矿物结构单元层中硅铝元素排布方式, 对粘土矿物活化条件的选择以及非活性颗粒在地聚反应中的作用具有重要影响; 厘清该影响的机制, 可为更好地评估不同粘土矿物的酸、碱活化地聚反应活性, 筛选地聚反应的适用粘土矿物原料, 实现粘土矿物的资源高效利用提供理论依据。

基金项目: 国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目、国家自然科学基金项目 (41972045)

第一作者简介: 郭浩喆 (1990-), 博士后, 研究方向: 矿物材料学、低碳胶凝材料. E-mail: guohaozhe@gig.ac.cn

*通信作者简介: 袁鹏 (1975-), 研究员, 研究方向: 矿物的资源环境与生态效应、应用矿物学. E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

管状/纤维状粘土矿物在典型生物质催化转化中的作用和机制

钟雪敏^{1,2,3}, 袁鹏^{1,2*}, 魏燕富⁴, 刘冬^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 华南师范大学环境学院, 广州 510006

粘土矿物是一种天然产出的纳米硅酸盐矿物, 具有多孔结构、大比表面积、储量丰富、廉价易得等特点, 被广泛用在催化、环境、能源等领域。其中, 一维粘土矿物(如管状埃洛石、纤维状坡缕石等)具有天然的一维纳米结构及其相对应的表面基团多样、表面性质可调等特性, 且比人工合成一维纳米材料如碳纳米管等成本更低、更为环保友好。因此, 如何充分发挥一维粘土矿物的结构和性质特点, 实现其资源的高效利用, 引起了应用矿物学研究者们的广泛关注。近年来, 基于可再生的生物质转化制备高附加值化学品是绿色能源领域的一个研究热点。其中, 5-羟甲基糠醛(HMF)氧化转化为 2,5-二呋喃甲酸(FDCA)是一个关键的生物质转化反应, 这是由于 FDCA 广泛用于合成可降解的生物基塑料。然而, 该反应的产物选择性和催化剂稳定性尚不理想, 需设计高效、稳定的催化剂体系。为此, 本研究选用埃洛石和坡缕石为载体, 与双金属复合构建了用于 HMF 氧化制备 FDCA 的催化剂, 评估了催化材料的催化性能以及分析了粘土矿物在该催化体系中的作用机理。本研究的主要结果和获得的认识包括: 1. 埃洛石负载的双金

属催化剂表现出了突出的催化活性和高的 FDCA 选择性, 且多次循环使用没有任何的活性损失。2. 坡缕石负载的双金属催化剂在无添加碱条件下可实现高达 99% 的 FDCA 产率。3. 埃洛石或坡缕石基复合材料的优异催化性能主要归因于载体和双金属合金的协同作用。4. 矿物载体在该催化体系中起到了关键作用。埃洛石和坡缕石不仅可以起到负载和分散金属纳米颗粒的作用, 其本身也部分参与了催化反应; 其中, 埃洛石的管状结构及其表面功能化可为金属组分提供大量的负载位点, 使得合金纳米颗粒在管内、外表面原位形成且均匀分散并暴露高密度的金属活性位点, 因而获得高的催化活性。坡缕石的纤维状结构及其表面羟基等也有利于双金属合金的负载与分散。重要的是, 坡缕石表面碱性促进了反应物或中间产物的活化以及反应过程中的 H 原子转移, 从而提高 FDCA 产率。并且, 埃洛石和坡缕石载体特殊的纳米结构及其高稳定性提升了催化材料的稳定性和重复使用性。上述结果为 HMF 氧化制备 FDCA 新型高效催化剂的研制提供了依据, 也为粘土矿物资源在生物质催化转化领域中的有效利用提供了新的思路。

基金项目: 国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目, 国家自然科学基金(41972045, 41672042)

第一作者简介: 钟雪敏(1993-), 博士研究生; 研究方向: 矿物结构、性质及矿物材料; E-mail: zhongxuemin@gig.ac.cn

*通信作者简介: 袁鹏, 研究员; 研究方向: 矿物的资源环境与生态效应、应用矿物学; E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

纳米颗粒在典型矿物表面吸附实验研究

聂信, 万泉*

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 中国科学院 贵州矿产资源综合利用工程技术研究中心, 贵阳 550081

纳米颗粒被广泛应用到化学、材料、生物医学以及工程等各个领域。在地质流体、环境水体、土壤以及生物体中已经检测到了大量的纳米颗粒 (Lintern et al., 2013; Sharma et al., 2015; Wang, 2014; 陈天虎等, 2018; 万泉等, 2016; 杨毅等, 2018)。自然界中的纳米颗粒极有可能与各种矿物发生吸附作用, 从而改变其物理和化学性质及其地球化学行为。在环境方面, 通过吸附、氧化还原及催化等作用, 纳米颗粒可对大气、水体、土壤及岩石等环境介质中毒害有机污染物、重金属元素及放射性元素等的迁移、转化及归趋具有关键作用。在矿床方面, 纳米颗粒尤其是贵金属纳米颗粒在多种矿床中已被大量发现, 其在地质流体中的迁移及富集沉淀等相关元素的富集成矿过程具有重要影响。因此, 研究地球系统中纳米颗粒的赋存状态、成因、演化、及其对地球环境的影响 (包括纳米颗粒在自然界中的迁移, 与生物体及各类矿物间的相互作用) 不仅对丰富和发展纳米地球科学基础理论以及从微观角度认识和理解地球环境的演化具有重要意义, 也为环境保护以及能源与矿产资源的勘探开发提供重要的科学依据。

本研究探讨了纳米金在黄铁矿及掺杂黄铁矿表面的吸附以及纳米塑料在典型土壤矿物表面的吸附过程及机制。结果表明, 纯黄铁矿不吸附纳米金, 而含砷黄铁矿对纳米金表现出了明显的吸附富集作用。含砷黄铁矿的 Zeta 电势远远负于纯黄铁矿, 含砷黄铁矿与纳米金之间可能是通过形成较强的静电辅助氢键从而促进了两者的相互结合, 表明砷掺杂后黄铁矿与纳米金之间的静电斥力远小于纯黄铁矿, 使得含砷黄铁矿更易吸附富集纳米金, 这与实际地质体系中的金矿特别是卡林型金矿中含砷黄铁矿或毒砂是主要的载金矿物的现象相符。铁氧化物和铝氧化物能快速吸附纳米塑料颗粒, 粘土矿物对纳米塑料颗粒的吸附作用较弱。Fe-OH 和 Al-OH 在酸性条件下质子化后表面带正电, 其与负电的纳米塑料颗粒间的静电作用导致吸附。静电引力是纳米塑料颗粒在铁氧化物 (铁氢氧化物) 表面吸附的主要作用力。添加腐殖酸后, 纳米塑料颗粒的吸附速率显著降低。腐殖酸会吸附于含矿物表面, 造成含铁矿物表面电势由正电转变为负电, 使得其与纳米塑料颗粒产生静电斥力。上述结果为理解环境及地质流体中纳米颗粒的迁移及归趋提供了实验依据。

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB41000000), 国家自然科学基金项目 (41902041, 41872046, 41173074), 贵州省自然科学基金 (黔科合基础[2020]1Z039, [2018]1172), 矿床地球化学国家重点实验室开放研究基金 (201602)

第一作者简介: 聂信 (1986-), 博士, 助理研究员, 主要从事环境矿物学及纳米地球化学领域研究, E-mail: niexin2004@163.com

*通讯作者简介: 万泉 (1971-), 博士, 研究员, 主要从事纳米地球科学、矿物学、实验地球化学领域研究, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

硅酸盐矿物中氮的稳定性

杨燕^{*}, 夏群科

浙江大学, 杭州 310008

氮不仅是大气圈和生命体的主要元素, 也存在于地球的各个圈层。氮在地表和地球内部的循环影响着地球内部过程和大气演化。硅酸盐矿物是地球内部重要的组成单元, 也是携带氮的重要载体, 氮在硅酸盐矿物中的稳定性决定着地球内部氮的传递过程。根据前人所报道的硅酸盐矿物的稳定性, 多硅白云母能够在地下 300 公里处稳定存在 (Schmidt 1996), 长石是俯冲洋壳的重要组成部分, 一般认为其在 3 GPa 左右即发生变质反应, 但是, 最近研究

表明长石在高压下形成其致密相, 从而能够稳定至上地幔对应的深 (Pakhomova et al. 2020)。鉴于此, 我们以长石和多硅白云母为研究对象, 揭示了其中的氮在高温高压下的稳定性。结果表明: 长石中氮和结构水具有相似的稳定性, 而多硅白云母中的水比氮更稳定。并且位于长石八元环中的氮比位于多硅白云母层间的氮具有更强的稳定性。两种矿物中的脱氮机制和脱氢机制均密切相关。该结果从矿物学的角度, 为地球氮循环的研究提供新的依据。

基金项目: 国家自然科学基金 (41972038)

第一作者简介: 杨燕 (1979-), 副教授, 研究方向: 矿物物理和化学. E-mail: yanyang2005@zju.edu.cn

*通信作者简介: 同第一作者

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

粘土矿物属性差异对有机质生烃的控制

杜佳宗¹, 蔡进功^{1*}, 雷天柱², 李颖丽¹

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092;

2. 中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000

在泥岩中粘土矿物和有机质常常紧密结合形成有机粘土复合体, 在生烃过程中伴随着广泛的粘土-有机相互作用。弄清楚该过程中粘土矿物属性变化对生烃的影响, 对于我们认识生烃过程中有机质与矿物响应关系, 以及粘土矿物-有机质协同作用机理十分重要。为此, 选取人工合成的蒙脱石-硬脂酸(Sm-OA)和伊利石-硬脂酸(I-OA)在 200~500℃进行生烃模拟实验, 对生烃产物及模拟残渣进行热解、族组分、GC-MS、XRD、FTIR 和 TEM-EDS 分析, 对有机质、烃和衍生物及矿物特征进行表征, 研究有机-粘土矿物等协同作用下粘土矿物属性的差异对生烃机理和生烃产物的影响。

研究表明, 随着模拟温度的升高生烃产物和矿物特征表现出三个阶段的演化特征: 在 200-300℃阶段, Sm-OA 中蒙脱石缓慢向伊利石转化, 形成了无序的伊蒙混层, 对应烃产物中以非烃为主的第一个高峰; I-OA 中矿物成分稳定, 且未出现明显的生烃高峰。在 350-450℃时, Sm-OA 中蒙脱石伊利石化加快, 最终形成有序的伊蒙混层, 粘土矿物结构和元素发生剧烈变化, 并伴随着斜长石和铁白云石的形成, 此时出现第二个更大的生烃高峰, 且以饱和烃为主, 气态烃开始逐渐增加; I-OA 中虽然粘土和石英含量出现波动, 但是伊利石结构和元素基本不变, 液态烃出现少量增

加, 以沥青质为主, 而气态烃增加迅速。在 500℃时, Sm-OA 中全岩矿物变化剧烈, 粘土矿物结构和元素变化到达峰值, 此时液态烃开始降低, 相对应的气态烃开始大量增加; I-OA 中矿物变化依然不明显, 但液态烃开始降低, 气态烃迅速增加。

Sm-OA 和 I-OA 中生烃产物演化的差异充分说明了粘土矿物属性对有机粘土复合体生烃的影响。在 Sm-OA 中蒙脱石伊利石化作用明显, 无序和有序混层分别对应了非烃和饱和烃为主的生烃高峰, 推断 Sm-OA 中有机质首先发生解吸附, 之后粘土矿物的 B 酸供氢和 L 酸脱羧作用共同促进了饱和烃和气态烃的生成; I-OA 中微弱的粘土矿物转化和有限的 B 酸供氢导致液态烃产量较低。值得注意的是, 在 450-500℃的高温阶段 Sm-OA 中粘土矿物大量转化为其他次生矿物, 粘土矿物对生烃的促进作用被稀释, 造成了 I-OA 中气态烃含量比 Sm-OA 高出一个数量级。

总之, Sm-OA 和 I-OA 模拟实验启示我们, 有机质的生烃过程中粘土矿物与有机质是相互影响和协同作用的, 矿物属性及转化的差异对有机质的生烃机理和氢的来源会产生影响, 这对深刻理解有机质的生烃机理和产物特征以及认识不同环境和埋深条件下油气勘探潜力都具有重要的意义。

基金项目: 自然科学基金(41972126); 国家油气重大专项(2016ZX05006001-003)联合资助

第一作者简介: 杜佳宗(1992-), 博士研究生, 研究方向: 粘土矿物-有机质相互作用与石油地质学. E-mail: tjdujz@tongji.edu.cn

*通信作者简介: 蔡进功(1961-), 教授, 研究方向: 粘土矿物-有机质相互作用与石油地质学. E-mail: jgcai@tongji.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

蒙脱石基土壤改良剂的制备及其钝化与缓释效应

项江欣, 朱润良*, 陈情泽, 朱建喜, 何宏平

中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

黏土矿物基土壤改良剂, 由于其低成本、易于操作、环境友好等优势, 在农业和环境领域具有广阔的应用前景。常见的黏土矿物, 如蒙脱石黏土, 具有优良的阳离子交换性能, 能够有效吸附 Cd^{2+} ; 但蒙脱石很难长时间固定重金属阳离子、达到稳定的修复效果, 因为通过静电作用吸附的重金属可以进一步被交换而释放到土壤中。研究表明, 碱处理可以破坏黏土矿物的晶体结构, 改变其孔隙度, 并可以提高矿物表面碱度、官能团和可溶性硅酸盐的含量。因此, 将碱化蒙脱石应用于土壤修复中, 有望能够提高土壤 pH 值, 增强对重金属的吸附能力, 从而降低其迁移性。另一方面, 研究表明施加磷酸盐有助于降低有效态 Cd 含量, 并提高土壤肥力。然而, 将磷酸盐直接施用于土壤可能会导致土壤酸化和改变 Cd 的迁移性, 从而影响重金属的钝化效果; 而且传统的磷酸盐容易通过浸出而流失, 导致作物产量低下和土壤富营养化。因此, 为了提高肥料的有效利用率和减少过度施肥而带来的环境污染, 开发一种兼具钝化效应和养分缓释作用的土壤改良剂具有重要意义。

基于以上问题, 本研究通过碱处理和热处理两步法, 开发了一种基于蒙脱石的土壤改良剂

(KMnt-P), 进一步应用于 Cd 污染土壤的修复, 研究其对农田土壤 Cd 污染的快速钝化修复效应及养分缓释潜力。本研究揭示了碱活化和磷酸盐修饰对蒙脱石结构特征的影响, 评估了 KMnt-P 对土壤的改良效应。XRD 结果表明, 产物 KMnt-P 由多种硅磷酸盐和铝磷酸盐相组成; FTIR 和 XPS 谱图分析表明, KMnt-P 中含有 Si-O-P、P-O-P 和 Al-O-P 等多种表面官能团。将 KMnt-P 施加到土壤后, Si-O-P 键会发生水解, 形成 Si-OH 基团和游离态 P-O^- , 进而通过静电吸引和表面络合作用促进对 Cd^{2+} 的吸附。其中, 释放的磷酸盐有助于 Cd^{2+} 在其他土壤矿物质 (例如金属 (氢) 氧化物) 上的共吸附, 并可能形成溶解度低的磷酸 Cd 相。在土壤老化实验中, 与原始蒙脱石相比, KMnt-P 在 1 wt.% 的添加量下即可表现出快速、高效且稳定的钝化效果。此外, KMnt-P 还实现了养分的持续释放: 在老化 30 天时, 添加 1 wt.% KMnt-P 的处理组, 土壤可溶性 K、Si 和 P 的浓度分别增加了 15、3 和 135 倍。综上所述, 本研究制备了一种兼具钝化效应和养分缓释作用的蒙脱石基土壤改良剂, 可为农田土壤 Cd 污染钝化修复提供理论依据和参考。

基金项目: 中国科学院创新交叉团队项目 (E0290503); 中国科学院青年创新促进会项目 (2020347)

第一作者简介: 项江欣 (1993-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物材料. E-mail: xiangjiangxin18@ucas.ac.cn

*通信作者简介: 朱润良 (1979-), 研究员. E-mail: zhurl@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

高岭石表面非晶质组分性质的原位研究

王迎亚^{1,2,3}, 冉凌瑜^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2,3*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

天然高岭石黏土矿物在风化过程中除了形成假六方板状形态的晶体, 周围还伴随着大量组分不定的非晶质硅酸盐和金属氧化物。以往的研究重心主要偏向于结晶态的黏土矿物, 而忽视了这些具有巨大表面积和较强表面活性的纳米尺寸非晶态物质, 以至于它们对高岭石整体性质的影响一直未得到明确的认识。土壤或风化壳中非晶质组分的特殊结构和性质影响着土壤中硅酸盐矿物与有机质、无机离子等成分的界面结合方式, 进而导致黏土矿物颗粒表面电荷分布的非均匀性和复杂性。相关研究受限的主要原因是缺乏对溶液中黏土矿物表面微纳尺度上基本物理化学过程的原位观测方法和手段。

原子力显微镜 (AFM) 是一种探测矿物形貌和电荷特性的微尺度表征手段。AFM 不仅可以在溶液中直接获取这类无定形凝胶氧化物纳米级的形貌图像, 还可以原位无损的获取其表面力谱等信息。结合 DLVO 理论从针尖与黏土矿物不同晶面的相互作用力中计算晶面间的电荷差异。借助具有 AFM 功能的

扫描探针显微镜, 本研究考察了剥离厚度在 10 nm 以下天然高岭石片, 在水相原位 AFM 中观测了假六方片状高岭石, 发现其表面分布有大量团聚不均的无定形颗粒, 其颗粒厚度值为 2~4 nm。在不同盐离子溶液组分下, 高岭石和无定形颗粒在形貌上没有发生变化, 但是力曲线出现明显差异。随着 pH 的改变, 样品表面电荷发生变化, 与针尖的相互作用力也相应变化, 从黏附力通道和等值线图中可以看出高岭石表面与球形颗粒表面的黏附力有所不同。随着 pH 减小, 高岭石及无定形颗粒表面黏附力都相应减小, 但无定形颗粒相比于高岭石表面表现更加“软黏”。从高分辨成像结果可以看出, 云母基底的原子晶格排布较为规整、干净, 而高岭石表面, 特别是边缘地带存在明显晶格缺陷。天然高岭石表面的电荷分布实际上很不均匀, 特别是其表面非晶质的存在使其在离子吸附、土壤胶体体系稳定性等方面变得更加复杂。AFM 力谱和高分辨率成像的结合为研究复杂黏土体系的电荷特性提供了独特的实验能力。

基金项目: 国家杰出青年基金项目 (41825003)

第一作者简介: 王迎亚 (1990-), 博士研究生, 研究方向: 矿物表界面过程. E-mail: wangyingya@gig.ac.cn

*通信作者简介: 朱建喜 (1973-), 研究员. E-mail: zhujx@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

含锰废液在赤泥中脱碱反应过程的物相变化

李泽海^{1,2}, 顾汉念^{1,2*}, 李宛研^{1,2}, 洪冰³, 王宁¹

1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中产生的高碱性工业固体废弃物。每生产 1 吨氧化铝, 大约要排放 1.0~1.5 吨赤泥, 全球赤泥每年的排放量约为 2 亿吨 (Xue et al., 2019)。赤泥的物质组成复杂、含碱性高、排放量大, 导致其综合利用率低, 目前大量赤泥主要采用堆场堆存的方式处理。赤泥可以用作建筑材料如制烧结砖等, 但赤泥中含钠的碱性物质导致会“泛霜”现象, 即出现粒径在 2~20 μm 的白色强碱性颗粒物, 会影响建筑材料的强度 (李泽海等, 2021)。因此, 赤泥脱碱是其规模化综合利用的重要前提。赤泥脱碱主要方法包括水洗法、酸浸法、湿法碳化法、海水法和石膏法等。已有方法存在效率低 (如水洗法)、选择性差 (如酸浸法)、成本高等因素, 目前赤泥脱碱问题仍是制约赤泥综合利用的难点。

赤泥中的碱可分为可溶性碱和微/难溶性结构碱 (Lyu et al., 2021), 可溶性化学碱是赤泥碱性的重要组成部分, 极易溶于液相造成体系 pH 值升高; 结构碱稳定存在于矿物相中, 是氧化铝生产过程中经预脱硅、高压溶出及沉降分离工艺等过程形成的, 经矿化作用和沉淀反应后稳定存在于赤泥中, 因其溶解度低、酸中和能力强, 又称为化学结合碱 (薛生国等, 2017)。结构碱是赤泥脱碱的难点, 不同赤泥中可能含有羟基方钠石、钙霞石等结构碱。本文

提出利用锰渣堆存渗滤的含锰废液对赤泥进行脱碱, 实现了对结构碱矿物相的结构破坏并溶出钠钾, 考察了反应时间、反应温度、液固比、浸出阶段对脱碱率的影响。采用 XRD、XRF、XPS、SEM 等多种分析测试手段探究了含锰废液调控赤泥碱性的反应机理。

结果表明, 含锰废液可以有效降低赤泥的碱性。当脱碱过程中浸出温度为 95 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 2.0 h、五阶段浸出、液固比为 10 mL/g 的条件下, Na 和 K 的浸出率分别为 80.48% 和 73.48%, pH 值从 11.82 降低到 7.61。脱碱后赤泥中的氧化钠和氧化钾的含量分别从 4.97% 降低至 0.78%, 从 1.04% 降低到 0.54 %。XPS 和 XRD 分析表明, 钠的释放伴随着赤泥中羟基钙霞石的溶解, 而渗滤液的锰 (II) 转变为水碳铝锰石的形式进入脱碱后赤泥。脱碱的赤泥在水浸出后几乎没有释放出重金属。同时, 赤泥中硅、铝和铁等其他组分的含量几乎没有变化, 对应的主要物相没有发生明显改变, 说明含锰废液对赤泥脱碱的选择性较好, 有利于脱碱后赤泥在建材领域后续规模化添加使用。

本论文提出的使用含锰废液调控赤泥碱性的方法, 为“以废治废”调控赤泥碱性的基本思路提供了参考。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1903500), 国家自然科学基金联合基金项目 (U1812402), 中国科学院青年创新促进会 (2021400)

第一作者简介: 李泽海 (1994-), 硕士研究生, 研究方向: 固废的资源化利用. E-mail: liwanyanown@126.com

*通信作者简介: 顾汉念. E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

赤泥中稀土元素的选择性提取实验研究

李宛研^{1,2}, 李泽海^{1,2}, 杨雨欣^{1,2}, 顾汉念^{1,2*}, 王宁¹

1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

赤泥是铝土矿生产氧化铝过程中产生的高碱性工业固体废弃物。全球赤泥每年的排放量约为 2 亿吨 (Xue et al., 2019)。由于赤泥的利用率低、排放量大, 目前主要采用堆场堆存的方式处理。在铝土矿生产氧化铝过程中, 稀土元素转移到固废赤泥中, 赤泥中稀土元素含量相比于铝土矿富集了近一倍, 故被视为一种潜在的稀土资源。赤泥长期堆放不仅占用土地, 同时也造成有价金属尤其是稀土金属资源的浪费。与此同时, 赤泥中含铁、铝等的金属矿物都具有再回收的价值。已有研究表明, 稀土元素与铁、钛的关系密切, 使其分离存在一定困难 (Vind et al., 2018)。Borra 等 (2015) 选用硫酸、盐酸等无机酸直接浸出赤泥中的稀土元素可得到较好的浸出率, 铁、钠等也会大量溶出, 给后续的分离工作造成困难。Meng 等 (2020) 采用硫酸化焙烧后水浸的方法有效地将稀土元素与铁、钛等分离, 然而铁、钛等矿物残留在残渣中未得到利用。因此, 有必要对赤泥中的铁和稀土进行综合回收。

为此, 本文以贵州地区某氧化铝企业排放的赤泥为研究对象, 提出了分级提取赤泥中铁、稀土的方法: 包括草酸浸出分离铁铝, 稀盐酸浸出除钙, 硫酸选择性浸出稀土。实验考察了硫酸浓度、反应温度、反应时间和液固比等因素对稀土浸出率的影响, 确定了最

佳浸出条件。所有浸出液及固体样品均采用 ICP-OES 和 ICP-MS 测定其中的元素含量, 此外还利用 XRD、SEM 等分析手段来研究实验各阶段固体粉末样品的物相变化及微观形貌。

实验结果表明, 原样赤泥中的铁含量为 11.69%, 稀土总量为 1 570.16 $\mu\text{g/g}$ 。相比于原样赤泥, 稀土元素在盐酸处理后的赤泥样品中的含量富集了近三倍。在最佳实验条件下, 稀土元素的最大提取率可达到 80%, 而铁、钠、钙、钛、铝的提取率均小于 4%, 实现了稀土的选择性浸出。此外, 草酸和盐酸浸出液中的铁、铝、钙等元素均可进一步回收, 使赤泥中的金属资源得到综合利用。实验主要的反应机理是, 利用草酸回收赤泥中的铁, 并使稀土元素转变为草酸盐, 从而在草酸浸出渣中富集。赤泥中的含钙矿物经草酸浸出后生成草酸钙附着在矿物颗粒的表面, 会阻碍稀土元素的浸出; 采用稀盐酸浸出将赤泥中的钙分离到浸出液中, 从而进一步让稀土在残渣中富集。最后通过硫酸浸出赤泥残渣获得富含稀土元素的浸出液。

该方法酸用量少, 能耗低, 选择性高, 可综合回收铁等主要金属, 提供了从赤泥中选择性提取稀土元素的新途径, 为赤泥中回收和充分利用有价金属的工作提供新的认识。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1903500), 国家自然科学基金联合基金项目 (U1812402), 中国科学院青年创新促进会 (2021400)

第一作者简介: 李宛研 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 固废的资源化利用. E-mail: liwanyanown@126.com

*通信作者简介: 顾汉念. E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

海泡石结构中的不同羟基对其与靛蓝界面反应的影响和机理

李莉^{1,2,3}, 庄官政^{4*}, 李梦圆^{1,2,3}, 袁鹏^{1,2*}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院深部地球科学卓越中心, 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049;
4. 广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广州 510650

玛雅蓝 (Maya blue) 是一种在古代 (4~16 世纪) 玛雅地区广泛使用的蓝绿色颜料, 具有突出的稳定性。考古学家曾证实, 即使用沸腾的浓硝酸处理, 玛雅蓝颜料也不会变色。后来, 研究证实玛雅蓝是一种由坡缕石 (或海泡石) 和靛蓝组成的矿物-染料纳米复合颜料。然而, 玛雅蓝的致色和稳定的机理尚无清晰的认识, 这一问题一直以来成为考古学和矿物学界的研究热点。

前人研究已经证实, 对坡缕石 (或海泡石) 与靛蓝的混合物进行热处理可制得蓝绿色的耐酸性颜料。然而, 对于其中矿物-染料的界面反应机制认识还存在较大的争议。主要表现在两个方面: 一是靛蓝分子是否进入矿物的纳米通道; 二是靛蓝分子与矿物通过何种方式进行作用。研究人员根据坡缕石和海泡石的微孔结构特征指出, 靛蓝分子存在多种可能的位置, 即纳米通道中 (需要排出沸石水)、表面凹槽、外表面、通道入口处。关于矿物-靛蓝的界面反应机制假说主要有三种: (1) 靛蓝与配位水形成氢键; (2) 靛蓝与通道边缘的阳离子直接作用 (前提是脱除配位水); (3) 靛蓝与 Si—OH 形成氢键。可见, 矿物-靛蓝的界面作用与其纳米通道结构和多种羟基基团存在密切关联。

由于海泡石的纳米通道较坡缕石更大, 更易容纳

客体分子。为此, 本研究以海泡石为原料, 采用热处理的方法对其孔结构和羟基基团进行选择性的调控, 以期阐明海泡石结构中不同羟基基团对海泡石-靛蓝纳米复合颜料结构和性质的影响及其机理。根据热分析结果, 将海泡石在 160、360、610 和 880℃ 热处理 4 h, 分别去除其中的沸石水、第一配位水、第二配位水和结构羟基; 以产物为原料与靛蓝制得类玛雅蓝颜料, 采用反射光谱、CIE 颜色参数和色差研究其颜色和稳定性, 以微孔分析和红外光谱研究颜料中矿物-染料界面反应。结果表明, 在沸石水脱除和配位水保留的条件下, 能够制得蓝绿色且稳定的颜料, 该颜料具有很好的耐酸性和耐溶剂性, 即使在模拟光照 100 年后颜料的颜色也基本不变。微孔分析结果表明, 热处理会导致固体靛蓝的分子间氢键断裂, 形成的单分子靛蓝可以插入海泡石的纳米通道中, 且沸石水的脱除将促进这一过程。靛蓝分子的 C=O 可与海泡石纳米通道一侧的配位水形成氢键, 使颜料呈蓝绿色且具有突出的稳定性。结构羟基对玛雅蓝的颜色和稳定性没有贡献。

本研究探明了海泡石纳米通道中的水分子在玛雅蓝形成过程中的作用和类玛雅蓝颜料的致色和稳定机制, 为矿物-染料纳米复合颜料的构建提供了理论依据。

基金项目: 国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目、广东省基础与应用基础研究基金 (2019A151110263)

第一作者简介: 李莉 (1994-), 博士研究生, 研究方向: 纳米矿物的结构、性质及其调控. E-mail: lily@gig.ac.cn

*通信作者简介: 庄官政 (1991-), 助理研究员, 研究方向: 矿物表-界面作用和矿物材料. E-mail: sizhoutufei@163.com

*袁鹏 (1975-), 研究员, 研究方向: 矿物的资源环境与生态效应、应用矿物学. E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

粘土矿物中锂赋存形式的计算模拟

李勤, 陆现彩*

关键地球物质循环前沿科学中心, 表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京 210023

锂是重要的战略型关键金属矿产资源, 广泛应用于绿色能源行业。全球锂资源按类型可划分为卤水型、硬岩型和黏土型 (Gruber et al., 2011)。目前, 国际上卤水型锂矿是主要的锂资源来源, 但我国锂资源开采以硬岩型为主, 除花岗岩、伟晶岩型锂矿床外, 我国近年在西南地区发现的碳酸盐黏土型锂矿床显著拓展了锂资源类型 (崔燚等 2018)。在黏土型锂矿床和硬岩型锂矿矿石加工过程中, 都存在富含锂的黏土矿物 (如蒙脱石、伊利石), 但是, 锂离子在粘土矿物中的赋存形式尚未完全清晰。粘土矿物中锂的赋存形式既影响黏土型锂矿的矿石加工, 又对锂同位素

在地表过程中的分馏, 制约了锂同位素示踪大陆硅酸盐风化的有效性 (Philip A.E.等 2020)。本研究利用分子动力学和第一性原理方法计算了锂离子在蒙脱石晶体结构中可能占有的晶格位置, 认为锂离子可以稳定地位于蒙脱石层间, 在相对高温条件下可以部分进入八面体晶格空位, 并能够稳定赋存在八面体层。据此推测, 表生环境下锂离子难以进入蒙脱石晶格八面体空位。但是, 如果黏土矿物在富锂流体中结晶沉淀, 锂离子完全可以进入八面体层空位。模拟结果还表明, 蒙脱石层间的钾离子比钠离子更有效地抑制锂离子从溶液中进入蒙脱石层间。

基金项目: 国家自然科学基金 (92062213)

第一作者简介: 李勤 (1992-), 博士研究生, 研究方向: 计算矿物学. E-mail: flytomoonhaiyou12@gmail.com

*通信作者简介: 陆现彩 (1972-), 教授, 研究方向: 矿物学. E-mail: xcljun@nju.edu.cn.

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

氨基酸改性蒙脱石对模拟采矿废水中重金属离子的吸附研究: 普拉河矿区, 加纳

Christiana Boahen¹, 罗伟格¹, 聂佳男¹, 张金梅¹, 边亮^{1*},
宋棉新^{2*}, 张娇¹, 张琴²

1. 西南科技大学 环境与资源学院 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 材料科学与工程学院 四川 绵阳 621010

世界范围内的工业化、城市化速度显著加快, 相应的环境问题日益突出。特别是生产力落后但自然资源储备丰富的非洲加纳, 含铅、铜、镍的采矿废水直排河流、海洋现象十分普遍, 已引起广泛关注。重金属污染物在环境中无法被降解, 很容易在生物体内富集, 进而污染食物链, 最终影响人类健康。因此, 如何使废水中的重金属生物毒性降低是亟需解决的问题。蒙脱石 (Mt) 因其离子交换容量大、使用成本廉价已被广泛用于制备环境友好吸附材料, 但纯蒙脱石对重金属的吸附效果不佳, 蒙脱石与氨基酸复合可增强其比表面积 20%~50%, 提高对重金属的选择性, 因此氨基酸改性蒙脱石材料具有应用前景。

本研究利用 L-半胱氨酸蒙脱石 (Cys-Mt)、甘氨酸蒙脱石 (Gly-Mt) 和 L-赖氨酸蒙脱石 (Lys-Mt) 制备改性蒙脱石吸附剂并验证其重金属吸附能力, 并研究了

采矿废水中不同的初始吸附剂浓度对改性蒙脱石吸附性能的影响。结果表明吸附适用条件为: 吸附剂量 (25~400mg)、pH (6.0)、接触时间 (24h)、温度 (25℃)、摇床速度 (180rpm)、Cu²⁺浓度 (10.84~108.48mg/g)、Ni²⁺ (7.99~79.92mg/g) 和 Pb²⁺ (33.538~335.38mg/g), 三种氨基酸改性蒙脱石对 Cu²⁺, Ni²⁺ 和 Pb²⁺ 的最大平均去除效率均达到 400mg/L, 平均去除效率为 Lys-Mt (99.82%) > Cys-Mt (99.28%) > Gly-Mt (95.80%)。Lys-Mt 的最高和最低吸附量为 Cu²⁺ (86.49 和 8.65) mg/g、Ni²⁺ (44.51 和 5.99) mg/g 和 Pb²⁺ (267.85 和 26.67) mg/g。对于所研究的氨基酸改性蒙脱石, 吸附实验的选择性一般顺序为 Pb²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺。综上所述, 本研究为深入理解改性蒙脱石吸附剂与废水 Cu²⁺, Ni²⁺ 和 Pb²⁺ 的相互作用提供了新视角, 为解决废水中 Cu²⁺, Ni²⁺ 和 Pb²⁺ 污染问题提出了理论方法。

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

含铵黏土矿物的热稳定性: 对地质氮循环的影响

曾庆进^{1,2,3,4}, 陶奇^{1,2,3}, 张朝群^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2,3}, 何宏平^{1,2,3*}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

3. 深地科学卓越创新中心, 广州 510640;

4. 中国科学院大学, 北京 100049

了解地球的地质氮(N)循环是评估氮在固体地球(地幔、地壳)、海洋和大气中分布的基础。这些主要储层之间的氮通量随地质年代的变化影响了地球的生命起源、全球气候变化和成矿作用等过程。俯冲过程是地表物质进入地球深部的通道,是深部氮循环的重要途径之一。深部氮循环通量评估的一个关键问题是,有多少氮元素储存在俯冲板块中并被携带进入地幔深部,又有多少通过弧岩浆作用重新循环到地表和大气。通常 N 可以以铵根离子(NH_4^+)的形式储存在黏土矿物结构中,且含铵黏土矿物普遍存在俯冲带沉积物和蚀变洋壳中。因此,含铵黏土矿物对固体地球中氮元素的运移和储存具有重要作用。

本研究以含铵黏土矿物为研究对象,通过对含铵黏土矿物的热稳定性分析,考察环境温度和黏土矿物结构对 NH_4^+ 的赋存形式及脱失-挥发行为,有助于揭示含铵黏土矿物对地质氮循环的影响。通过含铵黏土矿物热稳定性和逸出气体分析可知,在氩气气氛中, NH_4^+ 分解形成 NH_3 脱失。其次,含铵黏土矿物层间 NH_4^+ 热稳定性存在差异,层间 NH_4^+ 分解脱失温度范围分别为: 170~400°C 和 400~650°C (含铵蒙脱石)、

200~540°C 和 540~800°C (含铵蛭石)、480~750°C (含铵黑云母)。然而含铵蒙脱石和含铵蛭石均存在两个 NH_4^+ 分解脱失温度区间,这可能是 NH_4^+ 在黏土矿物结构中的赋存和结合方式不同所导致。此外,通过与铵无机盐(氯化铵、硝酸铵、醋酸铵、磷酸铵、碳酸铵、草酸铵)热稳定性对比,含铵黏土矿物层间 NH_4^+ 的热稳定性均远高于铵无机盐。俯冲带热结构是影响含铵矿物热稳定性的重要参数之一,特别是温度的影响。若沿着高地温梯度(如 20°C/km)的热俯冲过程中,含铵黏土矿物不能将结构中的 NH_4^+ 保存到深度超过 33~40 km 的位置。与之相反, NH_4^+ 在冷俯冲带(如 5°C/km)中可以很好保存在黏土矿物的结构中,携带到更深的地方(130~160 km)。

以上结果表明黏土矿物对 N 深部循环至关重要,其层间域是高温过程中储存 N 的极佳场所,对 NH_4^+ 的热分解和挥发起到重要的延缓保护作用。由于含铵黏土矿物层间 NH_4^+ 热稳定性温度范围较广,在俯冲过程的弧前以下区域,黏土矿物中部分 NH_4^+ 可能已经分解脱失,这会制约着我们对氮在俯冲初始和弧岩浆中通量的评估,影响对氮的储库和俯冲再循环过程的认识。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41921003)

第一作者简介: 曾庆进(1994-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: zengqingjin@gig.ac.cn

*通讯作者简介: 何宏平, E-mail: hehp@gig.ac.cn; Tel: +86-20-85290257

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

针铁矿诱导合成超薄二氧化锰室温氧化降解甲醛

邹雪华, 王灿, 刘海波, 陈天虎*

合肥工业大学 资源与环境工程学院 安徽省高等学校纳米矿物与污染控制重点实验室, 合肥 230009

合肥工业大学 资源与环境工程学院 纳米矿物与环境材料实验室, 合肥 230009;

甲醛是室内空气污染的主要污染物之一, 实现低浓度 (ppm 级) 甲醛常温净化是当前研究热点。与吸附法相比, 催化氧化法能在较低温度将甲醛完全氧化为水和二氧化碳, 因此被认为是最有发展前景的甲醛净化技术。贵金属基催化剂具有较好的常温降解甲醛能力, 但高昂的价格及稀缺性限制了其大规模应用的可能。锰氧化物矿物具有多种晶体结构, 丰富的 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 赋予其强氧化性, 亦展现出较强的低温氧化甲醛活性, 但常温活性及稳定性较弱。已有研究表明通过改变层状 $\delta-MnO_2$ 厚度可提高其低温氧化活性, 究其原因是超薄片层中的表面

氧空位数量显著增加, 有利于羟基及活性氧物种 (ROS) 活化增强甲醛氧化能力。因此如何有效调控超薄层状 $\delta-MnO_2$ 生长提高表面氧空位数量是实现常温氧化甲醛的关键。目前常采用的铵离子剥片法、软模板法和水热法制备超薄 $\delta-MnO_2$ 过程复杂且得到的超薄 $\delta-MnO_2$ 易发生团聚。本课题组提出以针铁矿为载体通过调控 K^+ 离子浓度诱导合成超薄 $\delta-MnO_2$, 成功制备具有优异常温降解甲醛活性的针铁矿负载超薄 $\delta-MnO_2$ 核壳结构催化剂。以该催化剂为空气净化器滤芯材料, 通过放大模拟实验中证实了其具备实际应用的可能。

基金项目: 国家自然科学基金 (42102029); 安徽省自然科学基金 (2108085QD164)

第一作者简介: 邹雪华 (1988-), 讲师, 研究方向: 矿物材料与污染控制, 环境矿物学研究. E-mail: zouxuehua1988@hfut.edu.cn

*通信作者简介: 陈天虎 (1962-), 教授 (博士生导师), 研究方向: 纳米矿物与环境材料. E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

磷矿固体废弃物在土壤阳离子重金属活性钝化领域的应用潜力

吴珊珊^{1,2}, 商立海¹, 刘意章^{1*}, 刘承帅¹

1. 中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

含磷酸盐矿物具有置换多种重金属元素的矿物晶格, 常作为土壤重金属活性钝化材料, 且具有结构稳定、吸附稳定性高, 解吸率低等优异特性。已知含磷矿物材料可通过生成矿物沉淀、表面吸附、离子交换、诱导吸附等多种途径钝化重金属元素。通过提高含磷矿物材料的有效磷含量、增加孔隙度或比表面积、负载有效官能团等方式, 还可进一步提高其钝化效率和稳定性。因此, 已有研究通过活化改性、制成纳米材料、多孔材料、与其他材料复合或联用等技术, 研发具有多种反应机制共同作用的钝化材料, 以达到较好的重金属钝化效果, 并用于土壤等环境介质中重金属元素的污染修复。

我国西南地区磷矿资源丰富, 开采和加工过程中, 产生大量围岩、低品位矿石和尾矿等固体废弃物, 大量堆存占用土地资源并具有潜在环境风险。目前, 磷矿固体废弃物利用率较低, 仅少量被用作路基充填材料、生产水泥原料、采空区回填等。前期调研发现, 这类固废中含较高比例的碳酸盐矿物、磷酸盐矿物等组分, 且有害元素含量极低, 具有资源化利用潜力。因此, 在国家“绿色发展”战略要求加强尾矿、固体

废弃物等资源化利用的背景下, 本文主要对磷矿固体废弃物在土壤重金属活性钝化材料领域的应用潜力开展了前期研究。

结果表明, 磷矿废石和尾矿中 P_2O_5 含量分别为 8.9% 和 5.9%, CaO 含量分别为 29.6% 和 33.6%; 含胶磷矿、白云石等矿物, 且 Cd 等有害元素含量低于国家有关环保标准限值。毒性浸出试验结果表明, 浸出液有害元素含量均未超过《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》标准 (GB5085. 3-2007) 所规定的阈值, 不属于危险废物, 可进行资源化利用。与磷矿石相比, 在未进行任何处理的情况下, 废石和尾矿对 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等阳离子重金属同样具有较好的钝化效果, 在中性条件下, 其对 Pb 的吸附量可达 50 mg/g 以上, 对 Cd 的吸附量约为 20 mg/g, 展现出较好的钝化效果。因此, 基于磷矿固体废弃物基质材料存量、应用潜力大的现实, 通过物理化学活化改性、官能团负载等技术手段, 有望研发出可用于土壤阳离子重金属活性钝化的新型功能材料, 实现固体废弃物的资源化利用, 降低场地土壤修复成本, 增强场地土壤重金属钝化的稳定性。

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1808501)

第一作者简介: 吴珊珊 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 土壤环境地球化学研究. E-mail: wushanshan@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 刘意章 (1986-), 副研究员, 研究方向: 土壤环境地球化学研究. E-mail: liuyizhang@mail.gyig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

取向特征对矿物显微结构成因的约束

谭伟^{1,2*}, 何宏平^{1,2}, 王焰^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;
2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东省 广州市 510640

多种类型矿床中的矿石矿物(如磁铁矿、黄铁矿等)普遍存在多期次结晶的特点, 并形成紧密共生的矿物集合体。另外, 早期结晶的矿物通常会遭受不同类型的变质、变形作用, 并伴随着环境中温度、压力和氧逸度等物理化学条件的演化经历出溶、增生、再结晶等改造历史, 形成复杂的显微结构。矿物(集合体)的取向特征可以为解译显微结构的成因提供约束条件。20 世纪 90 年代以来, 电子背散射衍射(Electron Backscattered Diffraction, 简称 EBSD)技术在晶体微区取向和晶体结构的分析方面取得了较大的发展。EBSD 可以提供亚微米级空间分辨率的矿物衍射信息, 能够在原位、显微尺度上确定矿物相, 获取晶体的结构信息以及快捷地获得矿物(集合体)取向数据。

通过运用 EBSD 技术对华北克拉通东北缘五龙金石英脉型中的黄铁矿显微结构特征进行系统分析, 揭示了自形黄铁矿(Py₁/Py₂)颗粒内部通常发育多期次的显微结构(如位错、低角和高角边界等)。一些高角度(>5°)边界可能来源塑-脆性变形产生的裂隙; 低角度(0.5~5°)边界则表明 Py₁/Py₂晶粒至少经历了塑性变形; “泡沫”状的 Py₃集合体由大量半自

形到自形黄铁矿颗粒组成。Py₁和 Py₂之间的交代结构表明, Py₁经历了溶解-再沉淀过程, 并与磁黄铁矿结晶同时出现, 而这样的温度-氧逸度条件有利于富 Bi 熔体的沉淀而不是铋矿物的结晶。富 Bi 熔体可以高效地从热液流体中富集 Au, 形成重要的载金矿物。

另外, EBSD 技术可以用来准确地测量矿物相间的取向关系或同种矿物的晶面夹角, 可用于确定小角度晶界和双晶面等。通过对新街岩体中钛铁矿 + 赤铁矿与磁铁矿 + 金红石两组物相组合的矿物结晶取向特征进行考察, 发现尽管两组物相组合形貌差异明显, 但二者均与钛铁矿主晶具有特定的结晶取向关系。钛铁矿与赤铁矿的代表性晶面和晶向均相互平行, 即(0001)_{Ilm} // (0001)_{Hem}, <10-10>_{Ilm} // <10-10>_{Hem}, <11-20>_{Ilm} // <11-20>_{Hem}; 钛铁矿、金红石、磁铁矿三者的关系可以表示为 {111}_{Mag} // (0001)_{Ilm} // {100}_{Rut}, <110>_{Mag} // <10-10>_{Ilm} // (<101>_{Rut} + <001>_{Rut})。其中, 赤铁矿与钛铁矿形成的界面具有较小的晶格位错。因此, 钛铁矿 + 赤铁矿大多出现在降温过程中, 而磁铁矿 + 金红石物相组合倾向于出现在氧逸度显著升高的环境中。

基金项目: 国家自然科学基金项目“矿物演化”(41921003)

第一作者简介: 谭伟(1987-), 助理研究员, 研究方向: 成因矿物学. E-mail: tanwei@gig.ac.cn

*通信作者简介: tanwei@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

粘土矿物对草酸铌络合离子的吸附行为研究

杨婷婷^{1,2}, 顾汉念^{1,2*}, 王宁¹

1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

铌作为重要关键金属之一, 具有耐高温、耐腐蚀等优良特性, 广泛应用于航空航天、国防、超硬材料等行业(王汝成等, 2020)。我国铌资源绝大部分以共伴生资源形式存在于其他矿床中, 极少见独立铌矿床, 铌矿品位较低, 很少超过 0.02% (邓攀等, 2019); 铌资源的对外依存度高达 90% 以上。近年来, 有研究发现在滇东、川南、黔西毗邻地区含有富 Nb (Ta) -Zr (Hf) -REE-Ga 粘土岩/含煤粘土岩的矿体 (Dai et al., 2010)。其中 Nb 的富集程度最为明显且具有普遍性, 但并未发现独立铌矿物及常见铌矿物, 如烧绿石、铌铁矿等; 同时钛铁质矿物中含 Nb 量与全岩含 Nb 不匹配。因而推测 Nb 可能以离子形态吸附在粘土矿物中 (Dai et al., 2010)。由于黔西宣威组底部粘土岩含铌矿层空间上比较稳定, 该矿层岩性主要为高岭石质硬质粘土岩 (周灵洁等, 2011), Nb 含量一般大于 200 $\mu\text{g/g}$, 已达到风化壳型铌钽矿床最低工业品位要求 (> 160~200 $\mu\text{g/g}$), 资源利用潜力巨大。因此, 查明该矿层 Nb 的赋存状态, 有利于明确 Nb 的富集机理, 同时能够为后续选冶开采利用提供基础。

为了探究 Nb 与贵州西部宣威组底部粘土矿物之间的关系, 本文选择黔西宣威组底部粘土岩样品 (XW) 及伊利石、高岭石两种天然粘土矿物为研究

对象, 选用少数稳定可溶的铌化合物草酸铌, 配制成吸附质溶液, 进行了吸附行为实验研究。考察了吸附时间及吸附浓度等因素对吸附量的影响, 并进行了吸附动力学及吸附等温线拟合。同时, 运用 XRF、ICP-MS、XRD、TEM 等分析表征方法, 确定 Nb 与粘土矿物的吸附行为与吸附机理。

分析表明, XW 中主要含高岭石及金红石、锐钛矿等矿物, 矿物组成不复杂。选用的伊利石和高岭石样品, 杂质较少, 含少量石英, 可用作吸附实验。吸附结果表明, 在一定条件下, 随着吸附时间增加, XW 及伊利石、高岭石能吸附草酸铌络合离子, 吸附量逐渐增加, 分别在约 45 min、10 min、60 min 达到吸附平衡; 在 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸铌溶液中, 10 g/L 固液比的条件下, Nb 的平衡吸附量分别为 971、980 和 602 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过吸附准一级、准二级动力学线性及非线性拟合, 结果表明 XW 及伊利石、高岭石吸附数据与准二级动力学拟合较好, $R^2 > 0.99$, 推测该吸附可能为化学吸附。选择 Langmuir 和 Freundlich 模型进行吸附等温线模拟, 结果表明 XW 及伊利石、高岭石更符合 Langmuir 等温模型, 推测可能为单分子层吸附。与此同时, 关于黔西宣威组底部粘土岩 XW 及伊利石、高岭石吸附草酸铌络合离子的机理还不够明确, 后续还需进一步深入研究。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (41972048); 中国科学院青年创新促进会 (2021400)

第一作者简介: 杨婷婷 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 元素赋存状态研究. E-mail: yangtingting@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 顾汉念. E-mail: guhannian@vip.gyig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

两种典型 1:1 型纳米管状硅酸盐矿物对甲基橙的吸附性能研究

武丽娟, 吕国诚*, 刘学文, 刘梦, 廖立兵*

中国地质大学(北京), 材料科学与工程学院, 北京 100083

印染行业超过一半的染料废水含有阴离子染料。甲基橙是一种典型的阴离子偶氮染料, 有较高的毒性、致癌性和致畸变性, 对环境和生物都有着较大的威胁。吸附法是去除阴离子染料的有效方法。纳米管状矿物是一种天然的吸附材料, 其独特的形貌和结构使其具有良好的吸附性能。

埃洛石与纤蛇纹石是两种典型的 1:1 型层状硅酸盐矿物, 自然条件下一般都以管状形态存在。埃洛石由硅氧四面体与铝氧八面体组成, 而纤蛇纹石由硅氧四面体与镁氧八面体组成。由于四面体与八面体的尺寸差异, 二者皆在 a - b 轴方向上卷曲成纳米管。不同的是埃洛石管内为铝氧八面体, 而纤蛇纹石管内为

硅氧四面体。虽然二者对阴离子染料均有一定吸附性能, 但结构、成分差异对吸附的影响机制还缺乏深入研究。

本研究探讨了这两种纳米管状矿物的组成和结构对其电荷性质和甲基橙染料吸附性能的影响, 构建了一种埃洛石纳米管与甲基橙之间毛细管力和静电力的相互作用模型。研究表明, 静电力对纳米管状矿物吸附甲基橙的作用大于毛细管力。在近中性溶液中, 带正电荷的纤蛇纹石纳米管对甲基橙(阴离子)的吸附能力优于带负电荷的埃洛石纳米管; 因为毛细管力的存在, 带负电荷的埃洛石对甲基橙也有一定吸附作用。

基金项目: 多金属矿山尾矿渗滤液复杂污染物的原位修复及机理研究(41831288)

第一作者简介: 武丽娟(1995-), 博士研究生, 研究方向: 矿物材料. E-mail: wlj_az@sina.com

*通信作者简介: 吕国诚(1981-), 教授, 研究方向: 矿物材料. E-mail: guochenglv@cugb.edu.cn

廖立兵(1963-), 教授, 研究方向: 矿物材料. E-mail: lbliao@cugb.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

纳米矿物的反应性及资源利用

朱润良, 陈情泽, 朱建喜, 何宏平

中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州地球化学研究所, 广州 510640

纳米矿物通常具有粒径小、比表面积大、反应活性高、储量大、分布广等特点, 比如黏土矿物、铁氧化物纳米颗粒等。如何基于纳米矿物的微观结构特征及表面反应性研制新型功能材料, 是实现其高值利用的关键。近年来, 课题组以黏土矿物和铁氧化物等典型纳米矿物为代表, 研究了其表面反应性及资源高值利用方式, 制备了系列性功能纳米材料, 并用于环境污染治理及锂电存储领域。主要研究成果如下: (1) 提出了“有机改性-酸活化-功能物质负载”的黏土矿物多功能改性新策略, 制备了新型多功能吸附材料, 能同时对多种污染物(磷酸根、镉离子、硝基苯)表现出良好的吸附效果, 其中无机离子吸附过程表现很好的协同效应。(2) 综合利用黏土矿物的硅元素和纳米结构, 创建了制备新型硅基纳米物质的新方法, 所

得的硅基纳米材料具有多孔疏水结构, 比表面积可达 $700 \text{ m}^2/\text{g}$, 表现出良好的 VOCs 吸附性能; 进一步负载活性组分(如贵金属铂/钯)后可制得高活性催化剂, 能高效热催化降解 VOCs; 硅基纳米材料具有良好的储锂活性, 是制备锂电负极材料的理想纳米物质。(3) 研究了多种高活性纳米颗粒(如半导体纳米颗粒、碳纳米颗粒)对水铁矿表面催化活性的影响, 构建了多种新型高效水铁矿基纳米催化剂, 能通过调控电子传递过程增强水铁矿的异相芬顿反应活性。(4) 基于阴-阳离子协同吸附的理论研究结果, 构建了多种基于磁铁矿的吸附/钝化材料, 所得材料吸附/钝化性能好、易通过磁分离回收。上述研究工作建立了纳米矿物资源高质利用的新方法和新途径, 并为环保、储能等领域提供了新材料。

基金项目: 广东省科研事业单位重点研发计划项目(2020B0101370003)、中国科学院创新交叉团队项目(JCTD-2019-15)、中国科学院青年创新促进会项目(2020347)

第一作者简介: 朱润良(1979-), 研究员。E-mail: zhurl@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

有机层状硅酸盐纳米酶的构筑及类漆酶催化活性研究

吕瑞^{1,2}, 孙仕勇^{1*}, 刘瑾, 王可, 曾一凡

1. 西南科技大学非金属矿研究所, 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;

2. 绵阳师范学院, 化学与化学工程学院, 四川 绵阳 621000

黏土矿物因其大的比表面积及层间离子的可交换性, 已广泛用作吸附剂、填料、载体材料等。由于天然黏土矿物组成复杂, 在水中的分散性较差, 限制了其在催化领域的应用。人工合成有机黏土具有规则的二维层状结构及可调控的表面性质, 使其在吸附、催化方面受到了广泛的关注。本研究以天然黏土矿物为结构模型, 通过一步溶胶凝胶法合成得到了含铜的有机层状硅酸盐 (ACP clay), 该材料在保持了天然黏土二维层状结构的基础上, 引入了铜作为催化活性中心, 使得其不仅具有类似天然黏土的高吸附性, 还兼具类似天然酶的催化性。研究表明, ACP clay 能够模拟天然漆酶催化氧气氧化酚类化合物, 通过稳态动力学研究可知, ACP clay 的 K_m 为 0.08 mM 小于天然漆酶的 0.23 mM, 说明其与底物的亲和能力更强, 具有更优异的催化性能。此外, 相较于天然漆酶而言, ACP clay 不仅在极端温度、pH、高盐环境下能发挥稳定的催化作用, 还可重复使用, 克服了天然酶在复杂环境下易失活和无法重复使用的弊端, 说明所构建的 ACP-clay 是天然漆酶理想的替代物。基于以上优势, 本研究进一步模拟天然漆酶催化聚合酚类化合物的途径, 建立了催化聚合水中对苯二酚的方法。在碱

性环境下, ACP clay 在铁氰化钾的作用下, 可将对苯二酚通过自由基聚合转化为多聚物沉淀, 经条件优化后, ACP clay 可在 30 min 内将对苯二酚氧化为多聚物沉淀, 去除率接近 100%。相较于天然矿物材料而言, ACP clay 不仅具有天然黏土矿物优良的吸附性能, 还能模拟天然漆酶高效稳定地将水溶性酚类污染物转化为沉淀去除, 该方案可为水中酚类化合物的去除提供高效、便捷的新途径。

表 1 ACP clay 与其他材料去除对苯二酚效率的比较

材料名称	方法	反应时间	去除率 (%)	参考文献
铁浸渍的活性炭	吸附+催化 H ₂ O ₂ 氧化	4 h	83.56	Ankit T, Susmita D., Vimal C. S., 2019.
Fe ₃ O ₄ @ZIF-8	吸附	150 min	90	Jiang X., Chen H.Y., Liu L.L., et al. 2020.
UV-Fe ₂ O ₃	光催化	60 min	63	Maryam K., Mohammad H., Fatemeh N.B., et al. 2018.
ACP clay	类酶催化聚合	30 min	95.72	本文

基金项目: 国家自然科学基金 (42061134018, 42011530085, 21976148)

第一作者简介: 吕瑞 (1986-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: renny8160@163.com

*通信作者简介: 孙仕勇 (1980-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: shysun@swust.edu.com

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

基于同步辐射 EXAFS 和 STXM 研究铯与黏土矿物作用的微观机制

范桥辉*, 李平, 梁建军

中国科学院西北生态环境资源研究院, 兰州 730000

众所周知,放射性铯在土壤中的地球化学行为主要受黏土矿物的吸附作用控制,但对于其微观机制仍不太清楚。本文采用 EPMA、EXAFS 和 STXM 等研究了不同膨胀性的云母类矿物(伊利石、蛭石和蒙脱石)与 Cs^+ 相互作用的微观过程,探讨了福岛和切尔诺贝利周边土壤中 Cs 的环境地球化学过程。

结果显示,当 HA 存在时, Cs^+ 的吸附在一定程度上受到了抑制,主要原因有:(1) HA 屏蔽了黏土矿物表面的 FES (Frayed Edge Site) 和 II 型型位点;(2)有效层间位点的减少。在蛭石+Cs 和蛭石+Cs+HA (蛭石与 Cs^+ 平衡后加入 HA) 体系中, Cs^+ 主要以内层 (IS) 络合物形态存在;而在蛭石+HA+Cs (蛭石与 HA 平衡后再添加 Cs^+) 体系中, Cs^+ 则以外层(OS) 络合物形式为主。在伊利石的 FES 和层间位点上, Cs^+ 脱水形成内层络合物且不会引起伊利石结构变化。然而在蛭石上, Cs^+ 脱水形成内层络合物,且伴

随蛭石的层间塌陷。在蒙脱石中, Cs^+ 几乎完全以外层 (OS) 络合物的形态吸附在其基面位点上。EXAFS 和 XRD 在分子水平上澄清了 Cs^+ 在三种不同膨胀性层状黏土矿物表面吸附能力的次序:(1) 当 Cs 浓度较低时,伊利石 > 蛭石 > 蒙脱石;(2) 当 Cs 浓度较大时,蛭石 > 蒙脱石 > 伊利石。

放射性铯在土壤和沉积物介质中的迁移行为主要取决于其矿物组成和有机质含量。当云母类层状黏土矿物含量高,放射性 Cs 的迁移能力弱,环境风险小;当有机质含量高,放射性 Cs 的迁移能力强,环境风险高。福岛周边土壤主要是由花岗岩风化而成,其黏土矿物含量高、有机质含量低;对放射性铯的固定能力较强。而切尔诺贝利周边土壤主要属于腐泥型,其黏土矿物含量低、有机质含量非常高;对放射性铯的固定能力较差。因此,放射性铯对福岛周边环境和生态风险明显较切尔诺贝利低。

• 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 •

铁氢氧化物矿物表面酸度的计算研究

张迎春, 刘显东*, 陆现彩

南京大学 地球科学与工程学院内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京 210023

铁氢氧化物矿物广泛存在于各种地表环境中, 因其较高的比表面积与反应活性在污染修复与有机质分解等诸多过程中发挥着重要作用。铁氢氧化物矿物的表面存在多种两性基团, 如单配位、双配位、三配位的 OH/OH_2 等。这些基团在不同 pH 条件下可以释放或得到质子, 使得铁氢氧化物矿物几乎所有表界面过程都表现出 pH 依赖性。因此, 铁氢氧化物矿物表面基团的类型与酸度常数 (pKa) 是理解其界面过程的关键。然而, 目前的实验手段还无法区分铁氢氧化物矿物不同晶面上不同位点的 pKa 。因此, 铁氢氧化物矿物表面基团的 pKa 主要通过理论计算的方式得到。采用 MUSIC 方法, 不同研究者得到的铁氢氧化物矿物表面基团的 pKa 数值差别非常大 (Venema et al., 1998; Boily et al., 2001; Gaboriaud and Ehrhardt, 2003; Boily, 2012), 而第一性原理分子动力学模拟则仅被用于计算针铁矿 (110) 表面单配位位点的 pKa (Leung and Criscenti, 2012)。目前铁氢氧化物矿物

仍缺少一套精确的表面酸度数据集。

本研究采用第一性原理分子动力学模拟计算获得了纤铁矿 (010)、(001)、(100) 表面不同基团的 pKa 。基于表面基团的 pKa , 解释了纤铁矿表面的带电特征, 确定了纤铁矿不同表面络合重金属离子及阴离子的位点。结果表明, 纤铁矿 (010) 表面缺少活性位点, 在反应中表现为惰性; (001) 与 (100) 表面的单配位位点可以络合阳离子与阴离子, 是纤铁矿主要的活性位点; 此外, (001) 表面的双配位、三配位位点也是络合阳离子的活性位点。在确定活性位点的基础上, 我们以砷酸根离子为模型离子, 综合脱附自由能与表面基团的 pKa , 导出了含氧阴离子在不同 pH 条件下的络合机制。结合之前针铁矿表面酸度的研究 (Zhang et al., 2021), 本研究为常见铁氢氧化物矿物提供了一个完整的表面酸度数据集, 为认识铁氢氧化物矿物的表界面过程提供了微观结构信息及热力学数据。

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

粤北八尺花岗岩型稀土矿风化壳矿物学特征 及黏土矿物成因浅析

余亮¹, 刘红梅^{2*}

1. 广东广核矿业开发有限公司, 广州, 510810;

2. 中国科学院广州地球化学研究所 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室/中科院矿物学与成矿学重点实验室, 广州, 510640

八尺稀土矿位于永梅—惠阳凹陷、永梅凹褶断东北侧广东省与江西省接壤处附近的广东省境内。本研究对该矿区某矿点的风化壳剖面从地表起每间隔两米进行了取样, 对所获取的 14 个样品进行了矿物学特征研究, 并初步探讨了样品中稀土元素的主要载体矿物—黏土矿物的成因。

XRD 结果表明, 随着深度的增加, 根据该风化壳剖面的矿物组分及含量, 可分为明显三个区段: 1) 腐殖层 (0~4m 深度), 主要矿物为高岭石 (82.4%~90.6%) 和石英, 以及少量伊利石与三水铝石。三水铝石一般被认为是高岭石或埃洛石进一步风化的结果, 说明风化程度较高, 淋滤作用强烈。2) 全风化层 (4~24m 深度), 主要矿物成分为高岭石 (平均含量为 74.9%)、伊利石 (平均含量为 9.8%)、石英 (平均含量为 9.1%) 以及钾长石 (从 8m 深度开始出现, 其平均含量约 7.7%)。3) 半风化层 (24~28m), 随着深度增加, 黏土矿物高岭石和伊利石明显减少, 其含量分别减至 32.0% 和 5.5%, 石英含量亦下降为 5.8%, 钾长石明显增多, 其含量高达 56.7%。

通过 XRF 测定了该系列样品的主量元素特征, 并计算了相应的化学蚀变指数 CIA 值 (常被用于定量指示风化壳的风化程度)。相关结果表明, 随深度的增加, CIA 值逐渐减小, K、Na 等可迁移性元素流失逐渐减少, 风化程度逐渐降低, 可大致划分为两个范围: 腐殖层以及全风化层的上半段 (0~18m) 的 CIA 值介于 80~100, 尤其是 0~8m 区段, CIA 值介于 94~97, 表明化学风化作用强烈; 全风化层的下半段及半风化层 (18~28m), CIA 值介于 60~80, 说明化学风化作用中等。

结合 XRD 和 CIA 结果可知, 随着风化作用的进行, 钾长石含量降低, 高岭石含量明显增加, 同时伴随着 K_2O 、 Na_2O 流失。前人研究指出, 在花岗岩型风化壳中, 高岭石的成矿母岩常为富含长石的中酸性花岗岩。在酸性环境下, 由风化作用形成的高岭石主要来自两个途径: 钾长石转变为绢云母再转变为高岭石; 钾长石直接水解生成高岭石。由此可见, 该风化壳中高岭石主要源于花岗岩母岩中的钾长石风化。而全风化壳中含量接近 10% 的伊利石, 应为长石向高岭石转变时的中间产物。

基金项目: 广东省科技计划项目 (2020B1212060055)

第一作者简介: 余亮 (1985-), 工程师, 研究方向: 地质矿产勘查。E-mail: 279753468@qq.com

*通信作者简介: 刘红梅 (1985-), 高级工程师, 研究方向: 矿物表面物理化学。E-mail: hmliu@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

温度变化过程中皂石的晶体生长和晶体化学演化特征模型

张朝群^{1,3}, 何宏平^{1,3,4*}, Sabine Petit², 朱建喜^{1,3,4}

1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP), UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers,
F-86073 Poitiers Cedex 9, France;

3. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

4. 深地科学卓越创新中心, 广州 510640

黏土矿物广泛分布于地表, 其形成与演化过程深刻影响着元素的迁移与富集。作为分布最广泛、储量最丰富的黏土矿物之一, 蒙皂石族矿物因具有特殊的晶体结构和化学成分, 对地质环境变化十分敏感, 常随环境变迁不断重组和转变。因此, 探究蒙皂石族矿物的形成及演化过程是深入理解黏土矿物地球化学行为的重要途径。本研究以合成的 2:1 型三八面体蒙皂石族矿物(皂石)为研究对象, 采用谱学、电子显微学的技术方法, 研究了温度变化过程中皂石的晶体生长和晶体化学的演化特征。

本研究在反应时间为 1 天的条件下, 在不同水热温度(室温、50、150、180、200、220℃)下分别合成 Mg 皂石和 Ni 皂石前驱体。随后, 将相同温度下制备的 Mg 皂石和 Ni 皂石前驱体按照 1:1 的摩尔量机械混合以得到不同的初始原料。将不同的初始原料在 220℃ 温度下分别水热处理 2 周, 得到系列 I 样品; 在不同温度(220、300、400 和 500℃)下水热处理 220℃ 温度条件下合成的前驱体的混合物 1 周, 得到系列 II 样品。通过 XRD、FTIR、TEM 和 STEM 对所有前驱

体和合成样品进行表征。FTIR 的结果显示, 前驱体中仅出现 $\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ 和 $\nu\text{Ni}_3\text{OH}$ 谱带, 表明分别合成了纯相的 Mg 皂石和 Ni 皂石。然而, 在后期的合成样品中还出现了 $\nu\text{Mg}_2\text{NiOH}$ 和 $\nu\text{Ni}_2\text{MgOH}$, 表明相应的 Mg 皂石和 Ni 皂石前驱体溶解, 且形成了 Mg-Ni 皂石固溶体。前驱体溶解程度受样品合成温度和样品对应前驱体合成温度之差(ΔT)控制: 较大的 ΔT 会导致较多的前驱体溶解, 进而使合成皂石样品八面体片中 Mg 和 Ni 随机分布程度较高。因此, 皂石八面体片阳离子的分布模式不仅与给定水热温度有关, 而且还与 ΔT 有关, 说明自然界黏土矿物八面体片中元素的分布模式可能不能作为地温计。TEM 和 STEM 结果显示, 当 ΔT 大于零时, 皂石片层生长, 粒径变大。皂石演变主要通过前驱体的部分/完全溶解和 Mg-Ni 皂石的重新结晶生长完成, 该过程可能伴随非传统的固相粘附。本研究提出了一个实验模型, 即通过改变温压条件、记录晶体化学和晶体生长来评估黏土矿物的演化过程。上述模型为更好地理解自然界中黏土矿物的演化对元素循环的贡献提供了重要视角。

基金项目: 2:1 型层状硅酸盐矿物的生长机制及其制约因素(QYZDJ-SSW-DQC023)

第一作者简介: 张朝群(1992-); 职称: 科研助理; 研究方向: 成因矿物学; E-mail: zhangchaoqun@gig.ac.cn

*通信作者简介: 何宏平(hehp@gig.ac.cn), 中科院广州地球化学研究所研究员

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

硅藻土/铁系复合材料活化过硫酸盐性能及机制研究

李春全, 谭焯, 孙志明, 郑水林*

中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

目前, 全世界每年生产超过 2700 万吨含双酚 A 的塑料, 导致土壤、大气、水体中双酚 A 严重超标, 影响人类健康及安全。过硫酸盐活化催化技术是一种高效的高级氧化技术, 近年来被广泛研究, 而过渡金属离子、铁氧体以及碳材料是最常用的活化材料种类, 可高效活化过硫酸盐, 引发链式反应, 促进污染物的快速降解。本报告选用天然圆筛状的硅

藻土为载体, 利用其分散、分离、助催化、助回收等作用, 构建具有纳米-微米多级结构的 CoFe_2O_4 /硅藻土、 $n\text{ZVI}$ /硅藻土以及基于 ZIF 的 Fe-N-C /硅藻土复合材料, 研究其作为高效活化催化剂的作用机理以及对双酚 A 的去除机制, 本研究对基于天然矿物的多级结构材料构筑以及内分泌干扰素的深度去除具有重要意义。

基金项目: 博士后创新人才计划 (BX20190370)

第一作者简介: 李春全 (1992-), 讲师, 研究方向: 矿物材料, E-mail: chunquanli@cumtb.edu.cn

*通信作者简介: 郑水林, (1956-), 博士, 教授, 研究方向: 矿物材料, E-mail: zhengsl@cumtb.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

半导体矿物空位和晶面调控及其表界面作用机制

胡文远^{1,2*}, 陈程¹, 赵宇¹, 刘明学², 董发勤^{2*}

1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳, 621010;

2. 西南科技大学固体废物与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳, 621010

半导体矿物广泛分布于地球关键带, 其参与的物质循环和耦合作用直接驱动 C、N 和 S 等元素的地球化学循环过程并影响环境中污染物的命运、迁移、转化和生物利用度, 相关研究一直是矿物学及其相关领域的研究热点。矿物表界面是半导体矿物参与地球化学反应的载体和窗口, 洞悉其表界面性质和反应机制对深刻理解污染物的地球化学行为具有重要的环境意义。

矿物在关键带地表生境中参与的物理化学反应大多数从矿物表面或是界面开始 (Putnis, 2014), 要阐释矿物反应的本质则需要从表界面入手 (何宏平等, 2018)。由于早期研究手段的局限性, 绝大多数

表界面反应如矿物的溶解及沉淀结晶过程, 研究对象均为随机矿物粉晶, 但这种基于矿物粉晶研究表界面的方法明显存在不足, 并未从微观视角研究矿物的空位演化分异及晶面赋存方式对其地球化学反应性的影响。本研究聚焦地表圈层广泛存在的金红石 TiO_2 、闪锌矿 ZnS 、二硫化钼 MoS_2 半导体矿物, 通过解析空位来源、空位类型及晶面暴露差异等因素对其光催化还原重金属 Cr(VI) 效率及动力学特征的影响机制, 阐述日光催化诱导半导体矿物参与重金属污染物的迁移、转换途径和表界面作用机制。该结果可为采用矿物法进行环境污染治理提供有力数据支撑。

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (41831285), 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB846003)

第一作者简介: 胡文远 (1976-), 副教授, 研究方向: 半导体矿物光催化. E-mail: huwenyuan@swust.edu.cn

*通信作者简介: 董发勤 (1963-), 教授, 博士生导师, 研究方向: 生态环境材料、矿物环境, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

无氧条件下黄铁矿-水界面的羟基化与自氧化

何昭露^{1,2,3}, 杜润香^{1,2,3}, 鲜海洋^{1,2*}, 林泉举^{1,2},
吴逍^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2}, 何宏平^{1,2}

1. 中国科学院 广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室 广东省矿物物理与材料开发研究重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院大学, 北京 100049

黄铁矿作为早期地球表层系统重要的矿物组分, 它与水的作用几乎贯穿整个地质历史发展过程。无氧条件下黄铁矿-水界面产生活性氧 (ROS) 是过去 20 年关于黄铁矿-水界面反应的重要发现。这一发现说明了黄铁矿-水界面反应不仅在现代地球化学及环境化学中扮演着重要角色, 在大氧化前的早期地球表层系统中也可能具有重要作用。ROS 通常具有较高的氧化能力, 比如·OH 的标准氧化还原电位为+2.8 V, H₂O₂ 为+1.78 V, 远高于 O₂ 的+1.23 V, 且黄铁矿具有极强的还原性。因此, 从热力学角度上讲, 黄铁矿表面难以直接将水氧化为 ROS (Buckly, 2015), 而 ROS 可能比 O₂ 更快地氧化黄铁矿自身。然而, 无氧条件下黄铁矿-水界面产生 ROS 的机制及所产生的 ROS 是否会氧化黄铁矿自身还有待厘清。本研究团队前期工作表明, 黄铁矿的表面羟基可能是无氧条件下黄铁矿-水界面产生 ROS 的前驱体。因此, 黄铁矿表面的羟基化机制是解译无氧条件下黄铁矿-水界面自氧化过程的重要基础。

为查明无氧条件下黄铁矿-水界面的羟基化与自氧化过程, 我们采用天然立方体黄铁矿 {100} 单晶开展了原位漫反射红外傅里叶变换光谱 (in-situ DRIFTS) 和准原位 X 射线光电子能谱 (quasi-in-situ XPS) 实验。通过高能球磨和 Ar⁺ 轰击引入缺陷, 对比了黄铁矿与 H₂O 反应前后表面物种的变化。采用密度泛函理论 (DFT) 计算, 通过在完美黄铁矿 {100} 表面引入缺陷, 进一步探究黄铁矿-水界面的羟基化机制。结果表明: (1) 无氧条件下黄铁矿-水界面会发生自氧化反应, 生成高价态的硫物种和铁氧化物; (2) 黄铁矿-水界面的自氧化反应伴随着表面羟基的生成和消耗; (3) 黄铁矿-水界面的羟基源于水分子在黄铁矿表面缺陷位点的解离作用, 是 ROS 产生的物源。在此基础上, 我们还讨论了无氧条件下黄铁矿-水界面发生自氧化的反应过程。这些发现揭示了黄铁矿-水界面的羟基化机制和自氧化现象, 为深入理解黄铁矿-水界面在早期地球环境演化中的重要作用提供认知基础。

基金项目: 中国科学院青年创新促进会资助项目 (2021353)

第一作者简介: 何昭露 (1997-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物表面物理化学. E-mail: hezhaolu@gig.ac.cn

*通信作者简介: 鲜海洋 (1991-), 助理研究员, 研究方向: 表面矿物学与计算矿物学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

稀土元素在针铁矿表面的吸附分异机制：磷酸根的影响

林泉举¹, 梁晓亮^{1,2*}, 何宏平^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料开发研究重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

稀土元素不仅具有重要的经济战略价值, 还是重要的地球化学示踪剂。在表生环境中, 稀土元素的组成与配分特征常用于指示氧化还原条件、气候因素、外源输入、有机质和微生物等因素的影响程度。因而, 其表生地球化学行为受到广泛关注。铁(氢)氧化物广泛分布于风化壳、土壤、沉积物等表生环境中, 具有比表面积大, 反应活性高等特点, 对稀土元素的迁移和富集具有重要的控制作用。含氧酸根广泛存在于地表环境中, 对稀土元素与铁(氢)氧化物表-界面作用具有重要影响, 如: 碳酸根可抑制重稀土(HREE)在铁氧化物表面的吸附, 导致轻稀土在矿物表面相对富集, 也可抑制矿物表面的 Ce 异常特征。

然而, 磷酸根对稀土元素与矿物表-界面作用的影响常被忽视。一方面, 磷酸根是表生环境中常见的络合离子, 广泛存在于土壤、风化壳以及海相沉积(岩)物孔隙水中。磷酸根与稀土离子具有较高的络合常数。由此可见, 磷酸根极可能制约着稀土元素-矿物的界面作用。另一方面, 磷循环与铁循环密切相关, 除部分形成磷灰石等矿物外, 相当一部分磷酸根

吸附于铁(氢)氧化物表面。因此, 磷酸根势必会影响稀土离子在铁氧化物表面的吸附分异机制。探究磷酸根对稀土元素与针铁矿界面作用的制约机制, 有助于理解和掌握稀土元素的表生地球化学行为。

本研究联用宏观吸附实验、原位红外光谱(ATR-FTIR)以及 DFT 量化计算等手段, 考察磷酸根对稀土在针铁矿表面的吸附/分异特征的微观制约机制。宏观吸附实验结果表明, 磷酸根可显著促进针铁矿对稀土的吸附作用, 该作用受 pH、磷酸根浓度等因素的制约。ATR-FTIR 结果表明, 磷酸根与稀土离子的协同吸附效应归因于三元络合物的形成。在中性和酸性条件下磷酸根与稀土离子分别形成双齿络合物和单齿络合物构型。此外, 磷酸根可显著改变针铁矿表面稀土元素的分异特征, 从富集重稀土(HREE)元素向富集中稀土元素(MREE)转变, 其配分曲线呈“帽型”特征。DFT 量化计算结果表明, 中稀土离子与磷酸根形成的三元络合物的吸附自由能最低, 在针铁矿表面的稳定性最高, 这是磷酸根改变稀土离子在针铁矿表面分异特征的根本原因。

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

关键金属的地质冶金学

周有勤

Joe Zhou Mineralogy, Ontario k9l 2a6, Canada

关键金属(Critical Metals)或关键矿产(Critical Minerals)指的是现今社会必需、但安全供应存在较高风险的一类矿产, 主要包括稀有金属(Li、Be、Rb、Cs、Nb、Ta、Zr、Hf、W、Sn), 稀土金属(La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y), 稀散金属(Ga、In、Ge、Tl、Se、Sb、Te、Cd、Re), 稀贵金属(PGE), 电池金属(Co、Ni), 大宗金属(锌、铬、钒、钛、镁、锰、铝)和非金属(重晶石、萤石、石墨)等 50 余种金属、半金属和非金属矿产。这些矿产对很多国家都非常重要, 其缺失将会对经济发展和国家安全造成严重后果, 因此受到世界各资源大国和制造业大国的普遍重视。关键金属的特点是丰度低、矿物粒度细、赋存状态复杂, 且矿石品位、结构构造和矿物学参数在空间上变化大。部分关键金属在自然界很少形成独立矿物, 即使有独立矿物也很少形成独立矿床, 例如镓、铟、锗和铊主要以类质同像的形式赋存于闪锌矿中; 铯主要以类质同像形式

赋存在辉钼矿中; Se、Sb 和 Te 主要呈伴生金属以独立矿物的形式赋存在铜铅锌和金矿石中。稀有、稀土和铂族元素可以形成独立矿床, 但是这些金属在不同的矿床中甚至同一矿床/矿体的不同部位经常呈现不同的赋存状态, 给资源评价和矿物加工带来很大的挑战。硬岩锂矿中锂主要呈锂辉石和锂云母产出, 而钴则很少形成独立矿床, 主要以伴生金属的形式产于各种铜、镍矿石中。关键金属矿产在基本矿物学和赋存状态上的复杂性及其在空间上的多变性决定了这些金属矿产需要采用不同的加工工艺和工艺条件。地质冶金学是以工艺矿物学为基础, 结合矿床学、地球化学、选矿、冶金、采矿和地质工程的一个交叉学科, 重点研究控制选矿和冶金的地质学和矿物学因素, 在矿产资源的评价、开发和利用过程中起着重要的指导作用。本文在简要介绍关键金属的分类、关键性和基本特征的基础上, 重点介绍关键金属的地质冶金学研究方法及其在资源评价和矿物加工领域的应用。

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

方解石活化过一硫酸盐同步去除铅、镉和诺氟沙星

储梓杨, 刘海波*, 陈天虎, 陈冬, 邹雪华

纳米矿物与污染控制安徽省普通高校重点实验室, 合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥 230009

抗生素改变了细菌疾病防治的方式, 给人们的生活带来了极大的便利。但抗生素的大规模生产和不合理使用, 造成了重金属与抗生素协同排放、复合污染生态环境的窘状。并且, 多种抗生素可以通过桥接、螯合、及连接等方式和重金属离子形成金属络合物, 加速了重金属、抗性细菌和抗性基因的传播。因此, 抗生素与重金属复合污染构成了比单一污染更为严重的环境问题。针对抗生素和重金属复合污染, 基于过一硫酸盐高级氧化技术产生的强氧化性物种可以快速氧化降解有机污染物, 却难以有效沉淀和回收重金属离子; 化学沉淀法是处理重金属污染最有效、最广泛的工艺, 但在面对废水中的络合配体和有机污染物时也显得力所不及。如何高效同步去除有机物和重金属已成为水处理领域的一大难题。

近年来, 有大量研究和报道指出: 碳酸根(CO_3^{2-})可以活化过一硫酸盐(PMS)和过二硫酸盐(PDS), 产生单线态氧($^1\text{O}_2$)、超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\bullet-}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)和羟基自由基($\bullet\text{OH}$)等反应活性物种, 快速氧化降解多种有机污染物。同时, 金属碳酸盐沉淀物比金属氢氧化物沉淀更易于沉降和脱水, 碳酸盐沉淀法成为替代氢氧化物沉淀法固定重金

属的有效处理技术。然而, 很少有研究人员关注到, 可以利用碳酸盐矿物的能够吸附和沉淀重金属离子的特性, 在活化 PMS 降解有机污染物的同时加速重金属离子的去除。

方解石作为一种储量丰富的天然碳酸盐矿物, 其溶解和水解的过程中释放的 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 可以维持稳定的碱性环境, 是一种非常理想的 PMS 活化剂和重金属离子吸附剂。本研究选取水体中检出率高对环境危害严重的铅(Pb(II))、镉(Cd(II))和诺氟沙星(NOR)为目标污染物, 方解石为 PMS 活化剂, 系统地研究了方解石活化 PMS 同步去除 Pb(II)、Cd(II)和 NOR 的性能及机理。研究表明: (1) 方解石活化 PMS 在 60 分钟内去除了 97.5% Pb(II)、96.0% Cd(II)和 98.1% NOR; (2) $^1\text{O}_2$ 是主导 NOR 降解的反应活性物种, Pb(II)和 Cd(II)分别通过表面络合和 CO_3^{2-} 沉淀的方式得以去除; (3) 由 PMS 氧化表面络合 Pb(II)产生的固相 Pb(IV)促进了 NOR 的降解。这项研究展现了天然碳酸盐矿物激活 PMS 处理抗生素和重金属离子复合污染的前景。此外, 关于固相 Pb(IV)的形成及其增强 NOR 降解的发现, 为在重金属离子存在下去除有机物提供了新的理解。

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(PA2019GDQT0009)

第一作者简介: 储梓杨 (1996-), 博士研究生, 研究方向: 纳米矿物与环境材料. E-mail: chuziyang@mail.hfut.edu.cn

*通信作者简介: 刘海波 (1984-), 副教授, 研究方向: 纳米矿物与环境材料. E-mail: liuhaibosky116@hfut.edu.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

离子吸附型稀土原位电动开采新技术

王高锋^{1,2,3}, 徐洁^{1,2,3}, 冉凌瑜^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2,3*}, 何宏平^{1,2,3}

1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院广州地球化学研究所深地科学卓越研究中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

离子吸附型稀土是我国的特色资源, 为全世界提供了 90% 以上的中重稀土。然而, 现有的离子吸附型稀土开采工艺 (铵盐原地浸取技术) 存在生态环境破坏严重、浸出周期长、资源提取率低等问题, 严重制约了我国离子吸附型稀土资源的开采利用, 稀土开采行业亟需研发新一代高效、绿色的开采技术。为此, 我们研发了一种离子吸附型稀土原位电动开采新技术。我们先后完成了土柱模拟实验、放大试验和场地示范。与传统铵法开采技术相比, 电动法稀土开采的效率显著提高。实验表明: 电动法在 67 h 稀土回收率可达到 96%, 而传统铵法在 130h 稀土回收率仅为 60% 左右。基于模拟实验和放大试验的结果, 我们在广州周边某稀土富集区进行了原

位场地试验。结果表明, 仅 11 天, 电动法稀土开采效率即可达到 90% 以上, 且浸取剂用量较传统铵法降低了约 80%, 取得了良好的效果。该技术是以直流电场产生的电迁移和电渗作用为核心, 通过电场作用驱动矿体中稀土离子的强化交换, 并驱使稀土离子向阴极定向迁移, 克服了以往靠水流重力自然下渗过程中“跑冒滴漏”的弊端; 同时, 电渗排水过程可避免滑坡等地质灾害的发生, 具有环境污染少和稀土提取率高两方面的显著优势, 有望成为新一代高效、绿色的稀土开采技术。同时, 该技术也为其它以离子态等形式赋存的金属矿产资源 (如红土型镍矿、风化型钨矿床等) 的开采提供了技术支撑。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究重大项目 (2019B030302013); 国家重点研发计划 (2021YFC2901701); 广东省科技创新领军人才项目 (2019TX05L169); 广东省重点实验室运行项目 (2020B1212060055)。

第一作者简介: 王高锋 (1993-), 男, 副研究员, 研究方向: 离子吸附型稀土矿产开采与环境效应. E-mail: wanggaofeng@gig.ac.cn

*通信作者简介: 朱建喜 (1973-), 男, 研究员, 研究方向: 离子吸附型稀土矿产开采与环境效应、黏土矿物材料、关键金属元素微观赋存状态. E-mail: zhujx@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

氢气在粘土矿物中的高压吸附: 对天然氢气勘探的启示

王璐¹, 金之钧^{2*}

1. 北京大学能源研究院, 北京 100871;

2. 中国石化勘探开发研究院 北京 100728

天然氢已在许多环境中被广泛检测到。然而, 迄今为止, 关于氢在地质构造中的赋存情况的认识非常有限。黏土矿物因其比表面积大而具有较大的吸附能力, 广泛分布于地下。为了确定氢是否能吸附在粘土矿物上, 采用蒙脱石、绿泥石、海泡石、坡缕石、高岭石和伊利石 6 种粘土矿物在不同温度(0、25、45 和 75°C)和压力(最高 18mpa)下进行氢吸附分析。此外, 通过密度泛函理论(DFT)和大正则蒙特卡罗(GCMC)进行多尺度模拟, 进一步探索粘土矿物在体相中的氢

吸附机理。结果表明, 海泡石、坡缕石的过量吸附量远高于蒙脱石和绿泥石, 伊利石、高岭石的过剩吸附量很低, 接近检测限。不同粘土中氢吸附容量(HAC)的变化主要是由于其孔隙结构(即比表面积)的差异。更复杂的孔隙结构和更大的比表面积可以为氢分子提供更多的吸附位点。对每一种粘土矿物, HAC 随压力增大而增大, 随温度降低而减小。本研究突出了粘土矿物对氢的吸附特征, 有助于更好地认识地下氢的自然赋存规律, 为地质氢勘探提供了潜在的应用前景。

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFA0708500)

第一作者简介: 王璐(1997-), 博士研究生, 研究方向: 天然氢气储集. E-mail: 1901110610@pku.edu.cn

*通信作者简介: 金之钧(1957-), 教授, 研究方向: 页岩油, 有机无机相互作用, 天然氢气. E-mail: jinzj1957@pku.edu.cn

· 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 ·

稀土离子在三水铝石表面的吸附特性研究

周宗可^{1, 2}, 覃宗华^{1*}, 万泉¹, 于文彬¹, 聂信¹

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

稀土作为一种战略性矿产资源, 广泛应用于电子、新能源、国防等众多领域。近年来, 越来越多的勘探研究发现, 不少铝土矿中也存在稀土富集的现象, 甚至达到工业品位, 具有巨大的资源综合利用潜力。三水铝石作为铝土矿中的重要组成矿物, 其对稀土离子的吸附特性研究有助于解释铝土矿中稀土元素的富集和分异机制以及尾矿和赤泥中稀土元素的回收; 同时, 由于三水铝石和黏土矿物结构上的相关性, 此类研究对于解释黏土矿物对稀土元素的吸附机理也具有一定的指导意义, 但目前相关实验研究较少。

本研究在对三水铝石的结构和表面性质进行表征分析的基础上, 采用批式实验的方法, 以 La 和 Y 分别作为轻稀土和重稀土元素的代表, 探讨了吸附时间, 溶液 pH 值和背景电解质浓度等因素对三水铝石吸附稀土离子的影响, 并对吸附过程的动力学和热力学进行了分析。

研究表明, 三水铝石样品物相单一, 结晶性良好, 呈典型的片状结构。三水铝石吸附稀土离子在 72 小时内接近平衡。在溶液 pH 为 4~7 范围内, 三水铝石对稀土离子的吸附率随着 pH 的增加而升高; 同时, 吸附率随着背景电解质浓度的增加而增加。通过电位滴定确定三水铝石样品的表观零电荷点 (PZC) 在 10 附近, 因此, 在 pH 为 4~7 时, 三水铝石样品在溶液中由于质子化效应, 表面带正电荷, 与稀土离子之间存在静电斥力, 推测吸附过程主要是由于稀土离子与三水铝石之间形成内圈络合物。通过对比轻稀土和重稀土的吸附行为发现, 三水铝石对 La³⁺的吸附量更高, 这是由于 La³⁺较 Y³⁺具有更大的离子半径, 这一实验规律与铝土矿中轻稀土较重稀土更为富集的现象一致。此外, 对吸附过程进行热力学和动力学模型拟合分析发现, 三水铝石对稀土离子的吸附更符合 Langmuir 单层吸附模型和准二级动力学模型。

基金项目: 贵州省科技计划项目 (编号: 黔科合基础[2019]1460 号), 中国科学院战略性先导科技专项 B 类项目 (编号: XDB41000000), 矿床地球化学国家重点实验室领域前沿项目 (编号: SKLODG-2018-01)

第一作者简介: 周宗可 (1996-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物-水界面相互作用. E-mail: zhouzongke@mail.gyig.ac.cn

*通信作者简介: 覃宗华 (1983-), 副研究员, 研究方向: 矿物-水界面相互作用. E-mail: qinzonghua@mail.gyig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

半导体矿物催化转化环境污染物的界面过程与机制

陈洪*

半导体矿物是地球矿物的重要组成部分，本论文将以黄铜矿、钛铁矿为例，介绍其在 Cr(VI)还原、CO₂还原、有机污染物催化分解过

程中的界面反应动力学过程与微观机制。为开发此类矿物材料在环境工程中的应用提供一定的参考依据。

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

蒙皂石族矿物晶体结构解析的新方法

陶奇^{1*}, 杏朝刚², 杨龙³, 吕光烈², 何宏平¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640;

2. 浙江大学农环测试中心, 杭州 310058;

3. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804;

蒙皂石族矿物(简称:蒙皂石)是地球近地表、火星表面等环境中含量最丰富的粘土矿物,它们在元素的富集和迁移等地质过程中起着至关重要的作用。同时,作为一类天然二维无机纳米材料,它们在催化、发光材料、吸附等领域有着广泛的应用。蒙皂石相邻结构层间结合力弱,极易发生平移或旋转,从而破坏了堆垛方向(c^*)上的周期性。其中,完全随机的层平移与旋转被定义为涡轮无序层(Turbostratically disordered layers),它们普遍存在于蒙皂石的结构中。涡轮无序层在粉晶 XRD 图中表现为靠近 $hk0$ 位置呈现极端不对称的宽化衍射峰。此类衍射峰无法被建立在三维周期性结构衍射基础上的标准 Rietveld 相定量方法正确拟合出来。因此,标准的 Rietveld 方法无法应用于蒙皂石晶体解析和定量分析。同时,蒙皂石结晶度较低,在高能电子轰击下结构易脱羟而坍塌,因此也难以获得其理想的选区电子衍射花样。并且,直接获得蒙皂石单晶的可能性非常小(目前仅有一例成功合成 F 取代汉克托石单晶的报道)。鉴于上述原因,此前尚无能直接准确解析蒙皂石结构的方法。

鉴于此,本研究合成了无铝锌皂石(Zincsilite)及其镁取代产物。所得产物具有典型的三八面体蒙皂石特征结构,XRD 图和树脂包埋超细切片样品的 TEM 照片显示出涡轮无序结构层特征在测定其元素组成、层电荷(依阳离子交换容量 CEC 计)和 Hofmann-Klemmen 效应测试的基础上,论证了其结构电荷来源于八面体的 Zn 缺位(\square)。由于蒙皂石不具有 c^* 方向的周期性,我们选用对长程与短程均能有效表征的对分布函数(PDF)方法对其层内局域结构进行分析。结果显示,产物结构层中具有一个尺寸 $\sim 24 \text{ \AA}$ 的相干晶畴,与三斜对称性、C-1 空间群的滑石模型近乎完美匹配($R_w=0.037$)。最后,采用 Material Studio 软件重建了蒙皂石层间离子和结构羟基,并采用 CASTEP 模块对其作进一步的 DFT 优化。优化结果显示,S-Zn₄具有三斜对称性、P-1 空间群,晶胞参数为: $a=5.294 \text{ \AA}$, $b=9.162 \text{ \AA}$, $c=12.800 \text{ \AA}$, $\alpha=90.788^\circ$, $\beta=98.345^\circ$ 和 $\gamma=90.399^\circ$ 。本研究所述方法也适用于所有蒙皂石族矿物、具有涡轮无序层或层缺陷(平移、旋转等)结构的其它层状矿物、以及其它类型二维材料的晶体结构解析。

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

埃洛石和纤蛇纹石的结构活化及其用于磷的高效吸附

魏燕富^{1*}, 袁鹏^{2,3}, 吴宏海⁴, 杜培鑫⁵

1. 澳门科技大学 澳门环境研究院/澳门海岸带生态环境国家野外科学观测研究站, 澳门, 999078;
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州, 510640;
3. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;
4. 华南师范大学 环境学院, 广州, 510006;
5. 澳门科技大学 月球与行星科学国家重点实验室, 澳门, 999078

埃洛石和纤蛇纹石均为具有独特管状纳米结构和高表面反应活性的天然粘(黏)土矿物, 具有价格低廉、储量丰富和环境友好等特点, 在环保、能源、化工等领域拥有广阔应用前景。埃洛石结构单元层由铝氧八面体片和硅氧四面体片通过顶角氧连接构成, 纤蛇纹石结构单元层由氢氧镁石八面体片和硅氧四面体片构成。然而, 在应用中, 二者的特殊纳米结构及表面反应性并未得到充分利用。例如, 对于上述粘土矿物和金属氧化物或氢氧化物复合所构建的除磷吸附材料, 粘土矿物往往仅充当载体, 其本身所提供的参与吸附反应的活性位点有限。

近期, 我们发现了埃洛石、纤蛇纹石与碳酸氧镧(LO)前驱体共煅烧时能够在较低温度下发生活化的现象。基于聚焦离子束(FIB)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和X射线能量色散光谱(EDS)、X射线光电子能谱(XPS)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)

和X射线近边吸收结构谱(XANES)等分析方法, 我们发现: 埃洛石、纤蛇纹石在较低温度(450℃)下共煅烧时即能被活化, 形成无定形纳米氧化铝或纳米氧化镁。这些纳米颗粒参与对磷的吸附, 使得复合物的吸附性得到显著提高。以蛇纹石为例, 镧负载蛇纹石对磷酸根离子的吸附量达135.2 mg P/g, 其中氧化镁与LO对磷吸附的贡献分别占28.3 mol%和71.7 mol%。此外, 纤蛇纹石基除磷吸附剂可通过碱活化进行再生; 在一定浓度碱液作用下, 纤蛇纹石中的部分镁发生溶出, 生成具有磷吸附特性的氢氧化镁纳米颗粒; 且在再生过程中, 吸附剂除磷性能逐渐增强, 第八次再生后的除磷效果甚至高于初始吸附剂。本研究的发现——埃洛石、纤蛇纹石在热/碱活化后形成纳米氧化铝、氧化镁、氢氧化镁等, 从而提供新吸附活性位——为相关矿物的复合材料研制和环境领域应用提供了新的思路。

• 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 •

典型矿物与纳米塑料异团聚的机制研究

谢瑞茵^{1,2}, 王景鑫², 聂信^{1*}, 万泉¹

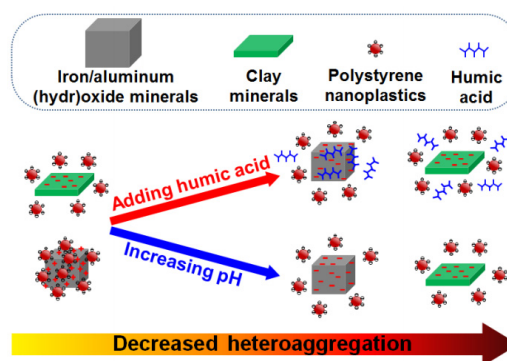
1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 生态环境与资源利用研究中心, 贵阳 550081;

2. 广东药科大学公共卫生学院, 广东省公共卫生检测与评价工程技术研究中心, 广州 510310

纳米塑料(NPs)由于具有较高的化学稳定性、持久性、吸附能力和生物利用度, 已经成为全球日益关注的新兴污染物。由于比表面积大、表面官能团和吸附位点丰富, 无处不在的 NPs 可以作为有机污染物、重金属、抗生素抗性基因、塑料添加剂、病原微生物等有毒污染物积累和扩散的重要载体, 使 NPs 具有更高的生物毒性, 对生物和人类健康带来更大的风险 (Abdolahpur Monikh et al., 2020; Nie et al., 2022; Yu et al., 2019; Zhou et al., 2022)。在土壤和沉积物中广泛存在的各种矿物将不可避免地会与 NPs 发生相互作用, 矿物和纳米塑料之间的异团聚将是控制 NPs 在环境中迁移、归趋和生态风险的关键机制, 从而可能改变环境中相关污染物的地球化学行为和毒性。因此, 阐明矿物和纳米塑料在环境中异团聚的机制, 对于评估纳米塑料的环境命运和生态风险具有重要的意义。

本研究探讨了纳米塑料和典型矿物在水环境中的异团聚及作用机制。结果表明, 铁氧化物和铝氧化物能快速吸附纳米塑料颗粒, 粘土矿物对纳米塑料颗粒的吸附作用较弱。Fe-OH 和 Al-OH 在酸性条件下质子化后表面带正电, 其与负电的纳米塑料颗粒间的静电作用导致吸附。添加腐殖酸后, 纳米塑料颗粒的吸附速率显著降低。腐殖酸会吸附于含铁/铝矿物表面, 造成含铁/铝矿物表面电势由正电转变为负电,

使得其与纳米塑料颗粒产生静电斥力。静电作用、范德华力和配体交换主导了纳米塑料颗粒和针铁矿的相互作用。由于增加的静电斥力, 纳米塑料颗粒的异团聚率随着 pH 的升高而降低。随着离子强度的增大, 由于静电屏蔽和自团聚, 纳米塑料颗粒的团聚率先减后增。加入各种阴阳离子, 可以通过压缩双电层以及竞争吸附位点从而减少了纳米塑料颗粒和针铁矿的异团聚, 抑制效果与离子价态成正比。由于增大的静电斥力、空间位阻以及竞争吸附位点, 有机大分子(腐殖酸、海藻酸钠、牛血清白蛋白)同样也会阻碍纳米塑料颗粒的异团聚。上述结果表明了纳米塑料颗粒和矿物相互作用的复杂性, 为理解纳米塑料颗粒在自然环境中的迁移机制和环境命运提供有价值的实验依据。



基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (XDB41000000), 国家自然科学基金项目 (批准号: 41902041, 41872046), 贵州省科技项目 ([2020]1Z039), 广州市科技计划项目(202102020335)

第一作者简介: 谢瑞茵 (1993-), 研究生, 研究方向: 环境矿物学、纳米地球化学及环境污染与人体健康. E-mail:xry12128@163.com

*通信作者简介: 聂信 (1986-), 副研究员, 研究方向: 环境矿物学及纳米地球化学. E-mail:niexin2004@163.com

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

太古代陆地表面的地球动力学氧化

吴逍, 朱建喜, 鲜海洋, 杨宜坪, 何宏平*

中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室, 广州 510640

一个太古代岩石记录的悖论是, 地球大气在大氧化事件(GOE, 大约 25 亿年前)之前极度缺氧, 但大陆地表却发生了氧化风化, 这究竟是如何出现的? 为了解决这个矛盾, Ono et al. (2006)提出地球大气在 GOE 之前已经发生了弱氧化, 随后 Anbar et al. (2007)提出临近大氧化事件的一些氧的味道(Oxygen Whiffs), 底栖微生物席中产氧光合细菌释放的氧气也可导致“氧绿洲”的形成。值得注意的是, 由于蓝细菌起源时间很有可能不早于 31 亿年前, 早期的氧化风化事件则与产氧光合作用解耦, 更有可能是非生物氧化剂所导致的, 但大气光化学过程通量极低, 远不足以导致已观察到的岩石记录, 而矿物光化学氧化是否可以影响 S 的质量分馏信号也尚不可知。因此, 发现具有重要地质意义的非生物产氧途径是破解早期地球宜居性演变的关键钥匙。He et al. (2021)发现, 石英新鲜表面的自由基(如 $\text{SiO}\cdot$ 和 $\text{SiOO}\cdot$)与水反应可以产生氧气(O_2)和过氧化氢(H_2O_2)等活性氧(ROS)。硅酸盐矿物与石英含有相同的结构单元—硅氧四面体, 是否也存在这种由 Si-O 键均裂形成自由基并产生氧化剂的

机制? 我们从硅酸盐矿物晶体构造规则出发, 选取了晶体结构连续变化的矿物序列, 开展了机械研磨和矿物-水界面产氧实验, 采用第一性原理和谱学手段分析了 Si-O 键均裂形成自由基的几率和表面自由基位点密度, 结合数据汇编方法演绎了硅酸盐岩石的 ROS 产量及其在历史上的变化。结果表明: (1) 大多数硅酸盐矿物均可产生 ROS, 架状结构的硅酸盐矿物(长石和石英)的 ROS 产量显著高于橄榄石和辉石等具低维硅氧骨干的矿物; (2) 架状矿物中 Si-O 键均裂形成自由基的几率总体上高于低维硅氧骨干的矿物, 由此产生更高的表面自由基位点密度; (3) 长英质岩石 ROS 产量高于铁镁质岩石, 地表岩石在物理风化的 ROS 产量中随地壳 SiO_2 含量增高而增加; (4) 中太古代的超级山脉作为“造山产氧工厂”, 矿物机械化学产氧通量达到 $1.73 \times 10^8 \sim 1.17 \times 10^9 \text{ mol yr}^{-1}$, 并随着大陆地壳生长和长英质化而渐进式增加。矿物机械化学氧化剂可能氧化动员大量营养元素迁移至海洋, 促进太古代生物圈的兴盛, 这可能是一种关联岩石圈-生物圈协同演化的内在机制。

基金项目: 硅酸盐矿物-水界面产生活性氧及其氧化 Ce(III)的机制 (No. 42202037)

第一作者简介: 吴逍 (1991-), 在站博士后, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: wuxiao@gig.ac.cn

*通信作者简介: 何宏平 (1967-), 研究员, 研究方向: 矿物学. E-mail: hehp@gig.ac.cn

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

铁赋存对水铝英石吸附阴离子碘的影响及其机理

王顺^{1,2,5}, 张燕君¹, 袁鹏^{3,5,*}, 杜培鑫⁴, 刘冬⁵, 梅占奎¹, 赵金奎^{1,2}, 王浩^{1,*}

1. 松山湖材料实验室, 东莞, 523808;

2. 中国科学院物理研究所, 北京, 100190;

3. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州, 510006;

4. 澳门科技大学 月球与行星科学国家重点实验室, 澳门, 999078;

5. 中国科学院广州地球化学研究所 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州, 510640

在核能的开发和利用过程中,不可避免地产生大量的放射性废物,如何对其进行经济、安全、有效地处理与处置关乎核环境安全。放射性碘是核废物处理与处置工程中重点关注的核素之一。无机碘在环境中多以 Γ 和 IO_3^- 的形式存在,具有可吸附性弱、迁移性高等特征;放射性碘一旦进入环境,将对环境和人类健康构成严重威胁。放射性碘阴离子的有效去除已成为治理环境放射性污染的主要瓶颈性问题之一。

水铝英石是一种短程有序的纳米粘(黏)土矿物,具有独特的阴离子吸附能力,并且,水铝英石天然储量较丰富,广泛存在于风化壳淋积层、火山灰风化壤等表生风化沉积环境;其作为绿色、经济的吸附剂应用于放射性核素阴离子高效吸附领域的潜力巨大。天然水铝英石矿石中常含有一定量的铁(Fe)元素,除表面吸附的铁氧化物外,部分铁元素还可通过铁-铝类质同象置换进入水铝英石的铝氧八面体结构。然而,迄今为止,尚未有研究关注铁赋存对水铝英石吸附阴离子的影响,这制约了对水铝英石的环境效应的准确解读及矿物资源的利用。为此,我们以 Fe(III)为铁源,采用直接合成法和负载-扩散法制备了不同 Fe 赋存形式和铁含量的水铝英石,并对比开展了其对阴离子碘的吸附研究,并初步探讨了水铝英石的“微结构-表面基团-阴离子碘吸附性能”之间的制约关系。

结果表明,水铝英石对 IO_3^- 和 Γ 均具有强的吸附性和高的吸附容量,且对 IO_3^- 具有较高的选择性。在弱酸性 ($\text{pH} = 5.52$) 条件下,水铝英石对 IO_3^- 的最大吸附量约为 0.23 mmol/g , 吸附分配系数 (K_d) 高达 282 mL/g , 比蒙脱石、高岭石、伊利石等矿物的亲和性(以 K_d 计)和吸附能力高 1~2 个数量级。 IO_3^- 主要通过外球表面络合的形式与水铝英石表面的 Al-OH_2^+ 发生作用,而 Γ 主要通过弱静电作用吸附在外层,易发生脱附。此外,吸附过程中,部分 IO_3^- 被还原为 Γ 。

铁元素的添加方式和添加量对水铝英石的吸附性能具有重要影响。由于负载-扩散法制备的样品中含有较多的无定形铁氧化物,样品团聚严重,其对 IO_3^- 亲和性(即 K_d 值)略低于直接合成法制备的含铁矿样。随水铝英石中 Fe 含量的增加, IO_3^- 在含 Fe 水铝英石表面的吸附 K_d 值显著增加,在 Fe 含量为 20% 时,其 K_d 值约为不含 Fe 矿样的 4~5 倍;这可能与其表面 Fe-OH 的含量增加有关。研究还发现, Γ 主要通过外球表面络合的形式与质子化的 Fe-OH 和 Al-OH 相互作用,而 IO_3^- 主要通过外层表面络合和内层表面络合两种方式与 Fe-OH 相互作用。上述结果为理解自然环境中放射性核素碘的分布规律并预测其迁移行为提供了科学判据,也为水铝英石这一天然纳米矿物资源应用于放射性污染的处理与处置提供了新的依据。

基金项目: 广东省自然科学基金(2023A1515012770); 国家自然科学基金(42002033、41972046); 广东省科技计划项目(2020B1212060055)

第一作者简介: 王顺(1992-), 助理研究员, 研究方向: 环境矿物学与应用矿物学、矿物表界面物理化学. E-mail: wangshun@sslslab.org.cn

*通信作者简介: 袁鹏(1975-), 研究员, 研究方向: 应用矿物学及其资源环境和生态效应. E-mail: yuanpeng@gdut.edu.cn

王浩(1971-), 研究员, 研究方向: 软物质表界面物理化学、中子散射技术及其应用. E-mail: wangh@sslslab.org.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

多元一体极化 Cd/CdS/埃洛石矿物复合材料光催化产氢性能研究

林森, 孙仕勇*, 王可, 吕瑞

西南科技大学 环境与资源学院 固体废物处理与资源化教育部重点实验室 绵阳 621010

煤、石油和天然气等传统能源的过渡消耗, 伴随着各类环境污染问题的出现正制约着社会经济的可持续发展, 因此研究与开发新型绿色能源技术具有重要的意义。近年来, 以半导体材料为基础, 通过模拟太阳光能进行的光解水产氢技术, 凭借其反应条件温和、绿色无污染等优势, 被视为未来缓解能源和环境问题最具前景的战略技术之一。硫化物半导体材料因其灵活可调的带隙结构以及较强的可见光吸收性能, 是光催化产氢的一类理想光催化剂, 但受限于光催化反应过程中光生载流子易复合、光腐蚀现象严重等缺陷, 制约着材料产氢性能的提高, 而一些传统改进方法如表面改性、异质构建、离子掺杂等对于硫化物材料光催化性能的改善并不尽如人意。本研究以六方相硫化镉 (CdS) 为目标,

在前人工作基础上, 提出了“多元合一”协同增强 CdS 光催化产氢性能, 即首先通过静电自组装策略将 CdS 负载于矿物埃洛石表面, 之后利用紫外光对材料进行原位光还原处理, 最后通过外界电场的施加对材料进行电晕极化处理。研究表明, 所构建的 Cd/CdS/埃洛石矿物复合材料中, 埃洛石的表面分散效应、原位紫外光还原所产生的表面原子缺陷以及电晕极化对于 CdS 晶体内部自发极化电场的增强, 三者共同促进复合材料产氢性能的提高。在可见光 ($\lambda=420\text{ nm}$) 条件下, 材料的最佳产氢速率为 32.11 mmol/g/h , 较纯 CdS 提高 33 倍, 在 $\lambda=420\text{ nm}$ 处的表观量子效率达到 45.13%。研究工作为设计与开发新型高效矿物基复合光催化材料并促进其产氢性能的提高提供了指导和借鉴意义。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42061134018); 西南科技大学博士研究基金 (含人才引进) 项目 (22zx7173)

第一作者简介: 林森 (1992-), 讲师, 研究方向: 矿物复合材料与环境催化. E-mail: lsen@swust.edu.cn

*通信作者简介: 孙仕勇 (1980-), 教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: shysun@swust.edu.cn

• 专题 2: 矿物表面过程与矿物资源高效利用 •

埃洛石基纳米结构酶复合级联催化系统的构筑及催化性能研究

王可, 孙仕勇*, 林森, 吕瑞

西南科技大学 环境与资源学院 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 绵阳 621010

生物体内进行的各种精妙的生化过程,如蛋白质合成、信号转导和生物代谢等,均需要多种酶协同运作,其中一种酶的产物是另一种酶的底物。通过将多种酶限制在一定的空间内以提高局部空间内底物/酶的浓度、降低传质阻力和最大限度的减少中间产物的分解,可以有效提高多酶级联催化反应的效率并且有助于维持人体正常的生理代谢过程。受生物体内多酶级联催化反应微系统的启发,许多科学家试图构建类似于体内的高效多酶级联催化反应系统,并将其推广至工程应用。然而,天然酶稳定性差、级联催化效率不高、产物回收困难等因素限制了体外多酶级联催化反应系统的发展。因此,目前在体外构建多酶级联催化反应系统的研究重点是通过将双酶或多酶共固定在合适的支持物、载体或组装酶上。其中,多酶共固定化因可实现底物通道效应,反应过程中操作少、反应器体积小、易于储存、稳定性高等优点受到了广泛关注。

受此启发,在碱活化的埃洛石纳米管(AHNTs)表面原位合成了具有类过氧化物酶催化活性的铁氨

基粘土(FeAC),并将天然酶(葡萄糖氧化酶,GOx)固定在其上,构建了高效的GOx-FeAc@AHNTs级联催化反应系统。其中,FeAc@AHNTs不仅可以作为固定化酶的载体,还可以与GOx组成双酶级联催化反应系统。埃洛石纳米管(HNTs)独特的电荷特性、大比表面积和外表面的永久负电荷,使得具有高水分散性和带高密度正电荷-NH₃⁺基团的FeAC在其外表面能准确地原位生长。因此,HNTs被认为是整合酶-纳米酶微系统的一个很有前景的粘土矿物材料。得益于所构建的酶-纳米酶级联催化反应系统的微隔室和底物通道效应,GOx-FeAc@AHNTs表现出比天然酶系统更好的催化性能,稳定性和重复利用性。随后,将GOx-FeAc@AHNTs用于葡萄糖比色检测,实验结果表明,此系统对葡萄糖的检测具有较低检测限(0.47 μM/L),可以实现对葡萄糖便捷,灵敏的检测。这种埃洛石基酶-纳米酶级联催化反应系统不但为拓展埃洛石的工程应用提供了一定的参考,也为在有限的空间内构建多酶级联催化体系提供了一个简单有效的范例。

基金项目: 国家自然科学基金(42061134018)

第一作者简介: 王可(1995-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物功能材料. E-mail: wangke066@126.com

*通信作者简介: 孙仕勇(1980-), 教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: shysun@swust.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

离子吸附型稀土尾矿的地聚反应机理及离子固定化

张佰发^{1,2}, 袁鹏^{1,2*}, 玉婷¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

广泛分布于华南地区的离子吸附型稀土矿是我国的关键矿产资源之一; 其稀土主要以(水合)阳离子形式吸附在粘(黏)土矿物表面。由于此类稀土矿品位低, 在稀土提取后产生了大量的稀土尾矿, 其堆积易造成滑坡、水土流失、重金属污染, 对环境和生态构成威胁, 亟待高效处理。

碱激发地聚反应是指具有活性铝硅酸盐物质在强碱作用下溶解-重组-固化形成具有三维网络结构地聚物的反应。地聚物具有优异的力学性能、耐久性能和离子固定性能; 并且其生产过程简单、能耗低、CO₂ 排放量少, 是替代硅酸盐水泥的潜力材料。

针对稀土尾矿含有大量粘土矿物(如埃洛石、高岭石、伊利石等)这一特征, 通过地聚反应处置此类尾矿既能够大量消纳尾矿, 有可能获得性能优异的地

聚物, 且能固定重金属离子。基于此思路, 本研究通过调节地聚反应过程的碱激发剂浓度、模数、反应温度、液固比, 使得稀土尾矿中的粘土矿物溶解更加充分, 制备地聚物抗压强度最高达到 28.5 MPa。重金属离子(Pb²⁺, Cd²⁺)改变了稀土尾矿基地聚物的化学成分, 从而一定程度上降低碱激发产物的强度。但同时, 重金属离子能够被有效地固定在稀土尾矿基地聚物的网络中, Pb²⁺固定率达 99%以上, 而 Cd²⁺的固定率在 92%-94%之间。在地聚反应过程中, 重金属离子通过与 Si-O⁻、Al-O⁻形成 T(Si, Al)-O-M(Pb, Cd)键, 或通过静电作用与带负电的[AlO₄]⁻相互吸引, 被固定于尾矿基地聚物的结构网络中。上述研究结果对地聚反应用于稀土尾矿的合理处置和资源化利用提供了依据。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41972045)、国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目

第一作者简介: 张佰发(1989-), 助理研究员, 研究方向: 应用矿物学. E-mail: zhangbaiifa@gdut.edu.cn

*通信作者简介: 袁鹏(1975-), 教授, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: yuanpeng@gdut.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

埃洛石用于石灰石煅烧粘土水泥: 方法和机理

玉婷¹, 袁鹏^{1, 2*}, 张佰发², 刘冬¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;

2. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

在生产水泥的过程中, 可使用煅烧粘(黏)土土和石灰石来替代一部分水泥熟料。这种替代方案不仅可以降低水泥的蠕变柔量、减少 CO₂ 排放量和能耗, 而且还可以提高水泥的抗碳化、抗氯离子和硫酸盐侵蚀等性能。

高岭石是一种拥有高火山灰活性的材料, 在建筑领域得到了广泛应用。同时, 它也是制备石灰石煅烧粘水泥(Limestone calcined clay cement; 以下简称 LC³)的重要原料之一。然而, 由于建筑领域对高岭石的需求不断增加, 这导致该资源的短缺。

另外, LC³ 的性能与使用的煅烧粘土类型密切相关。因此, 扩大原料来源对于提高 LC³ 的实际应用领域和适用场景, 具有重要的意义; 尤其是亟待寻找胶凝活性堪比高岭石、自然产出丰富的低成本原料。

埃洛石(Al₂(OH)₄Si₂O₅·2H₂O)是一种具有纳米级管状结构的粘土矿物, 其有序性、化学稳定性较高

岭石低, 用作 LC³ 原料具有优势; 并且, 埃洛石不仅可独立成矿, 也在花岗岩风化残积土中常见, 潜在资源量巨大; 但尚无用煅烧埃洛石制备 LC³ 的研究报道。为此, 本研究利用煅烧埃洛石和石灰石部分取代普通硅酸盐水泥制备 LC³, 探索了制备条件对 LC³ 的微结构和力学性能的影响。研究表明: LC³ 具有比参照样(取代率为 0.0%)更高的早期强度, 在 37.5% 的取代率下, 3 天和 7 天养护后, LC³ 的抗压强度能达到 27.6 和 34.9 MPa, 比 3 天和 7 天养护的参照样的抗压强度分别高了 21.2% 和 32.8%; 在取代率 ≤ 37.5% 时, 养护 28 天后 LC³ 具有与参照样相似的力学性能。虽然存在水泥的稀释效应, 但由于煅烧埃洛石与石灰石的协同作用, LC³ 中的半碳型水化铝酸钙, 单碳型水化铝酸钙和水化硅铝酸钙(C-A-S-H)含量较参照样高, 孔隙填充效果更佳, 从而提高了其力学性能。上述研究结果对以埃洛石为原料开发新型 LC³ 材料提供了理论和实验依据。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41972045)、国家高层次人才特殊支持计划领军人才项目

第一作者简介: 玉婷(1998-), 博士研究生, 研究方向: 应用矿物学. E-mail: yuting@gig.ac.cn

*通信作者简介: 袁鹏(1975-), 教授, 研究方向: 矿物资源与环境. E-mail: yuanpeng@gdut.edu.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

水铁矿光还原溶解对磷酸根固定的影响

吕瑛¹, 朱润良^{2*}, 朱建喜², 何宏平²

1. 绍兴文理学院化学化工学院, 绍兴 312000;

2. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物与成矿重点实验室, 广州 510640

矿物表/界面发生的反应(如溶解、沉淀、结晶、吸附和氧化还原)在控制元素的全球循环中发挥着关键作用。在近地表环境中, 铁(氢)氧化物以纳/微米颗粒的形式广泛分布于环境中, 具有大的比表面积和高的反应活性, 是重要的地质吸附剂和天然催化剂, 对环境化学物质的迁移和归趋有重要影响。磷作为一种生物必需元素, 其生物地球化学循环通常受到铁(氢)氧化物的吸附作用控制。铁(氢)氧化物的光还原溶解可以改变其表面结构和性质, 但该过程对磷酸盐吸附的影响尚不清楚。笔者采用具有大比表面积和丰富的活性位点的水铁矿进行研究, 通过吸附动力学实验和原位红外全反射光谱(in situ ATR-FTIR)表征, 探讨了光照对水铁矿吸附磷酸根的影响。研究结果表明: (1) 光照可以增强 Fe 离子的释放, 促进

了水铁矿对磷酸根的吸附, 导致光照条件下 Fh 吸附磷酸盐的 K_d 值 (21 L/g) 明显大于黑暗条件下的 K_d 值 (13 L/g)。(2) 磷酸根在酸性条件下以质子化双齿双核 (PBB)、非质子化双齿双核 (NBB) 和磷酸铁界面沉淀 (AFP) 构型存在于水铁矿表面, 光照可增强这三种吸附构型, 其中 AFP 含量增加最显著。(3) 光照增强水铁矿对磷酸根吸附的机制为水铁矿光还原溶解产生的 Fe(II) 原位氧化能与磷酸根进一步形成磷酸铁, 或 Fe(II) 与磷酸根络合后进一步氧化形成更稳定的 Fe(III)-磷酸根络合形式, 增加对磷酸根的吸附。本研究揭示了一个在自然环境中广泛存在但被忽视的铁(氢)氧化物固定含氧阴离子的途径, 厘清了光照增强水铁矿吸附磷酸根的微观机制, 对认识表生环境中含氧酸根的迁移转化具有重要启示。

基金项目: 矿物学 (41872044, 41902040)

第一作者简介: 吕瑛 (1993-), 助讲, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: lvying@usx.edu.cn

*通信作者简介: 朱润良 (1979-), 研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: zhurl@gig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

改性埃洛石对模拟核素锶和铯的吸附研究

肖雪^{1, 2}, 张证¹, 谭道永^{1*}, 于文彬^{2*}

1. 西南科技大学 环境与资源学院, 绵阳 621000;

2. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081

核能是一种经济高效的清洁能源,发展核能可为我国能源结构的优化、能源供给的安全及“双碳”目标的实现提供保障。但核能的发展与应用也产生了大量的放射性废物,其中的部分放射性核素会不可避免地释放到环境中,对环境保护和人体健康造成严重威胁。放射性核素的安全高效去除是制约核能健康发展的关键科学问题之一(王祥学等, 2019)。目前,放射性核素的去除方法主要有化学沉淀法、膜分离法、电渗析法和吸附法等。其中,吸附法因具有简单、高效、成本低的优点成为目前应用最广的放射性核素去除方法(Wang et al., 2019; Yu et al., 2021)。决定吸附法应用效果的关键是吸附剂的选择,设计或开发对放射性核素具有高选择性、高去除能力的吸附材料对放射性核素的高效去除具有重要的科学意义。

埃洛石是一种 1:1 型层状硅酸盐粘(黏)土矿物,在自然界储量丰富、廉价易得。埃洛石属高岭石族矿物,其结构单元层由一层硅氧四面体片和一层铝氧八面体片组成,结构单元层之间为水分子层。由于硅氧四面体与铝氧八面体的尺寸不匹配,且水分子层的存在使得相邻结构单元层之间无法通过氢键维持平衡,故埃洛石的结构单元层发生卷曲,形成纳米管状结构。埃洛石纳米管的外径约 20~190 nm,内径约 10~100 nm,管外为硅氧烷、管内为铝羟基基团(Yuan et al., 2016)。由于具有较大的比表面积和丰富的表面基团,埃洛石已被广泛用作纳米反应器、药物缓释剂、环境污染吸附剂等。但前人研究表明,埃洛石对核素锶和铯的吸附能力有限(Bilgin and Keceli, 2001; Ohnuki and Kozai, 2013),这一方面是由于埃洛石的表面羟基基团与锶和铯之间的作用力弱;另一方面,

相对于 2:1 型粘土矿物(如蒙脱石),埃洛石结构中的类质同像置换程度低,因此埃洛石的结构负电荷数量低,故其对阳离子 Sr^{2+} 和 Cs^{+} 的吸附能力有限。

本研究中,我们分别通过机硅烷改性对埃洛石管内表面羟基进行嫁接,引入功能性基团,从而改善埃洛石与 Sr^{2+} 之间的作用力;通过在埃洛石表面覆上一层富含羧基的碳膜,来提高其对 Cs^{+} 的吸附能力。研究表明,巯基改性的埃洛石对 Sr^{2+} 有更好的吸附能力,当 Sr^{2+} 初始浓度为 2000 mg/L 时,其对 Sr^{2+} 的吸附量可达到 585.02 mg/g,显著高于原始埃洛石。由于巯基主要存在于埃洛石的内腔表面,被吸附的 Sr^{2+} 也主要存在于埃洛石的内腔。将吸附 Sr^{2+} 后的改性埃洛石在 1100°C 条件下煅烧,埃洛石在高温下转变成了更为稳定的莫来石,埃洛石纳米管两端端口发生塌陷封端,被吸附的 Sr^{2+} 被固定到了埃洛石的内腔。浸出实验表明,烧结后的埃洛石固体在 28 天的 Sr^{2+} 浸出率仅为 $10^{-4} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,远低于典型的硼硅酸盐玻璃基固化体,说明埃洛石固化体具有良好的化学稳定性;表面负碳膜后,埃洛石对 Cs^{+} 的吸附量可由 14.99 mg/g 提高至 40.15 mg/g。埃洛石及负碳膜埃洛石对 Cs^{+} 的吸附受溶液初始 pH 值的显著影响,溶液初始 pH 值越大,吸附量越大。表面负碳膜后埃洛石对 Cs^{+} 吸附能力的提升是由于样品表面具有更多的羧基基团。本研究通过与含巯基功能性基团的硅烷接枝及表面覆碳膜改性显著提高了埃洛石对阳离子核素锶和铯的吸附能力,改性埃洛石有望作为吸附材料用于放射性核素的吸附和固定,研究结果为埃洛石基矿物材料的制备及扩展埃洛石在放射性核素治理领域的应用提供了实验和理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42072057)

第一作者简介: 肖雪(1999-), 硕士研究生, 研究方向: 埃洛石结构改性及资源化利用. E-mail: 1962561068@qq.com

*通信作者简介: 谭道永(1986-), 副研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学. E-mail: tandy@swust.edu.cn

于文彬(1986-), 副研究员, 研究方向: 矿物表界面物理化学, 矿物材料. E-mail: yuwenbin@mail.gyig.ac.cn

· 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

纳米纤维状有机黏土在油基钻井液中的应用

庄官政^{1*}, 张泽朋²

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006;

2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083

页岩是一种富含黏土矿物的细粒沉积岩, 分布十分广泛, 占沉积岩的 60%。页岩对油气资源的生成、储集和开采具有重要影响。例如, 在页岩气储集层中, 页岩不仅作为天然气的储存空间, 还是烃源岩, 在页岩气成藏和储集过程中发挥了巨大的作用。然而, 页岩地层具有水敏特性, 极易与水基钻井液中的水相互作用, 造成井壁坍塌、卡钻和破坏储层等事故, 严重制约了油气资源的安全和高效开发。据统计, 全球每年因井壁失稳导致的直接经济损失高达 10 亿美元以上。因此, 页岩井壁稳定性的控制是油气钻井领域的重点和难点。

目前, 在控制页岩水化失稳方面主要存在两种思路: 一是采用能够抑制页岩水化的新型水基钻井液(抑制性水基钻井液), 二是采用油基钻井液。抑制性水基钻井液不能完全阻止页岩水化, 抑制效果有限, 且调配工艺复杂。油基钻井液是以柴油或低毒矿物油为连续相的钻井液, 基油对岩石和矿物表面不具有润湿性。因此, 油基钻井液具有很好的页岩水化抑制效果, 能够有效保持页岩地层的稳定。此外, 油基钻井液还具有润滑性、抗盐性以及抗高温性好的优点。因此, 油基钻井液在页岩地层钻井中具有很好的应用效果。

有机膨润土(有效成分是有机蒙脱石)是油基钻井液中使用最广泛的流变助剂, 其作用原理是: 蒙脱石经有机改性后得到有机蒙脱石, 有机蒙脱石具有良好的亲油性, 能够在油中分散、膨胀, 甚至剥离; 有机蒙脱石片状颗粒在油中形成交错连接的网络结构,

并将油束缚在其中, 从而提高体系的黏度和触变性。然而, 有机膨润土在油基钻井液中的塑性黏度较大, 影响钻进效率, 且耐高温性不足(180℃以下)。因此, 迫切需要开发高性能的流变助剂。

针对上述问题, 采用烷基季铵盐改性纳米纤维状坡缕石和海泡石, 制备了新型有机坡缕石, 并对其在白油中的胶体化学性质和流变行为进行了研究。结果表明, 有机坡缕石和有机海泡石在油基钻井液中具有很好的分散性、胶体率、流变性和耐热性。有机坡缕石和有机海泡石的流变机制是, 亲油性的纳米纤维在油中分散, 形成杂乱的网路结构, 增加体系的内摩擦力, 从而表现出黏度增加和触变性。由于坡缕石和海泡石具有层链状结构, 有机分子不能插入“层间”, 而是以表面吸附或插入纳米通道的形式与矿物形成复合体。有机分子的尺寸和极性制约了有机黏土的流变性和热稳定性。通常, 能够插入矿物纳米通道且具有中等极性的有机分子有利于提高钻井液的应用性能。此外, 将纳米纤维状有机黏土与有机膨润土复合, 能够显著提高油基钻井液的流变性和热稳定性, 钻井液的耐热性可达 200℃以上, 这是由于层状和纤维状纳米颗粒在微观尺度上的复合可以提高网络结构的强度。

上述研究对高性能油基钻井液流的开发提供了一种新的途径, 有望在页岩地层钻井工程中发挥重要作用。然而, 页岩的矿物成分十分复杂, 且钻井作业的环保和经济成本要求越来越高, 未来还需进一步研究适用于页岩地层钻井的先进理论和技术方案。

• 专题 2: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

成矿元素在矿物晶格中赋存状态的物理化学条件 制约与原子尺度表征：以载金黄铁矿为例

鲜海洋, 朱建喜, 何宏平*

中国科学院广州地球化学研究所 矿物与成矿重点实验室, 广州 510640

金等贵金属由于其独特的性质, 在高科技行业中起着至关重要的作用。这些金属元素在地壳中的丰度通常为 ppm 级或更低, 它们大多数以类质同象形式赋存于矿石矿物中。矿石矿物中贵金属的赋存状态不仅能够指示矿石形成条件, 而且是这些贵金属的选矿回收利用的科学基础。目前对于矿石矿物晶格中贵金属的赋存状态的解译主要依靠经验判断。对于成矿元素在矿石矿物晶格中赋存状态还没有系统的理论框架, 这极大地阻碍了对矿床成因信息提取和贵金属的绿色选冶与高效回收。

本研究提出了一个可用于评估成矿元素在矿石矿物晶格中赋存的理论框架。对于矿石矿物而言, 可以将外来微量元素视为一种杂质元素, 同时可将这些杂质元素在矿石矿物不同晶格位的占据视为晶体场中杂质元素的热力学分布。因此, 杂质元素在矿石矿物晶格中的赋存状态及分布可以用麦克斯韦-玻尔兹曼分布来描述。杂质元素掺入晶格中的结合能通常由基质晶格中元素的化学势控制, 这与基质晶体生长的环境有关。因此, 利用第一性原理计算技术, 可以在不同生长环境下精确评估成矿金属元素在矿石矿物中的占据概率和相应的电子结构。

本研究选择黄铁矿 (FeS_2) 进行研究, 因为它几乎产生于所有的金属矿床中, 并且是许多大型金矿床 (例如 Carlin 型金矿床) 中的主要载金矿物。尽管前人广泛地观察到天然黄铁矿中高浓度的砷和金含量之间显示出明显的正相关关系, 但也在某些样品中观察到它们之间的相关性很弱。因此, 黄铁矿中晶格金的赋存状态可能受控于黄铁矿结构, 而结构的变化可能是 As 进入晶格引起的。前人的研究基于谱学或电荷平衡, 主要集中在特定矿床的独立样品上, 而忽略了元素进入黄铁矿晶格的物理规律及其形成的物理化学条件。这可能是造成黄铁矿中金的氧化态存在争

议的原因。

本研究选择黄铁矿 (FeS_2) 进行研究, 因为它几乎产生于所有的金属矿床中, 并且是许多大型金矿床 (例如 Carlin 型金矿床) 中的主要载金矿物。尽管前人广泛地观察到天然黄铁矿中高浓度的砷和金含量之间显示出明显的正相关关系, 但也在某些样品中观察到它们之间的相关性很弱。因此, 黄铁矿中晶格金的赋存状态可能受控于黄铁矿结构, 而结构的变化可能是 As 进入晶格引起的。前人的研究基于谱学或电荷平衡, 主要集中在特定矿床的独立样品上, 而忽略了元素进入黄铁矿晶格的物理规律及其形成的物理化学条件。这可能是造成黄铁矿中金的氧化态存在争议的原因。

通过评估控制晶格中原子分布的玻尔兹曼因子来量化 Au 在黄铁矿晶格中的出现概率。玻尔兹曼因子 (w) 定义为:

$$w = \frac{p_i}{p_0} = e^{\frac{-E_i}{kT}}$$

式中, p_0 和 p_i 分别表示金位于第一 (即基态) 和第 i 个能级 (E_i) 的出现概率; k 和 T 分别是玻尔兹曼常数和温度。通过对金的赋存概率和相应的电子结构的分析, 本研究发现在不同物理化学条件下, 金在黄铁矿中可以以正价态或负价态存在, 这表明黄铁矿中 Au 的位置占有率和价态可以作为黄铁矿型金矿床形成条件的成因标志。

理论计算模拟结果表明, 高分辨高角度环形暗场扫描透射电子显微 (HAADF-STEM) 图像和电子能量损失谱 (EELS) 是在原子尺度表征表征金在黄铁矿中赋存状态的重要手段。此外, 具原子分辨的三维电子断层扫描技术还可实现金在黄铁矿中具体晶格占位的三维分布表征。

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金杰出青年项目: 黄铁矿中“不可见”金的原子尺度赋存状态与可利用性 (2022B1515020007)

第一作者简介: 鲜海洋 (1991-), 副研究员, 研究方向: 矿物结构与表界面物理化学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

*通信作者简介: 何宏平 (1967-), 研究员, 研究方向: 矿物表面物理化学、黏土矿物学. E-mail: hehp@gig.ac.cn