

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

沉积有机质在辐射作用下的演化规律

杨升宇*

中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580

火星有机质的探测是火星探测任务中的重要目标之一,旨在寻找火星上是否存在或曾经存在生命的证据。2018 年,好奇号在 30 Ga 年前的沉积岩中发现了复杂的有机分子,表明火星曾经可能存在适合生命的环境。2023 年,毅力号在杰泽罗陨石坑中探测到与矿物相关的有机质,证实了火星具有沉积有机质的事实。然而,目前发现的火星有机质具有非常强的惰性,且不含可溶有机物,与地球的典型沉积有机质差异较大。火星如果曾经有过远古生命,那么它们形成的沉积有机质在强烈辐射作用下的演化机理有

待研究。

本研究选取了地球上含铀量最高的富有机质页岩(北欧寒武系 Alum 页岩)为例,借助热脱附气相色谱和傅里叶变换离子回旋共振质谱等技术,揭示了富铀页岩干酪根(kerogen)在辐射作用下的演化规律,系统地阐明自由基交联、脱烷基化、芳构化反应的辐射作用机制,预测了在一定深度内,火星表面可能发现具有生物标志物(biomarker)特征的有机质。

关键词: 火星; 有机质; 辐射

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

孤立系统中微生物群落对温度的响应及非光合碳转化能力研究

刘明学¹, 胡文远², 周磊³, 赵玉连¹, 魏红福¹, 吕珍珍¹, 刘轶凡¹, 董发勤^{2*}

1. 西南科技大学 生命科学与农林学院, 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 核废物与环境安全国防重点学科实验室, 四川 绵阳 621010

全球气候变化对土壤碳库影响是一个及其复杂的过程, 气温升高在宏观环境中难以阐述其独立作用; 基于此, 本研究提出构建一种孤立系统, 除空气外, 无外源 C、N、P 等物质输入而以恒温提供能量供给, 研究不同温度梯度对于土壤酶活性、碳含量、微生物群落的影响, 有助于深入理解土壤微生物群落及土壤碳库对于全球温度变化的响应。在实验室条件下使用隔水式恒温培养箱模拟 4 个温度梯度 (10℃、20℃、30℃、40℃), 每个温度设置三个生物学重复形成人为的孤立系统, 测量温度对土壤碳含量、碳转化途径、酶活性及群落结构的影响。长时间稳定的温度环境显著提升了碳酸酐酶活性 (5.5~7.6 倍), 但其活性峰值出现在 20~25℃, 高于 30~40℃ 高温区间; 环境温度的改变, 会导致过氧化氢酶活性的降低, 稳定的环境温度有利于过氧化氢酶活性的提升, 低温环境下 (10~20℃) 过氧化氢酶活性更强; 在短时间 (84 d) 内环境温度的变化可能不会造成土壤全碳的损失, 但高温条件会诱导微生物调整碳使用的分配比例, 微生物生长在不受限情况会使无机碳转换率 (SIC/STC) 提升 3.2 倍, 导致土壤有机碳池大量流向

无机碳池; 16S rDNA 扩增子测序结果表明, 青枯菌属 (*Ralstonia*) 和假单孢菌属 (*Pseudomonas*) 有极强的温度适应性, 无论是升温还是降温都将导致两种属占据主导地位, 但是在寡营养条件中, 在低温环境下被硫氧化湖沉积杆菌属 (*Limnobacter*) 所替代, 而在高温环境下被鞘氨醇单孢菌属 (*Sphingomonas*) 及甲基菌属 (*Methylobacillus*) 替代。将样本数据代入 BP 神经网络 (Back-Propagation Network) 训练, 结果表明土壤在低温度的时候可以较好的抑制有机碳流向无机碳, 无机碳转换率 (SIC/STC) 在 5~10℃ 温度区间内较低, 8℃ 时无机碳转换率最低 (5.93%), 超过这个期间后随温度的上升或下降而增高。土壤微生物群落的多样性更有利于有机碳的贮存, 无机碳转换率随 Chao1 指数的增多而减少, Chao1 指数每增加 1000 个无机碳转换率减少约 3.96%。同时, 结合大规模野外数据从宏观尺度上对土壤微生物群落-气候响应与土壤碳库的变化进行了探讨。

关键词: 立系统; 气候变化; 紫色土; 微生物; 非光合碳转化

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42172338); 四川省自然科学基金项目 (2025ZNSFSC0436)

第一作者: 刘明学 (教授), 研究方向: 地质与环境微生物学, E-mail: liumingxue@swust.edu.cn

*通信作者: 董发勤 (教授), 研究方向: 非金属矿物学, E-mail: fqdong@swust.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

地下水系统中铁氧化物- $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 非均相体系的还原能力对有机污染物非生物衰减的指示意义

李欣, 杨珊珊*, 刘菲

中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083

含水层中广泛赋存的铁氧化物增强溶解性二价铁($\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$)还原能力, 参与有机污染物的非生物降解, 这一过程是地下水中污染物自然衰减的重要组成部分。建立铁氧化物- $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 非均相体系热力学和污染物还原动力学的定量构效关系, 对预测污染物环境归趋和指导修复技术具有重要意义。本研究以针铁矿和赤铁矿作为代表性稳态铁氧化物, 以水铁矿作为代表性非稳态铁氧化物, 通过介导电位法定量表征铁氧化物- $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 体系的还原能力(还原电位(E_{H})), 以硝基苯作为模式有机污染物, 揭示不同混合铁氧化物体系热力学驱动力对硝基苯还原速率的控制机制。结果表明, 对于稳态铁氧化物体系, 硝基苯还原速率与体系 E_{H} 可建立平行的线性自由能关系。对于 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 催化水铁矿向不同次生矿物的晶相转

化过程, 硝基苯还原仍遵循同一线性自由能关系。然而, 不同转化途径中还原能力的演化呈现显著差异: 在生成热力学更稳定的 $\text{Fe}(\text{III})$ 氧化物时, 体系还原能力取决于矿物组成, 随转化而逐渐增强; 而混合价态磁铁矿的生成导致 pH 和 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aq}}$ 浓度变化主导还原能力, 使 E_{H} 呈现增加趋势。此外, 针铁矿-水铁矿共存体系可通过模板效应维持体系还原能力, 为污染物强化修复提供支持。研究成果证实了热力学参数在预测和强化有机污染物非生物降解中的重要价值, 为解析含水介质中复杂矿物转化过程中有机污染物的环境地球化学行为提供理论支撑。

关键词: 铁氧化物; 介导电位法; 硝基苯; 线性自由能关系; 水铁矿转化

基金项目: 国家自然科学基金项目(42277050)

第一作者: 李欣(1997-), 博士研究生, 研究方向: 污染水文地质, E-mail: 17854295815@163.com

*通信作者: 杨珊珊(1991-), 副教授, 研究方向: 矿物与有机质的相互作用, 地下水污染修复, E-mail: shanshany1202@cugb.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

极端条件下半水合氨的相变与稳定性

于英鑫, 孙宁宇*, 王登磊, 张馨月

中国科学技术大学 地球和空间科学学院, 合肥 230026

冰行星广泛分布于太阳系及宇宙中,其内部由硅酸盐核和冰质幔层构成,幔层富含 C、H、O、N 等轻元素。氨和水分子通过氢键结合形成氨水合物,因此氨水合物在高温高压下的相变与性质对理解冰行星的组成和演化至关重要。在常温常压下,氨和水可以形成多种稳定的化学计量化合物,包括一水合氨 (AMH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、二水合氨 (ADH, $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 和半水合氨 (AHH, $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。然而,高压实验和理论计算结果都指出,高压下含水量较高的氨水合物会发生浓度分区并析出 AHH。因此 AHH 可能是 N 元素在冰行星中最主要的存在形式。尽管已有研究在常温条件下观测到 AHH 的高压相 (II、II*、DMA 和 DIMA),但其在 19~26 GPa 范围内的相变行为仍存

在争议。此外,高压高温条件下 AHH 的相变研究较为有限。近期,原始体心立方相 (pbcc) 和准体心立方相 (qbcc) c 相的发现为理解 AHH 的物理性质提供了新的视角。然而,目前实验数据点分布稀疏,且缺乏对实验压力-温度路径影响的系统研究。因此,本研究通过外加热的金刚石对顶砧结合拉曼光谱技术,在高达 31 GPa 和 800 K 的条件下,首次明确了 AHH 高压相的相边界和拉曼峰位移,并揭示了实验路径对相变行为的影响。这些结果对理解冰行星和海洋行星中氨的存在形式及其物理性质具有重要意义。

关键词: 高温高压; 半水合氨; 冰行星; 相变边界; 拉曼光谱

基金项目: 青年科学基金项目 (42002037)

第一作者: 孙宁宇 (1992-), 女, 博士后, 研究方向: 高温高压矿物物理, E-mail: ningyu@ustc.edu.cn

*通信作者: 孙宁宇 (1992-), 女, 博士后, 研究方向: 高温高压矿物物理, E-mail: ningyu@ustc.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

面向生物医药应用的矿物与生物表界面相互作用研究

汪浩*

中国地质大学(武汉)纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074

矿物与生物表界面的相互作用是生物矿化、生物材料、药物递送等领域的核心科学问题, 在生物医药领域具有广阔的应用前景。矿物-生物表界面相互作用的研究内容主要包括界面结构、相互作用机制、动态过程和生物效应。界面结构研究关注矿物表面原子排列、电荷分布、官能团等, 以及生物分子在矿物表面的吸附构象、取向等。相互作用机制研究则聚焦于矿物-生物分子之间的静电作用、氢键、疏水作用等非共价键作用, 以及配位键、共价键等强相互作用。动态过程研究涉及矿物-生物分子相互作用的动力学过程, 包括吸附、解吸、扩散、

组装等。生物效应研究则关注矿物-生物表界面相互作用对细胞行为、组织再生、药物释放等的影响。矿物-生物表界面相互作用的研究是生物医药领域的重要研究方向, 具有重要的科学意义和应用价值。随着表征技术和理论方法的不断发展, 对矿物-生物表界面相互作用机制的理解将不断深入, 为开发新型生物材料、提高药物递送效率、优化疾病诊疗策略提供理论指导和技术支持。

关键词: 纳米矿物; 生物医药; 细菌; 细胞; 相互作用

基金项目: 国家自然科学基金项目(52304303)

第一作者: 汪浩(1990-), 副研究员, 研究方向: 生物医药矿物材料, E-mail: wanghao13@cug.edu.cn

*通信作者: 汪浩(1990-), 副研究员, 研究方向: 生物医药矿物材料, E-mail: wanghao13@cug.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

太阳光辐射下的地表多圈层作用产物矿物膜的特征与效应

鲁安怀*

北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100091

在地球表层系统中岩石圈与水圈、大气圈和生物圈之间交互作用错综复杂。然而, 这些过程及其产物如何受到太阳光辐射作用调控, 其内在机制与效应长期未能得到重视与理解。近三十年来, 我们深耕于太阳光辐射与地表矿物响应机制的研究领域, 首次发现暴露于阳光之下岩石与土壤表面普遍覆盖一层由水钠锰矿、针铁矿和锐钛矿等半导体矿物构成的纳米至微米级矿物膜, 受太阳光辐射可产生原位、灵敏且稳定的光电流与光电子能量。矿物膜的形成与下覆基岩受太阳光辐射以及水、无机物、有机物和微生物等多圈层物质的交互作用密切相关。伊利石向绿泥石转变通常发生在升温升压的进变质作用过程中。发现矿物膜中伊利石在光电子能量驱动下发生了绿泥石化作用。表明地表介质除 T、P、pH 和 Eh 之外, 还应加入 L (光) 这一新的影响因素, 为地表矿物转变机制研究开辟了新的维度。发现地表矿物膜中矿物光电子能量显著促进非光合微生物的生长代谢, 突破了传统微生物光能营养和化能营养的认知框架, 提出了微生物光电能营养新类型。拓展了微生物能量获取与利用的方式, 催生了半人工光合作用创新研究方向, 为在

地球及类地行星上构建人工光合作用体系提供了科学原理。提出了太阳光辐射地表矿物发生“非经典光合作用”创新理论。发现地表矿物膜中纳米水钠锰矿与植物叶绿体中锰簇物质 (Mn_4CaO_5) 具有起源上的同源性和功能上的相似性。开拓了提高植物叶绿体锰簇光催化裂解水效率与光合作用效率的全新途径。田间试验结果表明, 能显著提升多种农作物的产量和品质。发现陆地矿物膜中半导体矿物通过径流汇入海洋, 在海洋透光层中形成了天然光催化系统, 能高效转化太阳能, 为海洋初级生产力提升提供了独特的驱动力。在能量供给匮乏的海域生境中展现了巨大的生态潜力。提出矿物光电子是陆地和海洋表面继太阳光子和元素价电子之后第三种能量形式学说。提出矿物膜具备类似太阳能薄膜的光电转化功能, 构成了地球新圈层。深化了对地球表层系统的认知, 为探讨地球物质循环、环境演变及生命演化提供了新的研究范式, 也为探索类地行星表面复杂过程提供了科学借鉴。

关键词: 地表矿物膜; 矿物光电子能量; 光电能营养微生物; 矿物非经典光合作用; 地球表层系统

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

溶解性有机质对铁（氢）氧化物矿物与 纳米塑料颗粒表界面反应的调控机制

聂信, 谢瑞茵, 冉梅梅, 林晓萍, 林心旷, 万泉*

中国科学院 地球化学研究所, 关键矿产成矿与预测全国重点实验室, 贵阳 550081

纳米塑料 (NPs, 直径<1000 nm) 是一类广泛存在于地表环境中的新兴污染物, 其具有较高的化学稳定性、环境持久性、吸附能力、长距离迁移性和生物毒性。纳米塑料不仅可以作为持久性有机污染物、重金属、病原微生物等污染物的传播媒介, 还可以通过摄食、呼吸和皮肤接触等途径进入生物体内并对生物体造成危害。因此, 研究纳米塑料的地球化学行为已成为环境科学和公共健康领域的前沿热点。纳米塑料与环境中普遍存在的溶解性有机质以及矿物之间的界面反应过程是影响其迁移沉积的重要过程。因此, 阐明各类典型溶解性有机质对纳米塑料与矿物之间的表界面反应机制并查明关键影响因素对预测纳米塑料的迁移、沉积和生态风险具有重要意义。本研究系统地探讨了不同有机大分子 (腐殖质、多糖、蛋白质) 和有机小分子 (有机酸、氨基酸、糖类) 对羧基聚苯乙烯纳米塑料 (COOH-PSNPs) 和铁 (氢) 氧化物矿物 (针铁矿、磁铁矿、赤铁矿) 的表界面反应行为的影响和相关的调控机制。取得了如下认识: (1) 正电荷的铁 (氢) 氧化物矿物与负电荷的纳米塑料通过静电作用和氢键形成异团聚体导致纳米塑料沉积; 腐殖酸 (HA)、海藻酸钠 (SA)、牛血清白蛋白 (BSA) 等带电有机大分子通过增加静电斥力、空间位阻和竞争性吸附等机制, 显著抑制了纳米塑料与铁 (氢) 氧化物矿物的异

团聚沉积, 而纤维素、淀粉等中性有机大分子对异团聚沉积无显著影响, 有机大分子对纳米塑料与铁 (氢) 氧化物矿物异团聚沉积的抑制能力与其表面电荷密度 (SA>HA>BSA>>纤维素、淀粉) 正相关。(2) 酸性 (天冬氨酸) 和碱性 (赖氨酸和精氨酸) 氨基酸会略微降低纳米塑料沉积外, 而其它 17 种小分子氨基酸和小分子糖类 (葡萄糖、蔗糖) 不影响纳米塑料的异团聚沉积。(3) 有机小分子多元酸 (柠檬酸、草酸等) 可有效降低铁 (氢) 氧化物矿物的表面正电荷甚至将其反转为负电荷, 进而抑制纳米塑料异团聚沉积; 而单元有机酸 (甲酸) 对纳米塑料的异团聚沉积无显著影响; 其抑制顺序为: 柠檬酸>草酸>甲酸。有机大分子和小分子对纳米塑料与铁 (氢) 氧化物矿物异团聚沉积影响的巨大差异与溶解性有机质结构、分子量以及电荷密度相关。前述实验结果表明: 在腐殖质、多糖、蛋白质等带电有机大分子以及多元羧酸小分子含量高的环境中, 纳米塑料与铁 (氢) 氧化物矿物之间的异团聚沉积减少而导致纳米塑料长距离迁移性增加, 相关结果为理解溶解性有机质、铁 (氢) 氧化物矿物在纳米塑料颗粒迁移沉积中作用机制提供实验依据。

关键词: 铁 (氢) 氧化物矿物; 纳米塑料; 溶解性有机质; 表界面反应机制

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41902041, 41872046), 贵州省科技项目 ([2020]1Z039)

第一作者简介: 聂信 (1986-), 副研究员, 研究方向: 矿物学、纳米地球化学、关键金属富集机制. Email: niexin2004@163.com.

*通讯作者: 万泉 (1971-), 研究员, 研究方向: 矿物学、纳米地球化学. Email: wanquan@vip.gyig.ac.cn.

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

土壤矿物驱动的固碳机制及对重金属归趋的耦合作用

吴平霄*

华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006

矿物可以通过吸附、封闭、聚集、氧化还原反应和聚合等过程将易降解有机碳转化为更稳定的形式, 矿物在增加土壤有机碳的持久性和积累方面非常重要。矿物-有机碳相互作用会影响重金属的迁移归趋, 同时土壤矿物驱动的重金属钝化过程也会影响有机碳的转化和固存行为。本研究以铬和铜为代表, 探究有机质对铁矿物成矿的影响以及与重金属的微观固存机理。采用 3D-EEM 和 Q-Exactive LC-MS/MS 探究了溶解性有机质在水铁矿表面的界面分馏机制, 黄腐酸类小分子有机物会优先在水铁矿表面分馏。对矿物转化前后的物相进行分析发现, DOM 存在下水铁矿与铬酸盐反应后主要向针铁矿和赤铁矿的方向转化, 并在此过程中存在伴生矿物羟铬矿 ($\text{CrO}(\text{OH})$) 的形成。DFT 理论计算表明铬酸盐与水铁矿铁氧四面体的单齿单核配位比其他配位模型更加稳定。揭示 FA 介导下铁矿物的成矿过程以及水合铜离子在铁矿物和 FA 界面的固存机

制。通过 XRD、HRTEM 和穆斯堡尔谱探究 FA 介导下铁矿物随着 FA 含量的增加逐渐从针铁矿转化为赤铁矿再转化为无定形矿物。随着 FA 含量的增加, 铁矿物成矿的过程中会造成八面体结构的坍塌和四面体结构的增加。化学提取实验和相互作用区域指示函数 (IRI) 解释了 FA 与铁矿物之间主要通过范德华力相互作用, 部分官能团之间存在弱氢键 ($\text{C-H}\cdots\text{O}$) 的吸引作用。铜离子主要以 Cu-O 官能团的形式在铁矿物表面被吸附沉淀或在铁矿物表面与 FA 发生配位反应, 进而被固定在铁矿物表面。DFT 理论计算进一步揭示水合铜离子与铁矿物的微观分子作用机制, 结果表明水合铜离子与铁矿物之间的双齿配位和 FA 羧基官能团之间的反应相比其他配位模型更加稳定。

关键词: 土壤矿物; 有机碳固定; 重金属; 耦合过程

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

吸附作用的遗留效应对有机-矿物复合体形成的影响机制研究

陈淑玲^{1,2*}, 洪汉烈²

1. 深圳职业技术大学, 广东 深圳 518055;

2. 中国地质大学, 武汉 430074

The sorption of dissolved organic matter (DOM) is a major pathway for the formation of mineral-associated organic matter (MOM). However, limited information exists regarding how prior sorption events influence subsequent processes through their persistent impacts on mineral surfaces and solution chemistry (termed the "legacy effect"). To systematically characterize legacy effects in MOM formation, we conducted sequential sorption experiments using kaolinite and gibbsite as model minerals, with DOM extracted from forest floor materials. The MOM formation efficiency leveled off upon repeated addition of identical DOM solutions to minerals due to the retention of highly sorptive organic molecules (primarily aromatic, nitrogen-poor, hydrogen-rich, and oxygen-containing molecules), which decreased sorption site availability and simultaneously modified

mineral surface charge. Organic-organic interactions as postulated in multilayer models played a negligible role in MOM formation. Continued exchange between DOM and MOM molecules upon repeated sorption altered DOM composition but not MOM formation efficiencies. Sorption-induced depletion of solutions in high-affinity compounds further decreased MOM formation efficiencies to pristine minerals. Overall, the interplay between the differential sorptivities of DOM components and mineral surface chemistry explains legacy effects that contribute to the regulation of fluxes and distribution of organic matter in soil.

Key words: mineral-associated organic matter; sorption; carbon sequestration; Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry; legacy effects

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

铁基矿物多途径活化亚硫酸盐特性及其环境应用

王成^{1,2}, 潘艳婷^{1,2}, 李根³, 张峰^{1,2}, 王小明^{1,2}, 殷辉^{1,2}, 谭文峰^{1,2}, 冯雄汉^{1,2*}

1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070

2. 国家环境保护土壤健康诊断与绿色修复重点实验室, 武汉 430070

3. 长江生态环保集团有限公司, 武汉 430015

Fe 是地壳中丰度排名第一的过渡金属, 其存在形式多样, 如铁的氧化物、氢氧化物、硫化物和单质铁, 对自然界中的生物地球化学循环过程以及环境中污染物质的迁移、转化和控制起着至关重要的作用。亚硫酸盐 (S (IV)) 以往常作为一种强还原剂应用于高级还原技术中, 近年来其作为一种成本低且环境友好的 SO_4^- 前体物质, 在有氧环境下亚硫酸盐还可被多种过渡金属元素活化产生强氧化性自由基, 如羟基自由基 ($\text{HO}\cdot$)、硫酸根自由基 (SO_4^-) 和过一硫酸根自由基 (SO_5^-), 形成一种新式的高级氧化技术, 具有良好的研究及应用前景。关于 Fe 元素活化亚硫酸盐的研究最为广泛, 但主要集中在 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{S (IV)}$ 的均相体系, 其异相活化过

程和机制鲜有报道。本研究选用水铁矿和磁赤铁矿等代表结构态三价铁、马基诺矿代表结构态二价铁以及微米单质铁代表零价铁, 采取有光、无光两种活化方式, 加入多种有机、无机污染物质, 深入探究了不同结构态铁与亚硫酸盐的相互作用机制及其在环境污染控制中的应用。同时, 考虑到环境中普遍存在的天然有机质及其对亚硫酸盐活化的影响, 以腐殖酸 (HA) 作为代表性物质探究了天然有机质对上述体系的影响, 并深入探究了 HA 活化亚硫酸盐的过程与机制。

关键词: 铁基矿物, 亚硫酸盐活化; 有机污染物降解; 砷氧化; 氧化降解

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42030709, 42377303)

王成 (1995-), 男, 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: 2848269815@qq.com

*通信作者: 冯雄汉 (1973-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 土壤矿物与环境, E-mail: fxh73@mail.hzau.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

我国红壤区富铁土壤中铁氧化物特征及 Cr (VI) 固定和还原机制

殷辉*, 王文涛, 冯雄汉, 谭文峰

华中农业大学 资源与环境学院, 武汉 430070

铬 (Cr) 在土壤中的生物地球化学行为受铁氧化物-有机质-微生物三元体系调控, 但其耦合作用机制尚不明晰。本研究选取我国热带-亚热带红壤区 4 类典型富铁土壤, 通过铁氧化物精细表征 (XRD、Mössbauer 谱等) 与多相培养实验, 系统揭示 Cr(VI) 固定与还原的驱动机制。研究显示: 土壤胶体中铁氧化物含量与 Cr (VI) 的固定呈正相关。此外, 铁氧化物的类型、铝取代程度以及晶面暴露情况均影响 Cr (VI) 的固定能力。在缺氧条件下的培养实验发现, 易氧化有机碳 (55%~84%) 和微生物 (16%~48%) 主导了富含针铁矿或赤铁矿土壤中的 Cr (VI) 还原。在旱地土壤中, 微生物硫酸盐还原也可能参与这一过程。而在富含水铁矿的稻田土壤中, 易氧化有机碳 (38%±1%)、微生物 (33%±1%) 以及与交换态和弱结晶铁氧化物相关的 Fe (II)

(29%±3%) 共同促进了 Cr (VI) 的还原。此外, 外源 Fe (II) 和微生物显著增强了富含水铁矿和针铁矿土壤中的 Cr (VI) 还原。值得注意的是, Fe (II) 大幅促进了 Cr 的钝化, 而微生物对此有轻微抑制作用。研究还表明, Fe (II) 和微生物, 尤其后者加速了 OM 的矿化; 且水铁矿丰富的稻田土壤中的 OM 损失最为显著。在淹水过程中, 部分水铁矿逐渐转化为针铁矿, 但微生物可能会抑制这一转化过程。这些结果揭示了铁氧化物、OM 和微生物之间的复杂相互作用对氧化还原敏感重金属的地球化学行为的深远影响, 为自然和工程环境中铬污染的调控提供了重要参考。

关键词: 铬 (VI); 铁氧化物; 有机碳; 氧化还原; 微生物

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

海洋透光层中锐钛矿光催化驱动针铁矿铁释放的界面机制研究

孟令子*

北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100091

海洋透光层中铁的生物可利用性是限制初级生产力的重要因素。尽管已有研究表明地球表面矿物涂层具有显著的光电转换能力,但矿物光催化作用在活性铁释放中的具体贡献及其微观机制仍不明确,特别是在海洋环境中。本研究以广泛存在于海洋环境中的半导体矿物锐钛矿(TiO_2)为研究对象,系统探讨了其在模拟近海透光层条件下对针铁矿 $\alpha\text{-FeOOH}$ 中铁的光催化还原释放作用,并深入解析了其微观机制。实验中精细控制了近海透光层的关键环境因素,包括紫外-可见光照射、海水盐度、典型有机配体(草酸)的浓度以及悬浮颗粒物的组成与浓度。动力学结果表明,在光照与锐钛矿共同作用下,针铁矿中铁的溶解释放速率显著提高,其中亚铁离子(Fe^{2+})在溶解态铁中的占比也显著增加;而无光照或无锐钛矿条件下的铁释放则明显较低。进一步的矿物学显微与光电化学表征揭示了锐钛矿与针铁矿形成了紧密接触的杂合体结构,该结构拓宽了矿物组合的光谱响应范围,显著提高了整体光电转换效率。原位衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)分析进一步表明,在锐钛矿参与

的光照条件下,针铁矿的特征峰的强度衰减更迅速、更明显,同时草酸铁络合物特征峰的增强速率和强度也显著高于无锐钛矿或无光照对照组。这一结果清晰地证实了锐钛矿的参与显著加快了针铁矿表面铁物种的还原和脱附过程,同时促进了草酸与铁的络合反应,揭示了矿物光催化作用中锐钛矿对铁释放的微观界面机制。本研究从微观尺度证实了锐钛矿光催化作用在海洋环境中对针铁矿的铁还原释放的重要贡献,揭示了矿物-矿物界面相互作用以及有机配体对矿物光催化过程的协同促进作用。这一非生物驱动的铁释放机制不仅拓展了对矿物光电转换效应的认识,也强调了其在富含悬浮颗粒物和有机配体的近岸水体微环境中对铁循环的重要意义。研究成果为深入理解海洋透光层中铁的来源、迁移和转化提供了新的视角,并为未来进一步探究光化学过程在海洋生物地球化学循环中的作用奠定了坚实基础。

关键词: 海洋铁限制; 光催化反应; 锐钛矿; 界面电子传递; 生物地球化学循环

*通信作者: 孟令子(1998-), 女, 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: 2401110673@stu.pku.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

古新世-始新世极热时期 (PETM) 铁肥效应诱导 东赤道太平洋海水缺氧

蒋晓东*

广东工业大学, 广州 510006

古新世-始新世极热事件 (Paleocene- Eocene Thermal Maximum, PETM) 是地球历史中发生在古新世-始新世界线附近的一次突发性的全球增温事件。该时期总计有约 $4.5 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^4$ Gt 二氧化碳在小于 2 万年的时间内注入海洋-大气系统, 速率达每年 3~17 亿吨碳。这种短时期内巨额碳释放事件是现今人类活动导致地球气候变化的理想类比对象, PETM 由此被称为“气候相似型”事件。因此, 深入研究 PETM 的环境气候变化机制对于人类掌握气候变化规律、了解宜居地球演化历史乃至探寻“碳中和”新技术方法等具有重要意义。基于生物磁铁矿和重晶石等矿物介质, 利用高精度的岩石磁学和地球化学方

法, 我们揭示了 PETM 时期气候变化影响深海有机碳埋藏的重要证据链。结果显示矿物粉尘和火山灰的铁肥效应刺激了东赤道太平洋生产力爆发, 巨量的有机质降解消耗了海水中的溶解氧, 随之诱导了大洋海水脱氧。国际政府间气候变化委员会 (IPCC) 2019 年报告指出, 未来由于气候变暖、海水分层加剧, 开放大洋的海水溶解氧含量或将下降。我们的结果支持了 IPCC 的这一推测, 为有关全球变暖将如何减少开放大洋中的溶解氧并进而影响海洋渔业和未来粮食安全的讨论提供了新的研究证据。

关键词: PETM; 东赤道太平洋; 铁肥; 脱氧

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

解磷真菌对亚/正磷酸盐的溶解差异：探究早期生命的启示

汪滢，丁科进，李真*

南京农业大学 资源与环境科学学院，南京 210095

磷是生命起源中不可或缺的元素，在环境中以多种价态出现，亚磷酸盐（Phosphite, HPO_3^{2-} ）就是磷的中间氧化态（+3 价）。从上世纪中期开始，亚磷酸盐被用作有效的杀菌剂，以针对农业上某些卵菌和真菌病害，它通过占据细胞内相关酶与磷酸盐结合的点位，阻碍磷代谢的进行，从而抑制病原微生物的正常生命活动。本研究使用额外添加了亚磷酸钠的改良培养基对高效解磷真菌黑曲霉（*Aspergillus Niger*）进行培养试验，以探究亚磷酸盐的抑制作用是否具有普遍性。结果表明：在添加了亚磷酸钠后，黑曲霉的生物量及其分泌的酸性磷酸酶活性降低至正常培养条件下的一半左右，并且随着亚磷酸钠浓度的增加，该抑制效果并未显著增强。因此，亚磷酸盐对真菌有普遍的抑制作用，即使是能高效利用磷源的黑曲霉，其磷代谢也会受亚磷酸盐影响。然而，随着亚磷酸盐在前生命环境中的发现，地球早期生命起源过程中磷循环路径的传统认知被挑战，早期的磷地球化学可能主要受亚磷酸盐控制。还原态磷可能来源于晚期重轰炸期

间的外星物质，或者在撞击过程中产生，并在早期地球的轻微还原性大气中持续存在。早期地球磷酸盐溶解度极低，亚磷酸盐比磷酸盐更易溶且反应性更强。古菌体内可能存在能够利用亚磷酸盐为磷源的代谢系统，亚磷酸盐通过替代磷酸盐参与前生命化学反应。随着地球上氧含量的增加和生物体数量的增加， PO_4^{3-} 逐渐成为磷的主要存在形式，生物也逐渐形成了以磷酸盐为磷源的代谢模式，生物体因不能利用亚磷酸盐而显现出抑制效果。若类地行星存在亚磷酸盐的大量分布，存在类似的还原态磷的代谢途径，可能意味着该行星球拥有生物生命活动的特征。同时，亚磷酸盐与磷酸盐比值的变化，可以作为研究行星氧化还原历史的参考指标。这为未来探究其他类地行星生命活动与环境演化提供新的思路，未来可针对亚磷酸盐的原位检测技术（如拉曼光谱、质谱）进一步深入研究，将其作为未来类地行星探测任务的潜在目标。

关键词：亚磷酸盐；生命起源；还原态磷

第一作者简介：

汪滢（2001-），女，硕士研究生，研究方向：土壤微生物磷循环，E-mail: 2023103007@stu.njau.edu.cn

丁科进（2003-），男，本科生，研究方向：土壤解磷真菌，E-mail: 9211310301@stu.njau.edu.cn

*通信作者：李真（1983-），女，副教授，研究方向：土壤矿物-微生物互作，E-mail: lizhen@njau.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黏土基复合材料的制备及其除磷性能研究

陈洪运*

中国地质大学(武汉), 武汉 430074

针对水体富营养化除磷的国家重大环境治理需求, 阐述黏土矿物基除磷材料的研究进展, 结合黏土矿物的表面形态、表面羟基丰富、离子交换能力强、吸附性好等优异特性, 开展表面改性、掺杂、结构改型黏土矿物制备除磷材料的系统研究。通过挖掘黏土矿物的理化特性, 构筑结构稳定、高性能、低成本、易回收、环境友好的黏土矿物基除磷材料。引入多种手段表征黏土矿物基除磷材料的表界面特

征, 厘清黏土矿物与功能源的界面耦合机制, 分析黏土矿物的结构与黏土矿物基除磷材料磷性能之间的相互关系, 揭示黏土矿物基除磷材料高效除磷的物理化学机制, 为黏土矿物基除磷材料的调控制备及其在水体富营养化除磷领域的产业化应用提供理论指导。

关键词: 层状矿物; 界面调控; 吸附; 除磷

基金项目: 国家自然科学基金项目(52404302)

第一作者简介: 陈洪运(1990-), 助理研究员, 研究方向为环境矿物材料。E-mail: chenhongyun@cug.edu.cn

*通信作者: 陈洪运(1990-), 博士。E-mail: chenhongyun@cug.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

磷灰石中挥发分在高温过程中的活动性

王君宇, 杨燕*

浙江大学, 杭州 310058

磷灰石作为重要的岩浆过程示踪剂, 因其对复杂岩浆系统演化、构造-热事件响应及深部元素循环的记录能力, 被广泛应用于地球动力学和岩石成因研究。值得注意的是, 磷灰石是目前地外物质(如月球陨石、火星样品及月球返回样品)中唯一普遍赋存多种挥发分的矿物, 为解析地外天体的形成演化历史、挥发分富集机制及生命元素的丰度提供了独特窗口。然而, 精准解译磷灰石中挥发分的成因信息需系统评估其保存能力。尽管已有研究报道了磷灰石中氟、氯和羟基的扩散行为, 其晶格内挥发分向开放体系迁移的动力学参数及耦合机制仍存在认知空白, 制约了对于磷灰石在更加丰富热事件中的应用潜力。本研究通过高温扩散实验(900~1100℃), 系统对比两种氟含量差异的天然磷灰石(分别来自 Durango 与 Imilchil)中氢、氟、碳的迁移行为, 取得以下关键发现: (1) 氢沿晶体 c 轴方向的扩散系数较氟高 2~3 个数量级, 且活化能显著低于氟, 表明氢的迁移更具有热力学优势; (2) 氢扩散呈现强烈各向异性, 其沿 c 轴扩散速

率与活化能均优于 a 轴方向, 表明磷灰石的晶体结构对其内部挥发分的迁移路径有明显的约束作用; (3) 氟和氢的迁移表现出样品依赖性, Durango 磷灰石沿 c 轴的扩散系数均小于 Imilchil 磷灰石; (4) 实验温度范围内未检测到碳的扩散行为, 表明其在磷灰石内部稳定性高。结合扩散机制分析, 氢可能沿 a 轴以 OH^- 形式迁移, 而沿 c 轴以 H^+ 形式通过通道结构迁移, 且氟的迁移需依赖 c 轴氢的扩散。基于上述动力学参数, 本研究重新评估了磷灰石的挥发分保存能力: 在短时间尺度热事件(持续数天至数年)中, 包括氢在内的所有挥发分均可有效保存于磷灰石核部; 但对于长达 Ga 尺度的长期热作用, 磷灰石仅能稳定记录氟、氯及碳的组成信息, 而氢因高扩散速率会发生显著丢失。这一发现为利用磷灰石挥发分开展地外样品形成环境反演提供了关键实验数据和理论约束。

关键词: 磷灰石; 挥发分; 活动性

基金项目: 国家自然科学基金项目(42172041, 41972038)

第一作者简介: 王君宇(1999-), 博士, 研究方向: 矿物学. Email: wangjunyu@zju.edu.cn

*通信作者简介: 杨燕(1979-), 教授, 研究方向: 矿物学、地球化学. Email: yangyang2005@zju.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

类火星“矿物膜”中的黏土矿物： 形成、转化与星球宜居意义

方谦^{1*}, 李艳², 丁竑瑞², 洪汉烈¹, 陈中强¹, 鲁安怀²

1. 中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 武汉 430074;

2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

“矿物膜”广泛分布于地球各个气候区, 尤其普遍存在于类似火星的干旱环境中。它在火星上的潜在存在使其成为行星研究的重要火星类比值。“矿物膜”中的主要成分是黏土矿物和铁锰氧化物, 黏土矿物可能在铁和锰的富集中起着至关重要的作用。然而, 对矿物膜中这些黏土矿物的深入细致研究很少。我们对大量地表矿物膜进行了原位微区观测并对分选的矿物膜粉末样品详细分析。结果表明, 所有矿物膜样品中均存在伊利石, 而其他黏土矿物的选择性产出与气

候背景密切相关。我们重点对矿物膜中伊利石和绿泥石形成条件进行了探讨, 首次发现伊利石向绿泥石发生转化作用, 这种转化关系在地表环境中鲜有报道, 提出太阳光辐射作用促进了伊利石向绿泥石发生转化作用的新认识。我们的发现对于更好地了解火星表面和火星矿物膜里黏土矿物的形成和转化以及火星上气候控制的水-岩相互作用具有重要意义。

关键词: 矿物膜; 黏土矿物; 伊利石; 绿泥石

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

微生物介导的水铁矿晶相转化及其控制 Mo 迁移的稳定性

胡焱弟*

北京大学 环境科学与工程学院, 北京 100871

钼 (Mo) 是生物系统中不可或缺的营养物质, 可催化全球生物地球化学中的碳、氮和硫循环以及其他重要的氧化还原过程。然而, 高浓度的 Mo 会对微生物、动物和植物产生毒性。铁氧化物在自然界中无处不在, 在铁 (II)/微生物 (*Geobacter sulfurreducens*) 存在的情况下, 铁氧化物可以通过吸附和矿物相变控制 Mo 的迁移。此研究通过关注 Mo (VI)-微生物-铁氧化物三相系统, 解析 Mo (VI)、微生物和铁氧

化物之间的吸附、氧化还原和矿物晶相转化机制, 从而预测和控制各种生物地球化学环境中铁氧化物的晶相转化及其在转化过程中控制 Mo 的迁移的长期稳定性。此研究将对制定土壤健康准则和土壤污染修复策略提供理论基础。

关键词: 铁还原菌; 水铁矿晶相转化; Mo 固定; Mo (IV) O₂, Mo (VI) 和 Fe (II) 竞争吸附

基金项目: 云南省科技部西南联合研究生院 (202302AP370002), 国家自然科学基金 (42177193),

第一作者简介: 张静 (1990-) 博士后, 研究方向: 微生物地球化学。Email: jing.zhang@pku.edu.cn

*通信作者简介: 胡焱弟 (1983-), 长聘副教授, 研究方向: 环境地球化学。Email: huyandi@pku.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

太平洋深海沉积物中共生型自生磷灰石的 矿物学特征及其磷汇效应

樊文泉¹, 周军明², 蒋晓东¹, 张欢³, 糜梅³, 袁鹏^{1*}, 董彦辉⁴, 刘冬³, 魏燕富⁵,
Jörn Peckmann⁶

1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006;

2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458;

3. 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;

4. 自然资源部第二海洋研究所, 海底科学重点实验室, 杭州 310012;

5. 澳门科技大学 澳门环境研究院海岸带生态环境国家野外科学观测研究站, 澳门 999078;

6. 汉堡大学 地球系统科学系地球系统研究和可持续性中心, 德国汉堡 020146

磷是海洋有机生命体的主要营养元素,对海洋初级生产力具有关键约束作用,从而影响了全球有机碳的埋藏和海陆氧循环。磷埋藏是海洋磷的长期保留形式,并与大陆风化作用共同调节海洋磷储层的输入与输出。自生磷灰石是海洋沉积物中最重要的磷埋藏形式,其含量占据整个磷埋藏的 50%以上。通常,自生磷灰石被认为形成于大陆边缘上升流区域和海山等初级生产力丰富的环境中。远洋深海环境由于初级生产力较弱,有机质含量较低,自生磷灰石往往独立分散存在,其成因机制和潜在磷汇效应并未受到重视。本研究基于对多个西太平洋深海(>5000 m)沉积物样品的分析,发现与钙十字沸石共生的自生磷灰石在深海低生产力环境中广泛存在。结合微区矿物学分析和矿物合成模拟实验。本研究提出了深海钙十字沸石-自生磷灰石共生现象的成因机制:钙十字沸石释放钙离子并吸附水体中的游离磷酸根,促进其形成

无定形磷酸钙,随后快速成核结晶,终形成六方柱状自生磷灰石颗粒。这类自生磷灰石不仅与钙十字沸石一起形成共生型磷埋藏,其单矿物的稀土元素含量也很高(超过 1000×10^{-6}),属于重要的稀土载体矿物。由于钙十字沸石在深海沉积物中含量可高达 20%,因此这类与钙十字沸石共生的自生磷灰石可能在低生产力的深海环境中广泛存在。根据钙十字沸石的沉积速率估算,此类磷的累积速率达 $1.30 \sim 2.56 \mu\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{ka}^{-1}$,约占深海磷总积累速率的 1/8 至 1/3。因此,钙十字沸石诱导自生磷灰石形成的机制可能是深海低生产力环境中重要的磷埋藏途径。此类新型磷汇不仅影响着深海磷循环,还在深海稀土元素地球化学循环中扮演了重要的角色。

关键词: 碳氟磷灰石; 微区矿物学; 深海环境; 稀土元素; 磷汇效应

基金项目: 国家自然科学基金项目(42272043), 国家高层次人才特殊支持计划

第一作者简介: 樊文泉(1995-), 博士研究生, 研究方向: 资源矿物学、环境矿物学. Email: fanwenxiao@gdut.edu.cn

*通信作者简介: 袁鹏(1975-), 教授, 研究方向: 矿物矿产资源及其地球化学和环境生态效应. Email: yuanpeng@gdut.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

自然硫矿物光化学活性与生物地球化学意义

黎晏彰^{*}, 李艳, 叶欢, 殷荣章

北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

自然硫广泛分布于地球热液环境, 是地表丰度最高的非金属单质矿物, 参与了多种非生物和微生物介导的硫循环过程。然而, 当前对自然硫的生物地球化学活性认知主要归因于其作为变价元素而提供电子的源和汇, 自然硫固有的矿物结构与反应活性之间的关系尚未得到深刻认知。与离子型、共价型矿物不同, 自然硫是典型的分子晶格矿物, 其分子单元 S_8 环具有饱和、惰性的 S-S 键。基于原位同步辐射谱学联用技术与非绝热分子动力学模拟, 实现了对光致矿物结构变化与电子自旋转变的时间分辨过程研究。结果显示, 自然硫在波长小于约 575 nm 的光照射后, 其 S_8 分子单元在 56 飞秒内发生 S-S 键的断裂, 并伴随从环到链的超快分子构型变化。链状分子构型因含未成对电子而具有高反应活性, 并携带能量高达 -2.34 V (vs. NHE, pH 7) 和长寿命 (16 纳秒) 的光电子,

这是目前为止已知的自然界矿物产生的最高能量的光电子。针对采自云南腾冲热泉的自然硫样品, 在模拟早期陆地热泉透光层介质条件下, 通过光化学实验、热力学计算与分子动力学模拟, 发现自然硫产生的高活性与长寿命极性链状分子可促成极性 HCO_3^- 在矿物表面的直接化学吸附与电子传递, 产生甲酸等有机小分子。运用该机制建立了陆地热泉无机碳转化为小分子有机碳的反应动力学模型, 证明了构建生命模块的原始有机小分子可以在陆地热泉矿物激发态电子能量的持续供给下, 以更为温和、稳定的方式大量地合成, 为地球与地外行星的硫-碳耦合循环提供了新的见解。

关键词: 自然硫; 光化学; 生物地球化学; 前生命起源; 矿物激发态

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

第一性原理分子动力学探究分子氧在氧化铝- 水界面的吸附与活化机制

席梦宁, 张弛*, 贾汉忠

西北农林科技大学 资源环境学院, 陕西 咸阳 712100

理解氧化物界面分子氧的活化机制对于揭示地球元素化学循环及催化氧化过程具有重要意义。虽然对过渡金属氧化物上的 O_2 吸附和活化进行了广泛研究, 但对非过渡金属氧化物 (如普遍存在的铝氧化物) 的结构—活性关系和活化机理仍不明确。本研究通过第一原理分子动力学 (FPMD) 模拟, 揭示了 O_2 在 $\alpha-Al_2O_3$ 表面的原子尺度活化机制, 并阐明了氧空位的关键作用。结果表明, 有缺陷的 (001) 和 (012) 表面上的氧空位能将吸附的 O_2 稳定为超氧化物 (O_2^-), 其活化程度与吸附几何形状密切相关。对比分析表明, 侧位 (side-on) 构型比端位 (end-on) 构型能更有效地将电子转移

到 O_2 上, 缺陷 (012) 表面的活化能力优于 (001) 表面。值得注意的是, 界面水分子的氢键相互作用进一步增强了 (001) 表面活化的 O_2 的稳定性。这些发现从根本上揭示了 O_2 吸附和活化的几何构型与电子特征的协同作用机制, 不仅为地球化学循环中关键氧活化过程提供微观解释, 而且为非过渡金属氧化物催化剂的合理设计提供了理论框架, 发掘铝基氧化物表面氧空位工程在催化应用中的潜力。

关键词: 氧气活化; 非过渡金属氧化物; 吸附构型; 氧空位; $\alpha-Al_2O_3$ /水界面

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42107263)

第一作者简介: 席梦宁 (1999-), 博士 (在读), 研究方向: 计算矿物学. Email: xmn_6281223@nwafu.edu.cn

*通信作者简介:

张弛 (1990-), 副教授, 研究方向: 计算矿物学. Email: chizhang@nwafu.edu.cn

贾汉忠 (1983-), 教授, 研究方向: 土壤环境化学. Email: jiahz@nwafu.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黏土矿物-微生物相互作用促进厌氧生物转化的 多路径电子传递与群落响应研究

张颖¹, 姚奇志², 周根陶^{1*}

1. 中国科学技术大学 深空探测实验室/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

黏土矿物与微生物的相互作用在生物地球化学循环和环境修复中扮演关键角色。细菌群落偏好定植于矿物表面, 通过范德华力、电荷吸引和细胞外聚合物相互作用等机制, 诱导生物膜形成并启动一系列界面反应。这些相互作用影响矿物表面理化性质以及微生物代谢网络, 推动各类生物地球化学过程。目前研究证明含铁的黏土矿物在微生物电子转移网络中起着关键作用, 可通过 Fe(II)/Fe(III) 氧化还原循环介导微生物种间传递电子, 影响矿物晶体演化与金属元素迁移转化。尽管如此, 对黏土矿物介导电子转移网络调节及其与微生物群落代谢途径相互作用机制的认识尚不全面。为此, 本研究选用典型黏土矿物伊利石和绿泥石, 将其引入微生物降解偶氮染料体系, 从电子传递路径、代谢功能调控及微生物群落演替等多维度, 系统解析黏土矿物-微生物相互作用促进厌氧生物转化的机制。批实验结果显示, 伊利石和绿泥石均有效提高偶氮染料的生物脱色速率。其中, 伊利石通过促进电传导菌毛生长, 在微尺度上构建电子转移网络, 从而增强种间电子交流; 而绿泥石则依赖其结构铁诱导外膜蛋白表达, 调控胞外电子转移路径。两种黏土矿物均能提升还原性烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(还原型辅酶 I; NADH) 活性, 加速胞内 NADH/NAD⁺ 循环以确保电子供体的供给。这一代谢调控作用与跨膜质

子梯度的增强相耦联, 使 ATP 合成酶活性提升约 20%, 为微生物生长代谢提供能量保障。同时, 黏土矿物激活核黄素活性, 强化其作为偶氮还原酶辅因子的功能, 进一步推动偶氮染料的降解。电化学分析证实矿物添加显著提高体系电子转移速率, 其中核黄素介导的间接电子转移与细胞色素 c 介导的直接种间电子转移协同增强, 推动细胞呼吸活性提升 1.4 倍。微生物群落分析揭示, 黏土矿物具有选择性富集功能性微生物的能力, 伊利石和绿泥石显著提升电活性厚壁菌门(*Firmicutes*) 相对丰度, 增幅达 171%~182%。绿泥石特异性富集具金属还原功能的 α -变形菌纲(*Alphaproteobacteria*), 并促使 Shannon 多样性指数从 1.7 提升至 3.3, 形成更具功能弹性的代谢菌群。代谢通路富集分析进一步表明黏土矿物显著上调微生物信号传导及代谢功能性相关基因表达, 为理解黏土矿物-微生物界面反应提供了分子层面的证据。当前结果系统阐明了黏土矿物通过代谢激活、电子载体介导及导电网络构建等多机制协同调控微生物电子传递的新范式, 为发展基于矿物-微生物互作的环境修复技术提供理论支撑, 同时拓展了对地质微生物界面过程的认识维度。

关键词: 黏土矿物; 电子传递; 微生物代谢; 群落响应

基金项目: 国家自然科学基金(42430201, 42472059)

第一作者简介: 张颖, 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学. Email: yingz04@mail.ustc.edu.cn

*通信作者简介: 周根陶, 教授, 研究方向: 环境矿物学、天体生物学与行星矿物学、同位素地球化学. Email: gtzhou@ustc.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黏土矿物/冰晶界的结构、热力学与动力学

陈锰^{1*}, 李赞²

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. 南方科技大学, 广东 深圳 518055

黏土矿物/冰晶界面是地球表面环境中广泛存在的晶体界面, 冰在黏土矿物表面的结晶和熔融过程对地球系统的气候演变、冰冻圈物质循环、冰川运动以及冰冻圈地质灾害等具有重要影响。在火星上, 黏土矿物与冰的相互作用也影响着火星表面的水循环, 进而影响火星的矿物演变和环境演化。黏土矿物在低于熔点的温度下可能为冰的结晶提供成核位点, 而在接近熔点的温度下则可能促进冰的融解。然而, 目前尚未在原子-分子水平上完全理解黏土矿物对冰结晶和熔融的作用, 尤其是黏土矿物/冰晶界的结构与性质仍是未知领域。关键科学问题在于: 矿物/冰晶界的冰是与矿物表面位点形成结构匹配的结晶态, 还是局部熔融的预融态? 分子动力学模拟是解决这一问题的直观手段。我们通过分子动力学模拟研究

发现, 黏土矿物/冰晶界可能形成结构近乎完美的结晶态, 也可能形成局部无序的预融态, 这取决于表面冰的水分子密度。进一步的热力学计算表明, 结晶态晶界是矿物/冰集合体在全局平衡(化学平衡和力平衡)下的稳定状态, 而预融态晶界则是局域平衡的不稳定状态, 这颠覆了过去关于预融态是化学平衡状态的观点。此项研究表明, 外界环境的扰动是诱发矿物/冰集合体形成非平衡状态、致使冰局部熔融的关键因素。矿物/冰集合体的局部熔融, 有利于水的扩散和流动, 从而介导冰冻圈的物质循环和动力学过程。

关键词: 黏土矿物; 冰; 晶界; 分子动力学; 热力学

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

早太古代碳酸盐岩记录的热液-生物协同演化及其宜居性启示

向婉丽^{1*}, Joachim Reitner², Jan-Peter Duda², Andreas Pack², Matthias Willbold², Mark van Zuilen³, Wolfgang Bach⁴

1. 乐山师范学院, 四川 乐山 614000;

2. University of Göttingen, Göttingen, Germany 370730;

3. Naturalis Biodiversity Center, Leiden, the Netherlands 233300;

4. University of Bremen, Bremen, Germany 283590

早太古代碳酸盐岩作为地球早期环境与生命活动的珍贵矿物记录,为探索原始宜居环境的演变提供了宝贵的“岩石档案”。西澳大利亚东皮尔巴拉克拉通(约 35~32 Ga 前)因低变质程度和完整的层序关系,成为研究太古代初期矿物、环境与生命协同演化的理想场所。本研究通过整合环境矿物学的多尺度分析方法(显微结构-成分-同位素三位一体),结合高分辨率显微观测(激光拉曼光谱、 μ -XRF 元素成像)与多维度地球化学示踪(REE+Y 配分模式、 $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ 同位素体系、放射成因 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比值),系统揭示了三类碳酸盐岩的成因机制及其对宜居性演化的指示:(1)玄武岩间隙碳酸盐:矿物组合以原生方解石和次生富锰铁白云石(Mn 0.74%~0.16%)为特征,其 $\delta^{13}\text{C}$ 值(0.22‰~0.98‰)、呈显著正相关($R^2=0.78$)的 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.700 596~0.712 832)与 Eu/Eu* 异常值(1.05~4.26)揭示该碳酸盐形成于海水渗透诱发玄武岩基底蚀变产生的热液系统,揭示了早期热液系统作为“元素传输泵”向古海洋输送 Fe、Mn 等生命必需元素的过程;(2)层状碳酸盐-燧石岩:方解石和富锰铁白云石通过有机质诱导的矿化作用形成。其 $\delta^{13}\text{C}$ 值分别指示了两种沉积环境-浅海(1.85‰~0.48‰)和陆上热泉(-5.72‰~1.36‰)。

其 PAAS 标准化 REE+Y 配分显示轻稀土亏损((Pr/Yb) SN=0.1-0.7)、Y/Ho 比值(31.4 ± 2.3)接近球粒陨石值,并具有增强的 Eu/Eu* 正异常(1.85~3.11)。该特征与同时期受热液影响的海水沉积物一致。这些参数构建了缺氧条件下不同环境中矿物与有机质共沉淀的鉴别性地球化学指纹。(3)叠层石碳酸盐:三期白云石-燧石纹层的 $\delta^{13}\text{C}$ 值(3.08‰~0.30‰)揭示了微生物介导的碳分馏过程。其总稀土元素(REE)含量较低,但 PAAS 标准化后的 REE+Y 特征依然保存完好,这显示出它是在受到较少热液影响的浅海环境中形成的。该岩石中微生物介导的矿化结构及其地球化学参数,提供了关于矿物与厌氧光合微生物相互作用的最古老地质证据。本研究进一步提出,早期玄武岩基底蚀变所引发的热液活动通过双重机制驱动了宜居环境的演化:一方面通过碳酸盐矿化作用固定了碳循环;另一方面则向原始生物圈输送了生命必需元素。这一发现对于深入理解深时地球矿物与生命的共演化机制以及评估类地行星的宜居性具有重要的科学意义。

关键词: 热液活动; 宜居环境演化; 玄武岩间隙碳酸盐; 层状碳酸盐-燧石岩; 叠层石碳酸盐

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

三维原子探针 (APT) 在地外样品研究中的应用: 纳米尺度解析类地行星演化与宜居性

杨僚, 方谦*, 陈中强

中国地质大学(武汉)地质微生物与环境全国重点实验室, 武汉 430074

地外样品(如陨石、月壤、小行星样本等)作为探究类地行星形成过程与宜居性演化的重要物质载体,其研究意义深远。近年来,随着阿波罗样本的重新分析,嫦娥五号样本以及火星陨石研究的持续深入,诸多重大事件得以揭示,如月球岩浆洋的固结过程以及火星早期的古水活动等。然而,传统分析技术受分辨率及灵敏度的限制,难以在纳米尺度上精准解析矿物界面反应、同位素分馏以及太空风化产物形成的微观机制,这在很大程度上制约了对行星环境演化的精细化认知。三维原子探针(APT)凭借其卓越的性能优势,成为地外样品研究中具有革命性的先进工具。该技术具备原子级的三维空间分辨率($<0.3\text{ nm}$),可实现全元素检测(涵盖 H-U 元素范围,灵敏度达 10^{-6} 级),并具备同位素成像功能。相较于 Nano SIMS 和 TEM 等传统技术,APT 能够更为深入地探测矿物晶格内部的元素偏析现象(例如锆石中 Pb/Y 纳米簇的形成机制)、同位素异常情况(如纳米金刚石中

$^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ 的异常分布特征),还可通过三维重建技术直观呈现界面扩散梯度(如橄榄石-伊丁石界面处 H 元素的富集层结构),从而为揭示行星演化过程中的微观机制提供直接且有力的证据。本研究系统阐释了 APT 技术的原理、仪器革新、样品制备方法以及三维数据重建技术等基本内容,通过系统梳理与整合 APT 技术在月球锆石定年、火星陨石蚀变界面、前太阳纳米金刚石及小行星风化层等典型地外样品中的创新应用,重点揭示了该技术在太阳系早期物质迁移、行星撞击事件年代学、火星古水文重建以及太空风化产物解析等领域的核心科学价值。最后,我们总结了 APT 技术在研究地外样品中的限制性和挑战,并展望其在地外样品研究中的未来发展,为未来地外样本研究与类地行星宜居性评价奠定基础。

关键词: 三维原子探针 (APT); 地外样品; 纳米尺度分析; 类地行星演化与宜居性

第一作者简介: 杨僚 (2002-), 硕士研究生, 研究方向: 矿物学. Email: liao_yang@cug.edu.cn

*通信作者简介: 方谦 (1993-), 研究员, 研究方向: 矿物学. Email: qian.fang@cug.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

高寒铀矿区碳/硫酸盐矿物协同微生物 减污固碳研究与应用

周磊¹, 董发勤^{2,1*}

1. 西南科技大学 国家核环境安全技术创新中心, 四川 绵阳 621010;

2. 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010

铀矿资源采、选、冶等过程产生大量危险固体废物, 固废堆积引起的水和土壤污染问题引起政府、公众广泛关注。矿山污染修复面积巨大、治理成本居高不下, 迫切需要因地制宜研发绿色、经济、高效的修复治理材料和技术。铀矿区碳酸盐矿物硫酸化(如石膏的形成)及硫酸盐碳酸化是自然界常见的地球化学过程, 该过程制约铀等重金属向环境迁移转化, 基于该过程的有效调控有可能实现矿区的同步减污固碳。本研究基于若尔盖矿区实际地质环境背景, 通过野外地质调查与室内模拟实验有机结合, 开展了铀矿区硫细菌调控含硫碳酸盐岩硫酸化的界面行为及其物相转变过程研究, 分析了该铀矿区含硫化物碳酸盐岩的时空分布特征, 解析了其风化产物的组构特征、矿物组合及成因, 建立铀矿区风化产物无机成因与生物诱导的矿物学识别标志, 阐明了黄铁矿微生物氧化推动矿区关键带碳酸盐矿物硫酸化的主控因子及调控原理, 揭示了铀在矿区典型微生物-矿物多介质微界面富集过程和矿相转变过程的迁移转化耦合机制。进而基于高寒铀矿区分相富集调控与矿相转变偶联机制, 通过系统的环境地质调查和土著微生物筛选, 以大宗工业固废磷石膏为原料, 创制了可工程化应

用、耐寒长效的“缓释自养型”磷石膏固定化微生物微胶囊(PG-SRB)。PG-SRB具有良好的耐酸碱能力, 酸碱度对铀的处理效果影响不大; 且 PG-SRB 具有良好的抗共存离子干扰能力, 矿山真实废水中 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Sr^{2+} 等阳离子均不影响 PG-SRB 对铀的处理效果, 20 分钟内铀去除率可达 99.9 %。产物中铀主要以钙铀云母($Ca(UO_2)_3[PO_4]_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$)的矿物相被固定, 而磷石膏被同步转化为以 $CaCO_3$ 为主要成分的方解石, 其形貌呈六方晶系的结晶形态, 为六边形的棱柱形或六角板状晶体。其中, 由 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 转化为 $CaCO_3$ 的硫酸盐碳酸化的过程, 可在 2 天内完成。研究初步阐明了铀在矿区典型微生物-矿物多介质微界面富集过程和矿相转变过程, 探究了高寒铀矿区硫酸盐矿物协同微生物对铀的快速滞固和稳定转化效果, 同时实现了是 CO_2 矿物封存, 可为高寒脆弱生态区铀污染修复原位治理提供理论依据和技术支持。

关键词: 铀矿区; 碳/硫酸盐; 微生物; 矿相转变; 减污固碳

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(42377202)

第一作者简介: 周磊(1989-), 教授, 研究方向: 高寒铀矿环境地质. Email: leizhou@swust.edu.cn

*通讯作者: 董发勤(1963-), 教授, 研究方向: 环境地质学. Email: fqdong@swust.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

矿物助力早期生命获取“氮肥”

盛益之^{*}, 董海良

中国地质大学(北京), 北京 100083

氮是生命必需的基本元素, 在蛋白质、核酸等生物大分子合成过程中起着至关重要的作用。在生命出现初期, 生物可利用的氮主要通过闪电、光化学反应、陨石撞击等非生物途径产生, 但这些来源产生的氮极为有限。因此, 一种叫做“生物固氮”的过程应运而生, 将大气中的氮气还原为氨, 成为地球生命演化的重要转折点。生物固氮过程依赖于固氮酶的催化作用, 其活性中心由金属簇构成。根据所含金属辅助因子的不同, 固氮酶分为三种类型: 依赖钼(Mo)、钒(V)和仅含铁(Fe)的固氮酶。然而, 与现代海洋中富含溶解态 Mo (>100 nM) 不同, 太古宙海洋中 Mo 的含量可能极低 (<2 nM), 大量 Mo 主要赋存于辉钼矿(MoS₂)、黄铁矿(FeS₂)等硫化物矿物中。由于这些矿物在厌氧条件下的低溶解度, 传统观点认为 Mo 的生物可利用性受到严重限制。然而, 基于中太古代(~32 Ga 前)地层中氮同位素地质记录, 并结合不同固氮酶导致的氮同位素分馏特征, 表明 Mo 固氮菌群在这一时期已存在并可能广泛分布。这一结论与分子钟模型和系统发育分析相一致, 后者进一步表明 Mo

固氮酶的起源早于 V 和 Fe 固氮酶。这一矛盾现象表明, 即使在 Mo 含量受限的环境中, 仍可能存在其他形式的 Mo 储库, 为固氮过程提供支持, 并推动生物圈的扩展。本研究通过固氮微生物培养实验, 探讨了矿物和岩石中 Mo、Fe 和 V 的生物可利用性。结果表明, 含 Mo 矿物(如辉钼矿、黄铁矿、玄武岩、黑色页岩等)可作为 Mo 的重要来源, 供产甲烷古菌、不产氧光合细菌、厌氧发酵细菌以及好氧固氮菌利用, 以支持固氮过程。不同时期起源的固氮微生物通过分泌金属载体、有机配体或氧化还原反应, 从矿物中获取 Mo, 并在矿物表面留下生物标志信号。特别值得注意的是, 产甲烷古菌虽然不产生金属载体, 但仍能通过有机络合作用和氧化还原反应获取微量元素。此外, 微生物还可从矿物结构中获取 V 和 Fe, 并利用替代型固氮酶进行氮固定。这些研究结果表明, 矿物结合态过渡金属在远古海洋中可能为固氮酶的早期演化提供了关键支持, 为地球早期生命演化过程提供了新的视角。

关键词: 生物固氮; 金属矿物; 早期生命

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黄铁矿促进厌氧光合硫氧化菌生长的机制 及其地质环境意义

刘晓磊¹, 李润洁², 董海良^{1*}

1. 中国地质大学(北京)海洋学院, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)水资源与环境学院, 北京 100083

厌氧光合硫氧化细菌在古今硫化海洋环境中广泛繁盛, 在碳、硫元素生物地球化学循环中发挥着重要作用。这类细菌的生长往往需要铁元素作为关键金属酶活中心, 但是其生存的硫化环境通常缺乏溶解态铁。关于厌氧光合硫氧化细菌如何在缺铁环境中生长, 目前尚不清楚。本研究指出, 硫化环境中广泛存在的黄铁矿, 可作为唯一铁源, 支持厌氧光合硫氧化细菌(如绿硫细菌)的生长与代谢活动, 且其生物可利用性略优于溶解态铁。转录组与蛋白质组分析表明, 黄铁矿的添加显著上调了光合作用、硫代谢以及脂多糖、氨基酸、细胞色素等有机物生物合成相关基因的表达并增强其蛋白表达。不同于

以往报道的微生物应对铁限制的普遍生存策略(如分泌铁载体), 本研究发现绿硫细菌可通过分泌有机物, 对黄铁矿表面进行修改, 氧化黄铁矿中硫元素, 破坏矿物结构, 进而促进微生物获取黄铁矿中铁元素, 维持其生长与代谢。本研究深化了厌氧微生物利用矿物结构态铁适应贫铁环境的相关认识, 对揭示缺氧环境中黄铁矿的微生物风化机制以及硫化环境中硫、碳元素生物地球化学循环具有重要科学意义。

关键词: 厌氧光合硫氧化细菌; 黄铁矿; 微生物获取铁机制; 硫氧化; 硫化环境

基金项目: 国家自然科学基金项目(42192503, 42192500)

第一作者简介: 刘晓磊(1992-), 副教授, 研究方向: 地质微生物. Email: lixiaolei_liu@cugb.edu.cn

*通信作者简介: 董海良(1965-), 教授, 研究方向: 地质微生物. Email: dongh@cugb.edu.cn

• 专题 2：地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黏土矿物示踪风化演化与母质来源： 从宏观到纳米尺度

赵璐璐^{*}，洪汉烈，谢树成

中国地质大学（武汉）地球科学学院，武汉 430074

黏土矿物作为地球表层系统中关键的活性组分，在有机-无机界面反应中发挥着重要的桥梁作用，其独特的地球化学行为与结构特性使其在不同尺度上均具有重要的研究意义与应用价值。我们以中国南方广泛分布的风成红土沉积为研究载体，从微观、剖面和宏观尺度上对此类土壤剖面开展了一系列矿物学、地球化学、矿物谱学和机器学习的建模研究。我们提出了纳米尺度上母岩岩性控制地表风化的新认识，发现了在黏土矿物演化中普遍存在拓扑性的固态转变过程。在风化作用的早期阶段，绿泥石通过连续的固态机制转化为可膨胀的黏土矿物，中间产物为柯绿泥石或随机间层的绿泥石-蛭石和/或绿泥石-蒙脱石。在亚热带季风气候下，母岩矿物决定了黏土矿物转化的开端，并在一定程度上决定了黏土矿物的蚀变轨迹。阐明了水文条件与黏土矿物演化路径之间的耦合关系：从原生矿物到最终风化产物，其转化途径主要受土壤溶液中酸性阳离子浓度、滞水状态和氧化还原振

荡等关键水文因素的调节。研究提出，土壤孔隙水中酸性阳离子库是控制 2:1 型黏土矿物中羟基间层形成的关键因素，证实了水文条件与次生黏土蚀变之间的密切关系，为所有地质过程中核心的水-矿物相互作用动力学提供了新的见解。此外，我们尝试建立了不同气候区古土壤的可见-近红外光谱库，并运用大数据手段建立机器学习模型，实现了用多维矩阵中的光谱信息表达土壤风化过程中黏土矿物与铁矿物的演化过程。通过二维矩阵数据融合方法，结合随机森林（RF）和混合线性回归决策树（Cubist）等机器学习模型，成功构建了地表环境演化过程的宏观监测与分析框架。通过整合微观机制解析、区域过程量化及大数据研究，黏土矿物科学正成为连接地球系统科学与行星科学的桥梁，为理解地球与行星的演化历史及未来趋势提供了独特视角。

关键词：黏土矿物；风化作用；土壤；机器学习

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

针铁矿表面反应性及稀土元素微观络合机制的计算模拟研究

张迎春, 高鹏元, 刘显东*, 陆现彩, 王汝成

南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210023

稀土是全球高度关注的战略性关键资源。近年来, 全球范围内发现的具有潜在经济价值的新型稀土资源主要有深海沉积物、铝土矿赤泥、红土型稀土矿等类型。初步研究表明, 针铁矿是这些新型矿产中稀土元素重要的载体矿物。稀土元素在针铁矿表面的赋存形式是理解其富集与分异的基础。针铁矿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, 使得针铁矿的表界面反应都表现出 pH 依赖性。因此, 针铁矿表面基团的类型与酸度常数 (pK_a) 是理解其表面反应性及稀土元素微观络合机制的关键。然而, 现有的实验手段无法区分针铁矿不同晶面、不同位点的 pK_a , 针铁矿的表面反应性及稀土元素的微

观赋存形式仍缺乏准确认识。本研究采用第一性原理分子动力学模拟方法, 对针铁矿主要表面的酸碱反应及络合反应活性进行了研究。获得了针铁矿主要表面不同基团的 pK_a , 明确了其主要表面的界面微观结构。在此基础上, 确定了 $\text{La}^{3+}/\text{Y}^{3+}/\text{Sc}^{3+}$ 等代表性稀土元素的微观络合结构与络合稳定性, 揭示了稀土元素在针铁矿不同表面的微观络合机制。本研究建立的针铁矿表面酸度数据集为准确认识其表界面过程提供了微观结构与热力学基础, 获得的稀土元素表面物种类型及络合结构为实验数据解译提供了可靠的参考数据集。

关键词: 针铁矿; 稀土元素; 酸度; 络合机制; 第一性原理分子动力学

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42125202, 42302038)

第一作者简介: 张迎春 (1994-), 博士, 研究方向: 计算矿物学. Email: zhangyc@nju.edu.cn

*通信作者简介: 刘显东 (1982-), 教授, 研究方向: 计算矿物学, 计算地球化学. Email: xiandongliu@nju.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

矿物信息学在地球物质与能量循环过程中的应用

李艳*, 黎晏彰, 叶欢, 侯炳旭, 殷荣章, 李春江

北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871

利用大数据和深度学习研究方法, 实现了对常压至 500 GPa 任意压力下从氢 (H) 到镅 (Cm) 共 96 种元素电负性的定量预测, 准确率达 98.7 %; 将深度学习与符号回归相结合, 建立了元素电负性与电子构型 (原子序数、主量子数、价电子) 及外部压力定量关系的函数解析式, 揭示了元素周期表中 7 个分区元素电负性随压力增加而呈指数减小的共性规律。根据电负性与功函数的相关关系, 构建压力调制的相对功函数作为新的定量描述符, 计算获得自然界中全部已知矿物在压力下的功函数值, 揭示了因压力引起的电子离域而导致矿物功函数随压力降低的一般规律。利用元素电负性差和矿物功函数差的相对大小作为评价定量指标, 发现两相界面功函数差随压力增加而增大以驱动电子转移的规律。解释了从地壳到地核矿物因金属性增强而电导率普遍增加, 以及深部间断面 (如核幔边界) 高电导率异常现象; 发现了金属元素价电子比非金属元素具有更强的离域性和更弱的结合能, 导致金属与非金属矿物之间的界面功函数差将随压力增加而增大以驱动电子转移的一般规律。基于上述理论发现, 提出深部矿物因电子转移而发生物相转化反应的预测模型, 成功预测了不同压力下含 Fe (II) 矿物与 H_2O 之间发生氧化还原反应产生氢气的

活性顺序, 提出了含 Fe (II) 矿物与无机碳之间发生压力诱导电子转移而形成还原性碳氢化合物的内在机制, 实现了对两相界面矿物电子转移所驱动的地球物质转化规律的理论预测, 并被深部地质包裹体与俯冲带中发现的氢气、甲烷、金刚石等地质证据所证实。将压力下元素电负性与矿物功函数的定量预测方法, 进一步拓展到对不同压力下元素、矿物及其它化合物的基本热力学性质预测。通过深度学习与高通量计算, 建立 Artificial Intelligence for Mineral (AI4Min) 智能数据平台和 AI4Min-PE 云计算工具 (<http://pe.ai4mineral.com>), 实现了在线输入任意元素、矿物及化合物的成分或化学式与任意压力值, 即可即时输出电负性、功函数、化学亲和性、键能及形成能等热力学参数, 并具有数据在线绘图分析与下载功能。广泛适用于物质科学相关的热力学机制研究, 特别为研究地球深部物质的反应性和稳定性提供了数据与工具。本研究为地球物质与能量循环过程中最基本的电子转移反应及物质的稳定性预测提供了理论依据与定量方法。

关键词: 矿物信息学; 物质与能量循环; 电子转移反应; 电负性; 人工智能

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

深海自生钛氧化物矿物结构特征及其形成机制

周军明^{1*}, 刘晶⁴, 蒋晓东², 韦振权³, 杨胜雄¹

1. 南方海洋科学与工程广东省实验室(广州), 广州 511458;

2. 广东工业大学, 广州 510006;

3. 广州海洋地质调查局, 广州 511458;

4. 澳门科技大学, 澳门 999078

钛(Ti)是一种典型造岩元素,传统观点认为Ti具有亲石性、不相容性和流体不活动性。海洋环境(如沉积物)中,Ti通常被认为来自于陆源碎屑。沉积物中Ti含量及其同位素特征常被用作了解海洋环境变化的重要指标。海洋环境中丰富的火山物质(如火山灰沉积物、海山、洋壳等)在蚀变过程中伴随着元素的迁移、富集,但该过程所释放的Ti元素的赋存机制及其地球化学行为尚不清楚。本研究采用多种微区分析技术对东马里亚纳海盆火山灰沉积物以及Line和Marshall海山火山玻璃的微观形貌与结构进行深入分析,详细阐述了火山玻璃蚀变过程中Ti的迁移和自生TiO₂矿物微/纳米颗粒的晶体结构演化机制。具体结果如下:(1)火山玻璃蚀变,发生溶解与重结晶,Si、Al、Mg、Ca和K元素的亏损,以及Ti和Fe元素的被动富集,主要形成伊蒙混层和钙十字沸石矿物;(2)发现伊蒙混层-TiO₂的球壳结构,火山玻璃蚀变形成的自生TiO₂主要存在两种聚集形态:①包裹伊蒙混层球形聚集体表面

的球形壳层,壳层厚度为450~1000 nm,②附着于伊蒙混层矿物孔隙中的TiO₂纳米颗粒聚集体,粒径为4~32 nm;(3)自生TiO₂矿物的主要物相为板钛矿,伴随少量金红石和锐钛矿,存在TiO₂颗粒生长过程中矿物相的连续演化,同时,Fe通过类质同相替换赋存于TiO₂晶体结构;(4)火山玻璃蚀变过程中自生TiO₂的形成和分布揭示了Ti的短距离(几百微米)迁移性,且存在潜在的以TiO₂纳米颗粒形态的长距离运移。本研究,一方面揭示了火山玻璃蚀变过程中自生TiO₂的形成和分布揭示了Ti的短距离(几百微米)迁移性,另一方面发现了Ti在弱碱性和富氧海洋环境中可形成板钛矿,更新了前人对于TiO₂矿物常形成于酸性、有机且还原环境的认识,为理解板钛矿的形成以及Ti的迁移性提供了新的视角,对于揭示Ti的海洋地球化学行为具有重要意义。

关键词: 自生矿物; 板钛矿; 蚀变; 深海

基金项目: 广州市基础与应用基础研究项目(2023A04J0915), 自然资源部海底矿产资源重点实验室开放基金(KLMMR-2022-G02), 澳门科学与技术发展基金项目(0070/2022/A), 深圳科技项目(JCYJ20220530115406015)

第一/*通信作者简介: 周军明(1992-), 博士, 研究方向: 海洋矿物演化及其资源环境效应. Email: zhoujunming@gmlab.ac.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

钾质斑脱岩中黏土矿物转化与自生钛矿物形成的耦合机制

刘琛¹, 洪汉烈^{1*}, 方谦², 杨燕菱³

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉)生物地质与环境地质国家重点实验室, 武汉 430074;

3. 四川大学 分析测试中心, 成都 610040

火山灰在经历搬运和沉积后, 在成岩作用和风化作用的协同影响下转变为斑脱岩。这一蚀变过程受到沉积环境差异的显著影响, 进而形成具有不同矿物组合和化学成分的斑脱岩。这些环境差异所引起的矿物演化和化学成分的变化, 不仅影响了斑脱岩记录的原岩信息, 还进一步影响其在地层对比中的应用。自生钛矿物作为钾质斑脱岩中与黏土矿物具有密切生长关系的矿物, 其来源、成因以及生长机制尚未明确。理解钛矿物在高度风化的斑脱岩中的形成机制及风化作用下的行为, 以及与伊利石化反应之间可能的耦合关系, 对于理解钛通量在地表的分布具有重要意义, 也能为钛作为元素迁移计算的可靠性提供有力的指导。本研究利用聚焦离子束制样技术结合高分辨率透射电镜(FIB-TEM)、电子能量损失谱(EELS)、荟萃分析(Meta-Analysis)等手段对化学风化作用下钛矿物的形成、生长以及对黏土矿物转化的控制作用进行了研究, 结果表明化学风化作用可能会通过增加陆源输入改变流体的化学组成, 通过分解易风化组分创造更大的孔隙空

间的方式促进伊利石化反应的进行。钛在斑脱岩中主要以离散的微米尺度岩浆碎屑矿物锐钛矿和纳米尺度自生锐钛矿或次生板钛矿的形式存在。自生/次生 TiO_2 颗粒主要通过前驱体(锐钛矿、含钛火山玻璃等)的分解转化形成, 伊-蒙混层黏土能够在风化过程中吸附钛, 并为锐钛矿的成核提供合适的场所从而造成钛矿物的富集。与传统实验合成条件下锐钛矿的单一生长机制不同的是, 斑脱岩中自生锐钛矿的生长同时受到奥氏熟化与(半)定向附着生长机制的共同控制, 由锐钛矿分解析出的板钛矿由于较为半封闭条件而展现出受到定向附着机制控制的特征。由于深部海水上涌的 H_2S 而导致的还原环境, 在化学风化影响下, 斑脱岩中 TiO_2 颗粒边缘首先会非晶化并在低氧逸度条件下 Ti^{4+} 被还原为低价态 Ti 离子。由于锐钛矿受到周围附着伊蒙混层黏土的保护而蚀变程度较低(相比于板钛矿)。

关键词: 钾质斑脱岩; 火山灰; 伊利石化; 锐钛矿; 生长机制

第一作者简介: 刘琛(1996-), 博士研究生, 研究方向: 矿物学. Email: liuchency@cug.edu.cn

*通信作者简介: 洪汉烈(1964-), 教授, 研究方向: 黏土矿物学. Email: honghanlie@cug.edu.cn

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

四川南江杨坝地区灯影组白云岩葡萄状构造特征及形成过程研究

夏焱文, 王利超*

西南石油大学 地球科学与技术学院, 成都 610500

四川盆地埃迪卡拉纪末期发育一种形态特殊的葡萄状构造, 其成因存在较大争议。本文以南江杨坝剖面发育的葡萄状构造白云岩为研究对象, 通过野外观察和室内显微分析, 探讨其形成过程。根据产状不同可将葡萄状构造划分为顺层分布的葡萄状构造和穿层空隙中充填的葡萄状构造。顺层分布的葡萄状构造由核心和栉状胶结物组成, 穿层空隙中充填的葡萄状构造额外发育亮晶胶结物。显微镜下观察发现, 顺层分布的葡萄状构造中核心主要为隐晶-细晶白云石, 阴极发光呈红色至亮红色。围绕核心发育多期栉状胶结物, 从早至晚依次为放射状正延性白云石 (RSD)、放射状负延性白云石 (RFD)、束状正延性白云石 (FSD) 和束状负延性白云石 (FFD), 阴极

发光相对较暗。根据矿物延性判断, FSD 和 RSD 为海水中直接沉淀, 而 FFD 和 RFD 则由负延性的高镁方解石 (HMC) 或文石通过拟晶白云石化形成。穿层空隙中的葡萄状构造与顺层分布的类似, 但栉状胶结物仅发育 RSD 和 RFD, 而后在空隙中充填白云石和石英。核心部分由海水中微生物参与形成的松散团块组成, 由于海平面波动核心受淡水淋滤影响形成网状溶蚀空隙。随后海平面上升, 在网状空隙中分别形成顺层分布的葡萄状构造和穿层空隙中充填的葡萄状构造。

关键词: 埃迪卡拉纪; 灯影组; 葡萄状构造; 栉状胶结物

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42272127)

第一作者简介: 夏焱文 (2000-), 硕士研究生, 研究方向: 地球化学. Email: 2669665400@qq.com

*通信作者简介: 王利超 (1988-), 副教授, 研究方向: 流体地球化学. Email: wanglichaohappy@126.com

• 专题 2: 地球与类地行星宜居性演化的环境矿物学基础与应用研究 •

黏土矿物界面化学过程的分子机制与环境效应

余梦涵*

中国地质大学(武汉) 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 武汉 430074

黏土矿物因其独特的层状结构、高比表面积及动态表面化学特性, 在地球化学界面过程中具有关键作用。本研究聚焦黏土矿物-环境介质界面反应机制, 系统阐释其在有机质周转、营养元素循环及污染物迁移等过程中的调控规律, 为深入理解地球化学界面过程提供了新的理论框架。研究表明, 黏土矿物层间域阳离子通过电荷匹配与空间位阻效应, 主导水体溶解态有机碳与磷的共沉淀过程。蒙脱石等膨胀性黏土矿物的层间水合作用可形成分子尺度的反应微区, 显著影响界面配位化学路径。在土壤碳循环领域, 黏土矿物表面通过拓扑限域效应构建有机质稳定化微环境, 其二维受限空间内的氢键网络与 π -电子相互作用协同延缓了有机碳的矿化速率。重金属迁移转化机制研

究发现, 黏土矿物边缘位点的水解反应会重构表面电荷分布, 通过静电作用调控重金属离子的特异性吸附行为, 而层间域离子交换序列则决定了金属离子的竞争固定规律。本研究建立的层间-边缘协同作用模型, 揭示了黏土矿物界面反应动力学的多尺度耦合机制。通过整合表面络合理论与晶体化学约束条件, 构建了涵盖分子水平吸附构型到宏观相态演化的理论预测体系。这些发现不仅深化了对矿物-环境界面复杂作用的理解, 更为地球关键带物质循环模型的完善提供了理论基础。

关键词: 黏土矿物; 界面过程; 营养元素循环; 土壤碳封存; 重金属固化