## 改性磷尾矿吸附除磷材料的制备与性能研究

韦红卫1、苏艺怀2、汪诚文1\*

1. 清华大学 环境学院,北京市 100083; 2. 成都理工大学 地球与行星科学学院,成都市 610000

摘要:随着磷矿开采量的增大,磷矿固废的库存量逐年增加,磷尾矿的减量化与高值化利用备受关注。磷尾矿因含有钙镁元素而在水体中表现出吸附除磷特性,但目前磷尾矿作为除磷吸附剂的效率不高,难以实现高值化利用。本研究以磷尾矿粉末为主要原料,采用酸法处理制备改性磷尾矿吸附除磷材料,提升磷尾矿在污水除磷中的吸附效率。研究显示,改性磷尾矿吸附除磷材料的吸附效率。研究显示,改性磷尾矿吸附除磷材料的吸附效率高,且磷尾矿与混合添加剂的最佳配比为 2:8。吸附性能受环境 pH 变化影响较为明显,通过实验发现

原始磷尾矿中磷主要以物理吸附为主,吸附稳定性差,容易发生二次溶解。为提高酸法改性后吸附材料的稳定性,制备过程中添加凹凸棒土与镁铝水滑石,两种材料具有多层网状结构,能有效的固定金属离子使其与穿过孔洞的阴离子结合,通过解吸附实验测得改性磷尾矿吸附除磷材料的稳定性明显提高。

关键词: 改性磷尾矿吸附材料; 酸改性; 污水除磷; 稳定性

## 热液驱动铁的还原矿化与有机碳封存的机制研究

朱雁平1\*

1. 华南农业大学, 广州 510642

热液驱动铁的还原矿化与有机碳封存的机制研究全球气候变化加剧背景下,土壤有机碳长效稳定封存是实现碳中和目标的关键挑战。含铁矿物作为土壤的主要组成物质可以与有机碳结合,形成矿物结合态有机碳,实现有机碳的长效封存。热液系统作为地球深部铁-碳循环的重要载体,其高温高压环境为铁-碳协同作用提供了独特的研究窗口。含铁矿物在热液活动驱动下会发生氧化还原和迁移转化,而在浅层地表区域生物质会在不同阶段参与铁的转化过程。目前,关于热液过程中生物质参与铁的转化途径以及铁转化过程对有机碳封存的影响尚不清晰。本研究通过模拟热液过程,揭示了热液驱动铁的还原矿化与有机碳封存的过程和机制: Fe³+首先水解生成水铁矿。在生

物质存在的条件下,生物质碳的中间产物草酸会诱导水铁矿溶解,并重新结晶形成草酸铁。随后,生物质碳的还原性中间产物直接提供电子还原草酸铁为草酸铁矿(还原率100%);铁形态演化遵循"Fe³+→Fe(OH)₃→水铁矿→草酸铁络合物→草酸铁矿"的还原矿化路径。与此同时,生物质碳一部分与铁络合,存在于强化学键和的草酸铁矿中,另一部分则稳定在具有石墨烯化结构的水热碳中,形成兼具"化学键合(Fe-C配位结晶)+芳构化(石墨烯化HTC)"的双效稳定化有机碳结构,实现了有机碳更长效稳定的封存。

**关键词**: 热液; 还原矿化; 有机碳封存; 草酸铁矿: 水热碳

# 辐照产电电气石的高压水热性能优化

郭铭1、董发勤1\*、张伟2、张云翼1、曹一凡3、李嘉琳3

- 1. 西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室,四川省绵阳市 621000;
  - 2. 西南科技大学 分析测试中心,四川省绵阳市 621000;
  - 3. 西南科技大学 材料与化学学院,四川省绵阳市 621000

电气石属三方晶系环状硅酸盐矿物,化学式 XY<sub>3</sub>Z<sub>6</sub>[T<sub>6</sub>O<sub>18</sub>][BO<sub>3</sub>]<sub>3</sub>V<sub>3</sub>W,以复杂类质同象替代和独特热释电/压电特性著称,本课题组研究发现电气石在伽马射线的辐照下有定向粒子流产生,证明电气石具有成为新型核电换能材料的潜力。尽管天然电气石分布广泛,但其辐射产电性能受产地、矿床类型影响显著,晶体缺陷及元素占位无序导致应用受限,而通过人工合成可精准调控电气石成分结构,突破天然矿物局限,为揭示元素-性能构效关系及定向设计功能

材料提供新途径。

本研究以构建高性能电气石为目标,通过高温高 压水热合成技术优化电气石结构,从而进一步优化其性 能。实验表明,合成产物结构相较天然电气石更趋近理 想构型,性能增强。尽管水热生长仍存在微量元素替代, 但高纯度、大晶粒及结构优势证实人工调控可突破天然 矿物性能瓶颈,为产电材料开发提供理论及技术支撑。

关键词: 电气石, 辐照产电, 水热合成

# 碳中和背景下粘土矿物调控水合物法封存 二氧化碳的作用机制研究

李赟1\*, 陈锰2

1. 南方科技大学,深圳市 518055; 2. 中国科学院广州地球化学研究所,广州市 510640

水合物法封存二氧化碳作为一种极具潜力的碳 封存技术,是指将二氧化碳注入具备水合物形成条 件(低温、高压)的地层中形成二氧化碳水合物。 这种封存方式的最大优点在于其高储气密度,以及 能够实现二氧化碳的长期稳定封存。特别是在海洋 沉积物或冻土层中,由于其低温高压环境有利于二 氧化碳水合物的形成和稳定封存。二氧化碳水合物 在沉积层中的形成不仅受到温度和压力的影响,还 受到矿物组成的显著调控。粘(黏)土矿物是沉积 物中的主要矿物组成之一, 其微小的粒径、较大的 比表面积以及丰富的表面基团, 使得粘土矿物可能 对二氧化碳水合物的成核和生长过程产生重要影 响。因此,研究粘土矿物对二氧化碳水合物形成的 影响,对于优化水合物法封存二氧化碳的效率和稳 定性具有重要意义。本研究选取了几种典型的粘土 矿物,包括蒙脱石、伊利石、高岭石、滑石和绿泥 石,系统探讨了粘土矿物对二氧化碳水合物形成的 影响机制。研究结果表明,不同类型的粘土矿物对 二氧化碳、水的分布特征及水合物成核行为存在显 著差异。蒙脱石和伊利石的表面通常被阳离子占据, 这导致二氧化碳主要分布在远离其表面的体相区域 成核。高岭石的羟基表面形成了一层稳定的水化层, 阻碍了二氧化碳的直接接触; 二氧化碳水合物成核 发生在远离羟基表面的体相区域。相比之下, 高岭 石/滑石的硅氧烷表面能够吸附较多的二氧化碳分 子,并且二氧化碳在其表面聚集形成纳米液滴,未观 察到二氧化碳水合物的成核。说明在高岭石/滑石的 硅氧烷表面,二氧化碳虽然能够富集,但由于缺乏足 够的水分子以达到适合的成核条件,无法有效形成水 合物。表明矿物表面对二氧化碳的吸附特性并不一定 直接促进水合物的成核,水合物的形成仍然依赖干具 体的表面结构及其对气体和水分子分布的调控能力。 此外,二氧化碳水合物可以在绿泥石硅氧烷表面稳定 形成,这主要归因于绿泥石的硅氧烷层具有一定的荷 电性,能够有效吸附二氧化碳与水分子在其表面形成 水合物。因此,与高岭石/滑石的硅氧烷表面相比, 绿泥石的硅氧烷表面上二氧化碳水合物的成核特征 表现出明显的差异。表明硅氧烷表面的荷电特性可能 是影响二氧化碳水合物形成的重要因素之一。上述研 究结果揭示了粘土矿物的结构和表面性质在水合物 法封存二氧化碳过程中的重要作用。不同类型的粘土 矿物能够显著影响二氧化碳的吸附行为和水合物的 形成特征。这些发现不仅深化了对粘土矿物调控二氧 化碳水合物形成的认识,也为未来优化水合物法封存 二氧化碳的技术提供了重要参考。

**关键词**: 粘(黏) 土矿物,二氧化碳,分子动力 学模拟,成核

# 碱溶-地聚反应法低碳处理花岗岩风化土类 工程渣土的矿物界面反应机制

张佰发1,袁鹏1\*,玉婷1

1. 广东工业大学 环境科学与工程学院,广东省广州市番禺区大学城小谷围街道 100 号 410006

花岗岩风化土广泛分布在我国华南地区,由花岗岩经强烈风化而形成,富含大量的粘(黏)土矿物(如高岭石、伊利石等)、长石和石英等矿物。随着该地区的建设发展,基坑的开挖形成了大量工程渣土,将其直接堆填会侵占大量土地资源并造成环境危害。考虑到在碱作用下,粘土矿物能够发生解聚-缩聚的地聚反应,形成绿色低碳胶凝材料的特点,通过碱溶液处理废弃花岗岩风化土型渣土具有十分可观的环境效益。而其中大量涉及高岭石等粘土矿物的物相转变和固液相界面反应问题,值得从矿物界面反应的角度进行深入研究。

利用碱溶液作为固化剂,协同纤维对工程渣土进行改良。研究表明,在少量碱的作用下,花岗岩风化土中的矿物,尤其是部分高岭石等粘土矿物能够发生地聚反应,矿物经历溶解-重排-缩聚,最终形成了少量地聚物(水合硅铝酸钠)凝胶,粘结矿物颗粒,并填充矿物颗粒孔隙之间,降低土体的孔隙率,从而提高静态力学性能。而纤维的添加能够加强土体中矿物颗粒的连接,高岭石等矿物与玻璃纤维协同作用,显著提高了改良土的动力学性能。在该体系中加入少量(2%)的水泥后,改良土的力学性能得到进一步提升;这是由于高岭石等高活性矿物为水泥提供了重要的铝源,水泥水化后形成强

度更高的水合硅铝酸钙凝胶,并与地聚物发生耦合 作用,形成更致密的结构。

利用碱溶液作为激发剂,通过地聚反应可以将工程渣土转变为性能优异的地聚物。在合适热处理(850°)下,高岭石转化为偏高岭石,具有很高反应性。在碱溶液的作用下,偏高岭石能够充分的溶解,部分伊利石也参与反应,形成大量的铝硅单体,进而聚合成凝胶,石英和长石作为填充颗粒,所制备地聚物抗压强度能达到58 MPa;可溶性硅的含量和碱浓度影响着矿物的溶解速率与溶解量,进而制约地聚物的微结构和性能发展。值得注意的是,在相似性能条件下,渣土基地聚物碳排放和酸排放量分别低于水泥的22%和15%;其使用不但可以消纳大宗的渣土,还能获得低碳材料。

上述研究结果表明,碱溶-地聚反应处置花岗岩 风化土类渣土涉及复杂的矿物界面反应和相变过程, 尤其是其中富含铝硅成分、反应性较高的高岭石,是 制约此类渣土反应性的关键。此外,无论是改良土壤, 还是制备胶凝材料,通过碱溶-地聚反应法处理渣土 的环境足迹低,可望成为废弃花岗岩风化土的资源化 利用的绿色途径。

关键词: 高岭石, 工程渣土, 碱溶, 地聚反应

# 中国南方不同气候条件下玄武岩风化过程中 微量元素的迁移特征

张爱1\*,方谦1,洪汉烈1,王家伟1,黑贺堂1

1. 中国地质大学(武汉)地球科学学院,武汉 430074

摘要:为了更好地了解中国南方不同气候条件下玄武岩风化过程中微量元素的迁移富集规律,对热带地区海南南阳和亚热带地区云南大理两条原位玄武岩风化剖面开展了微量元素的地球化学分析,结果表明,(1) Zr、Hf、Ta、Th 元素在两条剖面中均具有较稳定的特征,碱和碱土金属元素 Rb、Sr、Ba、Cs 在热带海南剖面中均亏损严重,而在亚热带云南剖面中富集。(2) 两剖面重金属元素 Cr、Ni、Cu、Zn 均淋失,表现出淋溶迁移和再富集的特征,与次生铁氧化物的吸附有关。(3)海南剖面稀土元素发生三次富集,云南剖面发生两次富集,δCe 在海南剖面淋溶层上部和下部分别有两个相对富集的峰,表明了风化剖面经历了两次氧化环境,与氧化还原环境和有机胶体的吸附、淋滤迁移有关。δCe 在云南剖面的上部呈现出正异常,而在淋滤层-半风化层界面处出现负异常,原因是其它

REE 在剖面表层淋滤在剖面中部沉淀。δEu 在海南剖面几乎均为负异常,是因为斜长石溶解严重导致;δEu 在云南剖面上部几乎均为负异常,原因为上部风化较强,斜长石溶解较严重,而半风化层为正异常富集,原因为此处风化较弱,斜长石尚未风化。两剖面微量元素的迁移情况既有相同之处,又有不同,主要是因为海南位于热带气候,风化程度较云南强,此外还与原生矿物风化性质、土壤环境(pH 值等)、次生矿物吸附作用、有机质络合作用和次生矿物淋滤淀积作用等有关。玄武岩风化过程中的矿物演化和微量元素迁移的研究有助于更好理解地表岩石圈、土壤圈的演化、岩石风化的环境以及气候条件等问题。

关键词:玄武岩;风化作用;微量元素;稀土元素:重金属

# 稀土离子修饰对硅藻壳体二氧化硅电化学 性能影响机制研究

孙世贸<sup>1</sup>, 刘红昌<sup>1,2\*</sup>, 刘宏伟<sup>1,2</sup>, 刘灿<sup>1</sup>, 付宇航<sup>1</sup>, 王军<sup>1,2</sup>

- 1. 中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083;
- 2. 中南大学 生物冶金教育部重点实验室,长沙 410083

随着碳排放引起的环境气候变化成为焦点,全球 各行各业都在向可持续能源解决方案转型。锂离子电 池凭借其多功能性、高效性以及与绿色能源倡议的一 致性,已成为实现碳中和目标的关键。传统的锂离子 电池石墨负极由于较低的理论比容量(372 mAh·g<sup>-1</sup>) 很难满足当下能源市场需求, 寻找新的替代负极材料 成为研究热点,其中 SiO<sub>2</sub> 由于其较高的理论比容量 (1965 mAh·g-1)、丰富的资源储量和低廉的成本被视 作下一代负极材料的理想候选者。但 SiO<sub>2</sub> 的低导电性 以及一定的体积膨胀限制了其大规模应用。在众多的 SiO, 负极材料来源中, 硅藻生物 SiO, 由于其天然的中 空多孔结构使其具有传统无机二氧化硅材料无法相比 的结构优势, 天然的三维多孔和中空结构, 可以为锂 离子传输提供快速通道,并容纳体积膨胀。硅藻细胞 的生物质经碳化可形成碳包覆层, 提升导电性的同时 作为弹性基体抑制体积膨胀。将硅藻壳体与导电相复 合已被证明是提高其电化学性能的有效方法, 稀土元 素因其独特的理化性质在储能领域具有广泛应用,然 而大多数研究集中在稀土元素对锂离子电池正极材料 的掺杂改性上,鲜有研究探索稀土元素在负极材料中 的作用机制。因此,本研究选用典型底栖硅藻舟形藻 (Navicula sp.) 为原料,通过调控硅藻生长过程中添加 的稀土离子(La<sup>3+</sup>和 Y<sup>3+</sup>)的浓度,利用硅藻自身独特 的生物矿化作用, 实现稀土纳米颗粒在硅藻壳体内外 的原位自组装,并通过多种光谱学以及显微学技术表 征稀土纳米颗粒在硅藻壳体上的赋存状态和硅藻壳体 负极材料循环前后的结构变化, 阐明稀土离子对于硅

藻生长及硅藻壳体结构的影响和稀土元素修饰条件下 硅藻壳体物相组成、结构及电化学性能之间的构效关 系及其作用机制。并通过密度泛函理论计算揭示 La 和Y掺杂对SiO。负极电化学性能的提升机制。结果表 明, La<sup>3+</sup>和 Y<sup>3+</sup>通过硅藻的生物矿化机制在硅藻壳体上 自组装形成氧化物纳米颗粒。经过高温碳化还原, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒还原结晶形成 La 和 Y 纳米颗 粒, La 能够扩大晶格间距, 而Y能够稳定晶体结构, 减弱极化现象。La 和 Y 纳米颗粒负载的硅藻生物 SiO, 负极材料具有较高的循环稳定性、高比容量和稳定的 固体电解质界面层。其中在 10 mg/L 的 La3+添加条件 下的硅藻壳体负极 (DBS@C-La-10) 在 100 mA·g-1 电流密度下循环 220 次后的放电比容量约为 1021.3 mAh·g<sup>-1</sup>, 在 1 A·g<sup>-1</sup> 的大电流密度循环 1000 次 后仍具有约814.6 mAh·g<sup>-1</sup>的放电比容量。以LiFePO<sub>4</sub> 为正极组装的全电池在120次循环后的放电比容量约 为 756.7 mAh·g<sup>-1</sup>, La 和 Y 掺杂的硅藻壳体负极材料 电化学性能显著优于未经修饰的硅藻壳体负极。DFT 计算结果表明, La 和 Y 的掺杂改变了 SiO<sub>2</sub> 费米能级 附近的能带结构,降低带隙,提高了SiO。的载流密度, 从而实现 SiO, 负极的电化学性能提升。这种绿色低耗 的合成方法提供了一种适用于制备各种硅藻和稀土元 素纳米复合材料的简单方法,为稀土元素在储能系统 中的应用提供新的策略。

**关键词:** 稀土元素; 生物矿化; 硅藻; 二氧化硅; 钾离子电池

## 玛雅蓝颜料中矿物-染料界面作用机制及其应用

庄官政1\*, 袁鹏1, 李莉1, 刘芊1, 范吉星1

1. 广东工业大学 环境科学与工程学院,广州 510006

玛雅蓝是一种具有重要文化意义的蓝绿色颜 料,在古代玛雅文明中占据重要地位。这种颜料以 其优异的耐久性著称,现代科学研究证实它是由黏 土矿物坡缕石与天然染料靛蓝构成的纳米复合材 料。然而,其形成和稳定机制尚未被完全揭示,这 不仅限制了我们对玛雅文明科技的理解, 也阻碍了 现代高性能矿物颜料的开发。为此,本研究系统考 察了(类)玛雅蓝颜料的合成机理、光学特性和稳 定性,并探索其在现代矿物颜料设计中的应用潜力。 首先,通过控制热处理条件,研究了坡缕石结构中 配位水和纳米通道对玛雅蓝颜色及稳定性的关键作 用。结果表明,配位水和纳米通道结构对维持其光 学性质至关重要。为进一步阐明坡缕石与靛蓝的界 面作用,我们研究了不同热处理条件(100~500℃, 1~72 h) 下合成的玛雅蓝颜料的光学、热学和化学 特性。实验发现, 在加热时靛蓝分子向坡缕石的纳 米通道扩散并被限制在其中,这种纳米限域效应显 著提升了颜料的稳定性。研究还表明, 玛雅蓝的蓝 绿色特征源于靛蓝从低聚物向单体的转变。此外,基于颜色饱和度和色差评价发现,玛雅蓝的优化制备条件为150~200℃加热不超过8h。与其他黏土矿物(如海泡石)相比,坡缕石的纳米孔道结构在限域靛蓝分子方面表现出独特优势。虽然具有较大孔道的海泡石基玛雅蓝颜料具有更好的光稳定性,但其化学稳定性较差。这是由于海泡石的通道尺寸更大,有利于靛蓝分子的扩散,但也难以有效阻隔处理更有利于提升颜料的色彩饱和度和稳定性。基于上述研究,我们筛选了适宜的有机染料与黏土矿物组合,构建了多种玛雅蓝类颜料,揭示了其中的矿物-染料界面作用机制。这些成果为理解古玛雅蓝的合成提供了新的认识,也为开发基于黏土矿物的有机-无机纳米复合材料提供了理论依据。

**关键词:** 坡缕石,海泡石,有机染料,颜料,表界面反应

基金项目: 国家自然科学基金项目(42102027)

#### 双碳战略目标下非金属矿物材料的创新发展

廖天棋1,余梦涵1,杨华明1\*

1. 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

二氧化碳的捕集、利用和封存(CCUS)是应对全球气候变化的关键技术之一,是实现碳中和的托底技术,预计 2050 年 CCUS 将抵消当前全球碳排放量的 10%~20%。本文总结了国内外 CCUS 工业应用发展。如对于水泥行业每年排放约 41 亿 t CO<sub>2</sub>,但仍须解决核心煅烧反应产生的 CO<sub>2</sub>,要减少这部分二氧化碳排放,CCUS 是水泥行业脱碳的必要技术手段。通过比较化学吸收法、吸附分离法、膜分离法、低温分离法等二氧化碳捕获技术,显示出不同的发展潜力。

基于成本与实际工厂情况,围绕非金属矿物与固废的优势,开发适用于多种应用场景的不同二氧化碳捕获技术,实现捕集  $CO_2$  与调控制备实际价值产物的结合,不但实现绿色发展节能减排,还可产生显著的经济效益。研究展示了基于非金属矿物材料特性的新型建筑材料多功能化设计以及应用前景。

关键词: 双碳战略; 非金属矿物材料; 矿物固碳; CCUS; 多功能设计

第一作者简介:廖天棋(1997-),博士生,研究方向:环境矿物材料.Email: liaotianqi@cug.edu.cn\*通信作者简介:杨华明(1968-),教授,研究方向:矿物功能材料.Email: hm.yang@cug.edu.cn

# 黄龙高寒岩溶土壤微生物群落结构及功能特征研究

邓沚晴1, 夏热克亚木• 伊提尼牙孜1. 董发勤2,3\*

- 1. 西南科技大学 生命科学与工程学院,四川绵阳 621010;
  - 2. 西南科技大学 环境与资源学院,四川绵阳 621010:
- 3. 西南科技大学 固体废物处理与资源化重点实验室,四川绵阳 621010

高寒岩溶是四川黄龙风景区独特的地质特征。为分析高寒岩溶区土壤微生物群落组成特征与土壤理化性质间的相关性,以黄龙风景区土壤为研究对象,对土壤细菌的 16S rRNA 基因序列和真菌 ITS 序列进行高通量测序,同时通过碳源利用特征和土壤基础呼吸特征来探明微生物群落对钙华沉积区的功能响应。结果表明:不同岩溶区的土壤细菌多样性和丰富度具有显著差异,但土壤真菌差异不显著,且土壤细菌群落占主导地位;细菌群落以变形菌门(Proteobacteria)、酸杆菌门(Acidobacteria)为主;真菌群落以子囊菌门(Ascomycota)、担子菌门(Basidiomycota)为主,真菌在门和属水平的差异较大。冗余分析发现总磷

(Total Product, TP) 和温度是黄龙风景区土壤微生物群落结构变化的重要环境因子,pH 是第二重要的环境因子。黄龙沟不同海拔土层的土壤呼吸速率均差异显著(P<0.05)。高寒岩溶区的土壤微生物 AWCD值均随培养时间的延长而上升,土壤微生物碳源代谢活性随海拔上升呈现增加趋势。黄龙沟土壤微生物不同碳源利用存在差异,呈现羧酸类>碳水化合物类=氨基酸类>聚合物类=胺类>酚酸类,海拔变化对土壤微生物群落碳代谢特征有显著影响。

**关键词**: 黄龙风景区,高寒岩溶,岩溶土壤,群落结构与碳代谢,环境因子

## 四川盆地西北盆缘大气 PAHs 分布特征及健康风险评估

李文金1,董发勤1\*,吕珍珍1,张雪梅1

1. 西南科技大学,四川省绵阳市 621000

为了解四川盆地西北盆缘区域典型城市(成都-德阳-绵阳)大气多环芳烃(PAHs)的污染特征、主 要来源及其健康风险。利用聚氨酯泡沫(PUF)被动 采样技术于 2020 年冬季到 2021 年秋季期间在成都-德阳-绵阳三市采集大气 PAHs,以气相色谱-三重四 级杆质谱检测 PUF 膜中的 16 种优控 PAHs,使用特 征比值法、正定矩阵因子分析法(PMF)识别其主要 来源,并以美国 EPA 推荐的健康风险模型评估人群 健康风险。研究发现 16 种 PAHs 质量浓度的季节变 化规律为:冬季>秋季>春季>夏季,城市间呈现:成 都>德阳>绵阳;浓度占比最高的单体为菲(42.77%~ 55.86%)、其次为荧蒽(15.78%~26.04%),与 Σ PAHs 浓度呈现出一致的季节变化规律,二苯并(a,h)蒽 浓度占比最低;三市 PAHs 构成均以中低苯环为主,3 环 PAHs 浓度占比最高,4 环次之,5~6 环 PAHs 浓度占比最少。三市大气中 PAHs 均以煤/生物质燃烧、交通排放等为主,春、夏季大气中 PAHs 煤/生物质燃烧为主,秋、冬季除了煤/生物质燃烧源外,交通排放源贡献占比升高。不同季节 PAHs 的致癌风险值呈现冬季>春季>秋季>夏季,冬季大气中 PAHs 对人群存在潜在的致癌风险;儿童的暴露风险高于成人;三种暴露途径中儿童通过摄食暴露所致的健康风险更高,成人皮肤接触导致的潜在致癌风险值更大。

**关键词**:多环芳烃;污染特征;来源解析;致癌风险评估

# 非金属矿物基储热材料及用于建筑热管理的研究

左小超1,杨华明1\*

1. 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

随着城市化和工业化的加剧,我国在建筑领域产生的能耗不断增长,已成为温室气体排放的主要来源之一。全国建筑能耗占能源消费总量的 45%以上,占据着相当重要的比例。为了应对能源危机和环境问题,将新能源材料或新节能技术应用于建筑,以降低能耗、减少碳排放成为发展趋势。以相变材料为储能媒介的热能存储技术在建筑节能领域是近年来的研究热点,这主要得益于相变材料具有储能密度高、安全性好、相变温度可调等特点。将相变材料应用在建筑领域,不仅可以降低建筑的能耗,

实现节能减排,而且可以改善室内温度,提升房间 舒适度。然而其存在液相泄漏和低导热率两个问题 严重影响实际应用。非金属矿物具有来源广泛、孔 道丰富、导热系数高、热稳定性好等优势,与相变 材料复合制备矿物基储热材料可以很好克服相变材 料使用中的问题。本报告系统阐述了非金属矿物基 储热材料制备、表征及性能提升及其在建筑节能领 域应用方面的研究进展。

关键词: 非金属矿物; 相变材料; 建筑节能

# 玄武岩碳封存强化研究

郑益军1\*,段世辰1,廖丽姿1

1. 中国科学院广州地球化学研究所 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室,广州市 510640

当前,全球变暖和气候变化问题日益严峻,碳 捕获与封存(CCS)技术已成为中长期缓解人为 CO。 排放的关键手段。CCS 技术通过捕获工业源 CO,并 将其封存于地下地质构造中, 以降低大气中温室气 体的浓度。然而,传统 CCS 技术在封存安全性、成 本控制及长期监测需求等方面仍面临诸多瓶颈。玄 武岩地层因其广泛分布、高反应性及快速矿物碳酸 化特性,展现出突出的 CO。封存潜力。玄武岩 CO。 封存的核心机理依赖于矿物碳酸化作用, 即二价金 属阳离子 (Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>) 与溶解态 CO<sub>2</sub> 发生 反应, 生成热力学稳定的碳酸盐矿物。然而, 当前 技术条件下, 矿物碳酸化效率受到一定程度的制约。 本研究聚焦玄武岩 CO2 封存效率提升,从催化反应 优化和注入工艺改进两个维度开展系统创新。在反 应动力学层面,引入碳酸酐酶仿生催化剂,显著降 低 CO<sub>2</sub> 水合反应活化能,加速 HCO<sub>2</sub>生成。在注入 工艺方面,采用"高压脉冲-低速渗吸"交替注入模 式,借助应力扰动效应将微孔隙 CO<sub>2</sub>饱和度提升。它是一种优化的 CO<sub>2</sub>注入策略。该模式通过高压脉冲打开和扩展岩石裂隙,随后在低速渗吸阶段允许 CO<sub>2</sub> 充分渗透到微细孔隙中。这种交替注入方式类似于"挤压-放松"循环过程,既能通过高压脉冲提高储层渗透性,又能借助低速渗吸确保 CO<sub>2</sub>与岩石充分接触,从而显著提升整体封存效率。与传统单一注入模式相比,该方法可以更有效地利用储层空间,实现 CO<sub>2</sub>的深度封存。研究结果表明,该技术体系可显著提升玄武岩 CO<sub>2</sub>封存效率,为大规模工业应用提供了新的技术路径。这种协同优化方法不仅提高了 CO<sub>2</sub>-玄武岩反应动力学,也实现了储层空间的高效利用,为碳中和目标的实现提供了重要技术支撑。

关键词: CCS, 玄武岩碳封存, 矿物碳酸化, 碳酸酐酶仿生催化剂, 高压脉冲-低速渗吸

项目:中国科学院学部咨询评议项目(2022-ZW10-A-023),中国工程院院地合作项目(2023-GD-07),广东省千万吨级海上规模化 CCS 或 CCUS 集群前期规划研究项目(E4410101),有机地球化学国家重点实验室自主课题(SKLOG2024-04)

第一作者简介:郑益军(1986-),助理研究员,研究方向:二氧化碳封存适宜性评价和监测。Email: zhengyijun@gig.ac.cn

# Engineering Clay-Alginate Composites for Enhanced Tetracycline Removal: From Ab Initio Insights to Sustainable Processing

李语涵1,杨亚婷1,温雅琪1,张博翔1\*

1. 福建农林大学 资源与环境学院,福州市 350002

This study evaluates the performance montmorillonite/sodium alginate (MT/SA) composite beads for tetracycline (TC) removal, comparing two preparation methods: freeze-dried (FD) and oven-dried (OD). Both adsorbents demonstrated high TC removal efficiency, with batch adsorption capacities ranging from 445 to 499 mg g<sup>-1</sup>, surpassing the performance of previous adsorbents. The OD method (60°C for 12 hours) showed a 10% higher efficiency under various conditions. XRD analysis indicated that no crystalline TC precipitated, with adsorption primarily occurring on external surfaces at lower TC concentrations. At higher concentrations, MT/SA/FD showed expanded d (001) spacing, indicating significant interlayer adsorption. FTIR spectra confirmed the integrity of the clay and alginate structures, with band shifts suggesting that TC adsorption occurred through electrostatic interactions. SEM analysis revealed enhanced crystallinity in MT/ SA/OD samples, contributing to improved adsorption capacity. Fixed-bed column studies supported these findings, with MT/SA/OD and MT/SA/FD showing maximum adsorption capacities of 7.41 mg g<sup>-1</sup> and 0.68 mg g<sup>-1</sup>, respectively. Both adsorbents effectively treated

100-bed volumes within 150 minutes at Ct/C0 = 0.1. The Thomas model provided an excellent fit for breakthrough curves  $(r^2 > 0.98)$ . In addition, the ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations show that the formation of water "bridge" and charge transfer on the surface of TC and MMT, as well as the formation of hydrogen bonds between the -OH, -NH<sub>2</sub>, and -CH<sub>3</sub> functional groups on TC and MMT surface may play a key role in the entire adsorption process. These millimeter-sized composite beads offer practical advantages for large-scale water treatment, including easier handling and reduced pressure drop. The fabrication process, especially for MT/SA/OD, is simple and energy-efficient. This approach, which combines natural earth materials with cost-effective composite materials, provides a scalable and high-performance solution for water contaminant removal. Future research should focus on process intensification, regeneration methods, structural modifications, and the development of continuous production methods for industrial-scale applications.

关键词: tetracycline, Ca-montmorillonite, sodium alginate, column study, molecular simulation

This research was supported by multiple funding sources. The "Innovation and Development Center of Sustainable Agriculture" program, part of the Higher Education Sprout Project funded by the Ministry of Education (MOE) in Taiwan, provided financial support. Additional funding was received from the Ministry of Science and Technology, Republic of China (ROC), under project numbers 109-2811-B-005-505 and 110-2313-B-005-023-MY3, which provided visiting scholar support to Po-Hsiang Chang. Fujian Agriculture and Forestry University, China, also contributed financial support through grant number 105-KG0000020. The authors express their gratitude to Fujian Agriculture and Forestry University and National Chung Hsing University for providing access to essential analytical facilities, including ion chromatography (IC), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and laser microscopy. These resources were crucial for the successful completion of this study.

## 改性煤矸石复合材料的多元重金属污染吸附及机理研究

霍婷婷1\*, 龙江玥1, 柳佩欣1, 雷艳1, 尹菟囡1

1. 西南科技大学 环境与资源学院,四川省绵阳市 621010

本研究针对铅锌矿采选过程中产生的含 Pb (II)、Zn(II)和Cd(II)重金属废水治理难题, 以大宗工业尾矿为原料,通过碱改性和负载 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 制备了磁性改性煤矸石复合材料 (MCG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),并 系统研究了其对单一及复合重金属污染的去除机理 及竞争吸附行为。通过碱改性和 500 ℃煅烧 1 h 处 理,煤矸石形成类沸石结构,水热条件下使其表面 均匀负载 30~50 nm 的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒,材料比表面 积显著提升至 184.29 m²/g, 且具备良好的磁性能。 在 pH=5、材料用量 0.8 g·L<sup>-1</sup> 条件下, MCG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 对 Pb(II)、Zn(II)和 Cd(II)的吸附量分别达 到 137.36、47.61 和 57.44 mg·g<sup>-1</sup>, 吸附过程符合准 二级动力学模型和 Langmuir 等温模型,以化学吸附 为主。与单一金属离子体系相比,MCG-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>复合 材料在二元体系和三元体系对 Pb(II)、Zn(II) 和 Cd(II) 三种重金属的吸附容量都有所下降,但 三元体系下吸附量分别可保持在 129.92、6.4、 $9.42~mg\cdot g^{-1}$ 。采用异步吸附实验发现材料对 Pb(II)、Zn(II) 和 Cd(II) 的选择性依次为 Pb(II) >Cd (II) >Zn (II) 和 Cd(II) 的选择性依次为 Pb(II) >Cd (II) >Zn (II) 和 Cd(II) 的吸附具有显著抑制作用。浮选剂  $Na_2SiO_3$  对  $MCG-Fe_3O_4$  复合材料吸附 Pb(II)、Zn(II) 和 Cd(II) 有促进作用, $CuSO_4$  对  $MCG-Fe_3O_4$  复合材料吸附 Pb(II)、Zn(II) 和 Cd(II) 有抑制作用。材料对金属离子的吸附机制涉及静电吸附、离子交换、化学沉淀。研究揭示了改性煤矸石吸附多元重金属离子的复杂作用过程机制,指出  $MCG-Fe_3O_4$  可作为铅锌锅复合污染治理的高效吸附材料,研究对大宗固废的综合利用以及重金属废水处理具有一定的理论和实践意义。

关键词:铅锌镉污染;改性煤矸石;复合材料

<sup>\*</sup>通信作者简介: 霍婷婷 (1987-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学. Email: huotingting1203@163.com

# 过硫酸根活化诱导水铝英石表面化学修饰新策略: 铝羟基-烯烃双键加成反应构建高性能杂化材料

张庆成1,谢庆斌1,袁鹏1\*

1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州 510006

水铝英石(Allophane)作为火山灰中广泛存在的纳米结构矿物,其独特的富缺陷纳米空心球(直径3.5~5.0 nm)结构赋予了其特殊的物理化学特性。除自身孔结构外,水铝英石单体无序堆积还会产生大量的次生分级孔道系统,使其具有高的理论比表面积(达1000 m²/g 以上)。这些特性使其在环境吸附、异相催化和药物缓释等领域展现出独特优势。然而,该材料的纳米效应及表面化学特性也使其在实际应用中面临诸多挑战:一方面,水铝英石表面的铝羟基(Al-OH)配位结构导致其存在较强的纳米颗粒团聚倾向;另一方面,亲水性表面与疏水性基体材料之间存在显著的界面不相容问题。从而,水铝英石的功能化改性与复合研究仍存在明显局限,表现为表面修饰较难控制。如何通过矿物表界面反应实现水铝英石纳米结构表面的稳定化调控,已成为突破其高值化应用

瓶颈的关键。针对此问题,本研究工作发现,在过硫酸根离子活化作用下,水铝英石表面铝羟基(Al-OH)与丙烯腈单体的碳碳双键(C=C)可发生直接加成反应,从而构建具有 Al-O-C 键的无机-有机复合结构。通过综合运用 XRD、FT-IR、XPS 及 <sup>27</sup>Al MAS NMR等分析方法,揭示了该过程中水铝英石表面羟基向Al-O-C 结构的化学转变机制,并证实了铝羟基与烯烃双键的定向加成反应路径。该合成策略展现出优异的普适性,可拓展至丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸钠等多种含 C=C 双键的有机单体。本研究发展了水铝英石表面化学修饰的新方法,也为设计开发高性能纳米复合材料开辟了新路径,在环境修复、催化载体及功能涂层等领域具有潜在应用价值。

关键词: 水铝英石, 表面修饰, 纳米复合材料

基金项目: 国家自然科学基金项目(52161145405), 国家高层次人才特殊支持计划

第一作者简介:张庆成 (1998-),博士研究生,研究方向:超微粘土和纳米结构矿物资源的表界面反应性和应用. Email: 1112307017@mail2.gdut.edu.cn

<sup>\*</sup>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

## 玄武岩碳封存: 机制、效率与实地应用潜力

廖丽姿1, 于志强1\*, 郑益军1, 段世辰1

1. 广州地球化学研究所 先进环境装备与污染防治技术全国重点实验室,广州市 510640

在全球气候变化背景下, CO, 矿化封存技术作为 一种将二氧化碳永久转化为稳定碳酸盐矿物的固碳 策略,正日益受到科学界的关注。本研究聚焦于玄武 岩作为 CO2 矿化封存介质的机理研究、效率评估及 实际应用前景。自 Seifritz 于 1990 年首次提出该技术 以来, 其核心溶解-沉淀机制已被广泛研究, 即 CO。 溶解于水形成碳酸,进而与岩石中的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、 Fe<sup>2+</sup>等金属阳离子反应生成稳定的碳酸盐矿物。玄武 岩因其富含这些活性阳离子、地质分布广泛及优良的 反应性能,被认为是矿化封存 CO。的理想地质介质, 这一点已在冰岛 CarbFix 项目和美国 Wallula 项目中 得到实证。本研究通过 CO<sub>2</sub>-水-岩石模拟实验系统, 对湛江地区采集的玄武岩样品(包括地表不同变质的 玄武岩样品和钻井岩芯新鲜的玄武岩样品)进行了全 面表征。实验过程中, 所有玄武岩样品在模拟地层条 件下与 CO<sub>2</sub>饱和水溶液接触,进行矿化反应。采用 多种分析技术,包括 X 射线计算机断层扫描(CT)

三维成像、X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电镜-能谱分析(SEM-EDS)以及电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等,对反应前后样品的矿物组成、微观结构、孔隙-裂隙特征及元素迁移进行了系统分析。研究结果表明,玄武岩中 CO<sub>2</sub> 的矿化速率显著高于传统砂岩储层,且呈现出良好的时间线性关系。通过定量分析反应前后的矿物组成变化和新生碳酸盐矿物的空间分布,我们确定了玄武岩对CO<sub>2</sub> 的理论封存容量及实际封存效率。本研究不仅深化了对不同变质程度玄武岩 CO<sub>2</sub> 矿化机制的理解,还为评估浅层玄武岩地层作为 CO<sub>2</sub> 封存储层的可行性提供了科学依据。这些发现对于推动区域尺度碳捕获与封存(CCS)示范工程的实施具有重要的科学指导意义,为应对全球气候变化提供了可行的技术路径。

**关键词**: 碳矿化封存; 玄武岩; 水岩反应; 封存 潜力

中国科学院学部咨询评议项目(2022-ZW10-A-023),中国工程院院地合作项目(2023-GD-07),广东省千万吨级海上规模化 CCS 或 CCUS 集群前期规划研究项目(E4410101),有机地球化学国家重点实验室自主课题(SKLOG2024-04)

第一作者简介:廖丽姿(2001-),硕士研究生,研究方向:玄武岩碳封存. Email: liaolizi23@mails.ucas.ac.cn

<sup>\*</sup>通信作者简介:于志强(1970-),研究员,研究方向:1)新型污染物的环境行为(环境分布及非生物转化);2)新型污染物对人体的早期健康影响. Email: zhiqiang@gig.ac.cn

# 废弃混凝土高效固碳及高值化利用

#### 刘磊1\*

1. 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,湖北省武汉市洪山区鲁磨路 388 号 430070

我国废弃混凝土年产生量约为 6 亿 t, 社会积存量超 120 亿 t, 占地大造成污染; 在水泥生产过程中释放大量二氧化碳,约占碳排放总量的 9%。日本率先开发了加热揉搓工艺,实现了高品质骨料的回收。然而,在回收过程产生了 30%左右富含水泥的混凝土微粉 (再生微粉),还需进一步处理才能利用,流程过于繁琐。通过机械搅拌-碳化

耦合分离技术实现了废弃混凝土的高效分离和再生微粉的高效碳化;基于两步碳化法开发了废弃 混凝土微粉同时制备高纯碳酸钙和无定形纳米硅 胶的新技术,实现了废弃混凝土高效固碳及高值 化利用。

关键词:废弃混凝土;固碳;高值化利用

#### 黏土矿物与二氧化碳的界面吸附作用及其碳捕集机制研究

#### 余梦涵1\*

1. 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

高效的二氧化碳(CO<sub>2</sub>)吸附剂对于减缓气候变化和实现工业净零排放至关重要。碱性氧化物由于其选择性和多样化的应用,表现出显著的 CO<sub>2</sub> 捕获潜力。虽然纳米结构在控制 CO<sub>2</sub> 捕获性能方面的重要性已得到充分认识,但对潜在机制的全面理解和精确的结构控制仍然是主要挑战。因此,我们提出了一种原子水平的方法,通过利用黏土矿物介导 MgO 晶体面工程的能力来设计高性能的 CO<sub>2</sub> 吸附剂。具体来说,高岭石修饰 MgO (K-M),促进富含(220)晶面的台阶面形成。这些台阶表面具有低配位、不饱和氧位点的特征,表现出增强的 CO<sub>2</sub>结合。高岭石的掺入显著提高了 MgO 的 CO<sub>2</sub> 吸附能力和吸附速率,并具有良好的稳定性(100 次循环后仍保持 0.24 g/g)。采用原位

傅里叶变换红外光谱和密度泛函理论计算,阐明了高岭石增强 CO<sub>2</sub> 吸附的潜在界面机制。K-M 复合材料的反复煅烧在高岭石表面产生了额外的碱性位,而MgSiO<sub>3</sub> 的形成提供了成核位,阻止了 MgO 的烧结,从而提高了其循环稳定性。该研究为黏土矿物和 MgO 的协同效应提供了重要的见解,为合理设计具有优越吸附能力、动力学和循环稳定性的新型 CO<sub>2</sub> 吸附剂提供了蓝图。碳核算和生命周期评估证实了这种大规模 CO<sub>2</sub> 捕获方法的环境和经济可行性,为新型矿物基碳捕集材料提供了一个可扩展的、可持续的途径。

**关键词:** 二氧化碳捕集; 纳米黏土; 晶面工程; 理论计算

# CeO2-MnO2/NF 粒子电极协同臭氧高效三维电化学降解茜素红

胡珂1, 董发勤1\*

1. 西南科技大学 环境与资源学院,四川省绵阳市 621010

本研究通过水热法成功合成了泡沫镍负载 Mn、Ce 双金属氧化物复合材料作为粒子电极,并协同臭氧对典型蒽醌染料茜素红(AR)进行了高效降解。考察了常见因素对茜素红降解率的影响。得出最佳实验条件为外加电压=3.5 V,初始 pH=5.5,NaCl 浓度为 4.5 g/L,初始染料浓度为 20 mg/L。五次循环后粒子电极具有较高的循环稳定性。结合 Fukui 函数分析染料分子结构的活性位点,并以此为依据提出茜素红

的降解路径。通过对比  $O_3$ 、3DER 和 3DER- $O_3$ 三种不同体系下茜素红的降解效果,证实了三维电极与臭氧联用具有良好的协同作用。最后得出在  $CeO_2$ - $MnO_2$ /NF 协同臭氧体系下茜素红的降解机理,在此过程中单线态氧( $1O_2$ )在降解过程中发挥了主要作用。

关键词: 粒子电极; 蒽醌染料; 协同效应; 降解机理; Fukui

# 华南地区富粘土矿物工程渣土的地聚物应用: 酸/碱激发的对比研究

玉婷<sup>1,2</sup>, 陈佳蓉<sup>1,2</sup>, 张佰发<sup>1</sup>, 袁鹏<sup>1\*</sup>

- 1. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广州市 510006;
  - 2. 中国科学院广州地球化学研究所,广州市 510640

工程渣土是指各类建筑物、构筑物等基础设施 开挖过程中产生的弃土。随着我国城市化的推进, 建筑、道路、水利等建设工程产生了大量工程渣土, 但目前我国工程渣土的资源利用率较低,未被资源 化利用而随意堆存或倾倒的工程渣土会引发一系列 环境问题,比如水土流失、淤积河道等;甚至还会 造成严重的安全事故,如渣土场滑坡和泥石流。因 此, 亟待寻找渣土的高效利用方法以提高其资源利 用率。尤其是,本研究发现我国华南地区的很多建 筑工程渣土的主要成分是高岭石、伊利石、石英、 长石等,适合用于绿色低碳建材地质聚合物(地聚 物)的制备。因此,本研究通过酸/碱激发地质聚合 反应(地聚反应)制备渣土基地聚物,探讨了制备 条件对地聚物性能、成分和微观结构的影响。相关 研究结果表明: 富粘土矿物工程渣土的最佳活化温 度为 700 ℃, 高岭石转化具有高地聚反应活性的偏 高岭石。对于碱激发地聚反应,活化工程渣土中的 偏高岭石等活性物质遇碱后发生 Si 和 Al 的溶解, 经扩散、缩聚、固化等反应后形成具有力学性能的 无定型水化硅铝酸钠(N-A-S-H)凝胶,该地聚物 凝胶与伊利石,石英,八面沸石共同组成碱激发渣 土基地聚物的主要成分。此外, 研究还发现, 不同 含量的可溶性 Si 对渣土的表界面作用形式不同, 高 含量的可溶性 Si 可使体系形成更多的 N-A-S-H 凝 胶, 而低含量可溶性 Si 的体系则形成更多的沸石。 对于酸激发地聚反应,活化渣土中的活性 Al 最先在 磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)溶液中溶出,形成磷铝酸盐矿物;随 着地聚反应的进行, Si 慢慢溶出, 最终形成具有力 学性能的无定型磷铝硅酸盐(SAP)凝胶,其与伊 利石,石英,纤磷铝石,磷铝石均为酸激发渣土基 地聚物的主要成分。通过对比研究发现,工程渣土 中的粘土矿物和长石等活性矿物成分在酸激发地聚 反应过程中形成更多的地聚物凝胶,填充孔隙,使 基质密实, 因此展现出更优的力学性能。本研究为 富粘土矿物的工程渣土的利用提供了一种新的、绿 色低碳的途径,也为其用于制备具有较高性能的酸/ 碱激发地聚物材料提供了理论依据。

**关键词**: 高岭石,工程渣土,地聚物,碱激发,酸激发