

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 溶解氧对酸性溶液中黄铁矿-水界面产生活性氧物种动力学的影响

何昭露<sup>1,2</sup>, 鲜海洋<sup>1\*</sup>, 梁晓亮<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1</sup>, 何宏平<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 中国科学院广州地球化学研究所深地过程与战略矿产资源全国重点实验室/  
广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640;  
2. 中国科学院大学, 北京 100049

黄铁矿作为地壳中分布最广的硫化物矿物, 不仅是地球表层关键的物质组成, 更是研究地球氧化还原演化的重要示踪矿物。大量实验证实, 无论在有氧或缺氧环境中, 黄铁矿-水界面反应均可产生活性氧物种 (ROS), 这一非生物氧化过程被认为是早期地球氧化还原状态转变的重要驱动力之一。且自首次发现无氧条件下黄铁矿-水界面生成 ROS 以来, 对其反应机理进行了大量的研究。现有研究主要集中于无氧或者是现代大气氧浓度下的黄铁矿-水界面产生活性氧机理且尚未有统一认知, 此外对于氧气在该过程中的调控作用知之甚少。地质记录的地球大气氧浓度演化具有显著的非线性特征, 这提示氧气对黄铁矿-水界面反应的调控可能存在复杂的浓度依赖性。且已有实验证实, 无氧条件下毒砂的氧化以及溶出行为与有氧条件下相反。那么, 不同的溶解氧条件下, 黄铁矿-水界面产生活性氧的行为是否和溶氧浓度变化一致呢? 为解答上述问题, 本研究以天然块状黄铁矿为研究对象, 在实验室条件下厌氧球磨为微米级粉末。基于自主设计搭建的溶解氧控制装置, 在标准大气压条件下实现了从早期地球极低氧环境 ( $<10^{-5} \times 10^{-6}$ ) 到

现代大气氧浓度 (21%) 的饱和溶解氧 (DO) 梯度模拟。在酸性溶液中进行了黄铁矿-水界面产 ROS 的动力学实验。发现双氧水的产生只发生在有氧反应初期 (0~10 min), 说明了双氧水的产生受到氧气和黄铁矿初始表面双重制约。但羟基自由基生成速率随反应时间呈指数增长, 结合 XPS 和红外光谱数据分析发现在黄铁矿表面有多种 S, Fe 中间产物持续产生, 证实表面硫铁中间产物的持续生成有效降低了·OH 形成的活化能垒。无氧条件下, 黄铁矿的 Fe 溶出更快且  $Fe^{3+}$  更多, 说明了缺氧条件下黄铁矿-水界面产生的活性氧首先参与自身氧化过程。这些数据均说明了氧气对黄铁矿-水界面反应有着多重制约, 首先是作为直接的氧源, 既作为电子受体, 又提供氧原子; 其次可以通过界面氧渗透机制, 部分氧原子嵌入黄铁矿晶格表层, 参与形成具有催化活性的 Fe-O/S-O 中间相, 构建低能垒的·OH 生成路径。该发现为阐释黄铁矿-水界面产生活性氧物种提供了新的证据。

**关键词:** 黄铁矿-水界面, 活性氧, 氧浓度, 动力学

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (42102028); 国家自然科学基金面上项目 (42372048)。

第一作者简介: 何昭露 (1997-), 博士研究生, 研究方向: 矿物表界面物理化学. Email: hezhaolu@gig.ac.cn

\*通讯作者简介: 鲜海洋 (1991-), 男, 副研究员, 研究方向: 矿物物理化学. E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 常温常压条件下钙锰矿的形成

文科<sup>1</sup>, 李珊<sup>1</sup>, 杨宜坪<sup>1</sup>, 席佳鑫<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1\*</sup>, 何宏平<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广州 510640

钙锰矿, 又称钡镁锰矿, 是一种具有  $3 \times 3$  隧道结构的锰氧化物矿物, 常见于土壤、沉积物、海洋锰结核以及热液矿床中。其三维隧道晶体结构由  $\text{MnO}_6$  八面体通过共棱和共角顶连接形成, 隧道内常填充水分子和  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等阳离子。实验室条件下合成钙锰矿, 是人们研究其结构、性质、成因机制及与其它锰氧化物矿物相互转化关系的重要途径。截止目前, 钙锰矿在实验室中的合成仍依赖于高温高压的热液处理或低温热液的热回流处理等。同时, 钙锰矿常见于海底热液活动形成的铁锰矿床中。因此, 传统观点认为钙锰矿仅形成于高温高压的

热液环境, 其常被视作热液成因锰结核的标识矿物。然而, 钙锰矿的热液成因观点难以充分解释其在多样地球化学环境, 特别是在常温常压陆相表生环境中的普遍存在。本研究在实验室厌氧条件下, 通过以溶解态二价锰 ( $\text{Mn}(\text{II})$ ) 诱导层状锰氧化物发生生物相转变, 模拟不同地球化学环境中钙锰矿的形成, 发现钙锰矿可在常温常压条件下快速形成, 表明热液活动并非形成钙锰矿的必要条件。

**关键词:** 钙锰矿, 常温常压条件, 锰氧化物, 隧道结构

第一作者简介: 文科 (1991-), 博士后, 研究方向: 环境矿物学、天体矿物学. Email: wenke@gig.ac.cn

\*通信作者简介: 朱建喜 (1973-), 研究员, 研究方向: 黏土矿物学、表面矿物学、纳米矿物学. Email: zhujx@gig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 基于生物矿化的硅藻蛋白石结构功能化调控及其环境效应

李梦圆<sup>1,2</sup>, 刘冬<sup>2\*</sup>

1. 河南科技大学, 河南洛阳 471000;

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640

硅藻蛋白石是一种生物成因的天然矿物, 来源于硅藻的硅质骨架。硅藻蛋白石的主要成分是无定形二氧化硅, 属于 A 型蛋白石。硅藻蛋白石具有天然的三维层次结构、丰富的孔尺寸和独特的物理化学性质, 因此在环境修复、生物传感和微纳制造等领域具有广泛应用。然而, 硅藻土矿床中获得的硅藻蛋白石的功能基团主要为羟基且含量较低, 作为吸附剂或载体, 缺少专性吸附能力, 与客体离子/分子等结合力较弱。已有研究借助表面硅烷化等对矿床硅藻蛋白石进行调控, 尝试提升其专性/稳定吸附能力, 然而活性基团在硅藻蛋白石表面分布不均匀且含量较低, 使得效果提升不明显。基于此, 有必要从硅藻蛋白石的形成入手, 通过调控硅藻的活性, 借助其生物矿化特性, 使其表面和结构中生成多类型官能团。本研究借助硅藻自身的生物行为, 开展功能化调控, 诱导硅藻利用有机硅烷作为生长所需硅源, 在硅藻体内生成了巯基功能化的硅藻蛋白石。所获硅藻蛋白石不仅保留了原有的三维多级孔结构, 而且完成了骨架巯基化, FIB-TEM 的结果证实: 在结构和表面均匀分布丰富的巯基基团, 而且随着巯基密度的增加, 硅藻蛋白石表面负电荷和

表面活性位点显著增多, 稳定性升高。探索发现, 巯基功能化硅藻蛋白石具有较好的环境应用: (1) 对水体中贵金属银具有独特的吸附性能, 吸附量可达 87.59 mg/g (功能化前仅为 33.21 mg/g), 且巯基与银离子之间主要通过内球表面络合的方式结合; (2) 负载银之后的功能化硅藻蛋白石表现出明显的表面增强拉曼散射 (SERS) 效应, 可用于检测模型探针分子亚甲基蓝和罗丹明 6G, 检测限分别可达  $10^{-4}$  和  $10^{-5}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  和探针分子之间的电荷共振转移是主要的拉曼增强机理; (3) 硅烷功能化过程还形成了疏水性的硅藻蛋白石, 实现了硅藻蛋白石溶解度的显著降低 (降低达 18.95%), 这显著提高了硅藻蛋白石的水体稳定性, 为其长时间应用提供了保障。上述研究为硅藻蛋白石的功能化调控提供了新的思路和方法, 对硅藻生物材料的研发和硅藻蛋白石矿物资源的高效利用具有重要意义, 也对拓展硅藻蛋白石在环境修复、生物传感、微纳制造甚至海洋固碳等领域的应用具有重要价值。

**关键词:** 硅藻蛋白石; 生物矿化; 巯基功能化; 银吸附; 表面增强拉曼散射

基金项目: 国家自然科学基金项目 (42172047)

第一作者简介: 李梦圆, 讲师, 研究方向: 矿物表-界面作用及其环境效应。E-mail: limengyuan@haust.edu.cn

通讯作者: 刘冬, 研究员, 研究方向: 生物-矿物表/界面作用, 矿物资源的高效利用。E-mail: liudong@gig.ac.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 纳米针铁矿内建电场耦合配位吸附的晶面效应

胡文远<sup>1\*</sup>, 许志豪<sup>1</sup>, 黄丹<sup>1</sup>, 刘明学<sup>2</sup>, 董发勤<sup>2</sup>

1. 西南科技大学 材料与化学学院, 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段 59 号材料与化学学院 621010;

2. 西南科技大学 固体废物与资源化教育部重点实验室, 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段 59 号材料与化学学院 621010

半导体矿物作为地球关键带中广泛存在的重要组分, 其光催化驱动的物质循环及耦合作用深刻影响着 C、N、S 元素的地球化学循环过程, 并在调控污染物环境行为方面发挥关键作用。本文聚焦半导体矿物表界面这一地球化学反应的核心载体, 通过多尺度界面反应路径解析与微观作用机制研究, 揭示了矿物表面电荷转移机制及界面电子耦合传递特性。结合原位谱学表征与理论模拟方法, 阐明了污染物在矿物界面的吸附-转化动力学过程有效性演变规律。研究结果从分子水平揭示了半导体矿物驱动的地球化学循环微观机制, 为准确评估污染物环境归趋、构建地表关键带元素循环模型提供了新的理论视角, 对深入理解地球表生系统中微观界面过程与宏观生态效应的内在联系具有重要科学价值。

土壤中广泛存在的铁氧化物可通过氧化/还原、吸附/解吸及催化作用对重金属及有机污染物的固定、转化产生影响, 是非生物日光驱动地球氧化还原化学反应的载体。铁氧化物间相互转化诱导

的巨大比表面、丰富的活性吸附位点是土壤污染物重要的吸附媒介。由于结晶习性和介质条件的共同作用会导致铁氧化物在土壤中存在纳米尺度的不同赋存状态, 例如针铁矿常以 (110)、(021) 晶面赋存, 赤铁矿常以 (001)、(012)、(113) 等晶面赋存, 由于不同晶面原子排列结构的不同, 产生的不同活性位点数量, 从而导致产生晶面反应的差异性。针铁矿作为土壤中主要的铁氧化物之一, 禁带宽度较小、且具有可见光响应, 其晶面特性的研究已有相关报道, 但其不同晶面的光催化差异性机制并未形成共识。在本文中采用水热法制备了不同 (021) / (110) 比例的纳米针铁矿, 将其用于光催化吸附还原 Cr(VI) 环境行为研究, 以探究针铁矿晶面赋存比例对光催化性能影响机制, 为深刻理解纳米针铁矿晶面赋存形态及演化规律对物质归趋的影响提供参考。

**关键词:** 针铁矿; 晶面; 耦合; 表界面作用

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (42172388), 四川省自然科学基金面上项目 (2025ZNSFSC0294)

第一作者简介: 胡文远 (1976-), 女, 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-), 男, 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 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 橄榄石-硅藻界面作用促进了海洋固碳增汇

余荣达<sup>1,2</sup>, 刘冬<sup>1,2\*</sup>, 刘红昌<sup>3</sup>, 袁鹏<sup>4</sup>, 李梦圆<sup>1,2</sup>,  
沈宇果<sup>1,2</sup>, 刘浩<sup>1,2</sup>, 王旭<sup>1,2</sup>, 霍广铖<sup>1,2</sup>

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, 广东广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083;

4. 广东工业大学 环境科学与工程学院, 广东广州 510006

在全球亟需负排放技术实现碳中和的背景下, 增强海洋碱性硅酸盐矿物的规模化风化固碳被视为最具工程可行性的解决方案之一。碱性硅酸盐矿物的风化释放碱度并提供养分, 从而促进海洋光合生物的生长, 进而增强海洋碳汇。橄榄石  $[(Mg, Fe)_2SiO_4]$  作为上地幔的主要造岩矿物之一, 因其储量丰富和较快的风化速率, 成为研究的重点。然而, 橄榄石自然风化时常形成富硅无定形钝化层, 导致其风化速率远不足以满足气候变化缓解的需求。因此, 如何进一步加速风化速率并增强碳封存效果, 仍是关键挑战。本研究从生物风化角度出发, 探讨底栖硅藻与橄榄石的生物-矿物界面相互作用机制及其对海洋碳汇的促进作用。研究以近海典型底栖硅藻—舟形藻为研究对象, 通过细胞色素组成、光合作用效率、代谢组和转录组分析, 以及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 和同步辐射近边吸收谱 (XANES) 等矿物表征手段, 全面解析硅藻与橄榄石的界面相互作用。结果表明, 硅藻通过生物作用还原橄榄石表面富硅无定形层中的铁

( $Fe^{3+}$ ), 并通过主动摄取硅破坏这一钝化层, 进一步加速风化过程。转录组与代谢组联合分析揭示, 在此过程中, 橄榄石不仅促进了硅藻的光合作用效率和碳固定能力, 还通过诱导硅藻特定的代谢途径, 增强了碳酸盐 (文石) 的成核作用, 为无机碳封存提供了额外路径。基于上述结果, 本研究提出硅藻-橄榄石体系通过三个机制增强海洋碳汇: 1) 通过硅藻生物作用促进橄榄石风化提升碳封存, 2) 通过提高硅藻生长和光合作用固碳增强生物碳泵效率, 3) 通过硅藻-橄榄石相互作用诱导碳酸盐生成, 增强无机碳固存。上述结果表明, 该体系具有重要的应用潜力: 在硅藻丰富的沿海水域中, 通过实施橄榄石风化工程, 可实现多碳泵集成增效, 提升海洋碳汇。这为基于矿物介导的海洋负排放策略的实施提供了理论依据和数据支持, 有望为实现碳中和以应对气候变化提供有效方案。

**关键词:** 底栖硅藻; 橄榄石风化; 富硅钝化层; 海洋碳封存;

基金项目: 国家自然科学基金 (42172047)、广东省自然科学基金 (2024B1515040003、2022A1515010824) 和 ONCE 国际大科学计划

第一作者简介: 余荣达 (2000-), (在读) 博士研究生, 研究方向: 生物-矿物表/界面作用. Email: yurongda@gig.ac.cn

\*通讯作者简介: 刘冬 (1981-), 研究员, 研究方向: 矿物学、生物矿物学 (微观尺度下的生物-矿物表/界面作用). Email: liudong@gig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 典型二八面体层状硅酸盐矿物 ——水界面反应与成分、结构演变

孙红娟<sup>1\*</sup>, 曾鹂<sup>1</sup>, 彭同江<sup>1</sup>

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 621010

矿物—水界面反应几乎涉及所有的地球化学过程, 包括矿物的结晶、蚀变、变质、风化和粘土矿物的形成等。除与地质作用相关外, 还涉及植物养分的供应、土壤改良和重金属钝化等, 也涉及酸性矿山废水对尾渣和库坝的溶蚀、重金属污染物的迁移与沉淀及对周边水体和土壤的污染, 并对水质调控、生态修复、环境保护等起到关键作用。二八面体层状硅酸盐矿物 (DPSM) 在地表风化层分布广泛, 选择 TOT 型 (蒙脱石和白云母) 和 TO 型 (高岭石和埃洛石) 矿物作为研究对象, 对比了不同结构类型 DPSM 与偏酸性水溶液的界面反应对矿物晶体结构、化学组成、形貌和比表面积等的影响。结果表明, 在 DPSM 与偏酸性溶液的水界面反应过程中,  $H^+$  首先沿边缘进入层间域, 或置换出层间阳离子 (若有), 或与  $Al-(O, OH)$  八面体的羟基作用形成  $H_2O$ , 使得与羟基配位的  $Al^{3+}$  暴露并脱离结构而溶出;  $Al^{3+}$  的溶出使得边缘的  $Si-O$  四面体不稳定, 以偏硅酸的形式进入溶液中。

在酸性环境中, DPSM 通过中和作用和/或离子交换作用对溶液的 pH 值起到缓冲与调节作用, 其中  $H^+$  对矿物表面  $Si-OH$  和  $Al-(O, OH)$  位点的攻击是主要的质子消耗途径。在与不同 pH 值的酸性溶液

反应过程中, 蒙脱石、白云母、高岭石和埃洛石结构中  $Si^{4+}$  和  $Al^{3+}$  的溶解量均随溶液 pH 值的升高而降低, 且质子和有机配体对矿物表面位点的协同攻击作用加速了离子的溶解过程。其中, 质子对羟基攻击性最强, 可破坏矿物结构的电中性; 而有机配体不仅可与溶出的  $Al^{3+}$  等形成强络合物, 降低溶液中有效  $Al^{3+}$  的浓度, 使反应向溶解方向进行, 还可吸附于矿物表面使得  $M-O$  键极化, 削弱键能, 从而进一步促进矿物结构中阳离子的溶解。蒙脱石与酸性溶液的水界面反应导致结构中  $Al^{3+}$ 、 $Si^{4+}$  等离子的溶出后, 结构层剩余的骨架塌陷, 原带负电荷的结构层被破坏, 导致阳离子交换容量降低; 而高岭石和埃洛石与酸性溶液反应后, 边缘或结构缺陷断键数量的增加使得反应产物的阳离子交换容量增大。蒙脱石与白云母、高岭石和埃洛石相比具有更高的阳离子交换性能、更大的比表面积和水化可膨胀特性, 使得其阳离子溶解率与溶解速率最大。本研究阐明了矿物结构属性的差异对水界面反应过程的影响, 对于进一步理解 DPSM 在偏酸性体系下的风化及演化过程具有重要意义。

**关键词:** 蒙脱石; 白云母; 高岭石; 埃洛石; 矿物-水界面反应

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 镁离子对碳酸钙结晶动力学的调控机理

戴兆毅<sup>1\*</sup>, 王明杰<sup>1</sup>

1. 中国地质大学(武汉), 武汉市 430074

解析碳酸钙的结晶机理和动力学过程是研究海洋和陆地碳循环、揭示海相和陆相碳酸钙成因、优化二氧化碳地质储存、控制碳酸钙类矿物的结垢风险等一系列理论研究和工程实践工作的重要基础。在不同的地质和工业流体中, 镁离子广泛与钙离子共存, 对不同地质和工业活动中的碳酸钙结晶过程造成了显著影响。例如, 显生宙以来, 方解石海与文石海的循环演化被认为受镁钙离子的摩尔比 ( $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ ) 控制, 镁钙比大于 2 左右时是文石海, 小于 2 则是方解石海; 在油气开采与地热资源开发过程中, 共存的镁离子将显著抑制碳酸钙结垢的量和速率, 因此对阻垢剂的最佳使用量也存在很大影响。但是, 为了解析溶液中的镁离子是如何通过改变矿物组分、结构和物化性质, 进而调控碳酸钙结晶动力学的, 还亟需更加深入的机理研究和定量模型构建。针对以上研究空白, 本研究搭建了激光实验装置, 系统测量了不同饱和指数 (SI)、温度 (T) 和 pH 的条件下  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  对碳酸钙结晶诱导时间 ( $t_i$ ) 的影响。诱导时间是指

从过饱和溶液形成到检测到碳酸钙矿物形成的时长, 直接反映了碳酸钙的结晶动力学。结果显示, 在不同条件下碳酸钙结晶诱导时间都随  $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$  比值增大而显著增加。更重要的是, 在系统实验数据的基础上, 基于经典成核理论, 本研究建立了镁离子对碳酸钙结晶诱导时间的定量化机理模型, 精确评估了镁离子对碳酸钙矿物的不同物化性质的影响, 包括摩尔体积、扩散系数、表面能和吉布斯自由能(溶解度), 模型显示镁离子对碳酸钙晶体表面能的影响最为显著(增加 23%), 且与分子动力学模拟结果相符, 证实了镁离子对表面能的调控是其最主要的结晶动力学调控机制。本研究结合实验测试、机理模型开发和分子动力学模拟, 从不同角度深入研究了镁离子对碳酸钙结晶动力学的调控机理, 为相关研究提供了新的数据和思路。

**关键词:** 白云石; 经典成核理论; 表面能; 固溶体; 文石海

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202035)

第一作者和通讯作者简介: 戴兆毅(1990-), 教授。研究方向: 流体-矿物-微生物相互作用。Email: daizhaoyi@cug.edu.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 可见-短波红外反射 (VSWIR) 光谱对风化壳次生矿物演化和稀土富集行为的响应

谭伟<sup>1\*</sup>, 罗莲英<sup>1</sup>, 秦效荣<sup>1</sup>, 韩梦麒<sup>1</sup>, 梁晓亮<sup>1</sup>, 何宏平<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

风化壳淋积型(离子吸附型)稀土矿床是全球重稀土的主要来源。黏土矿物与铁氧化物是风化壳中主要的次生矿物,其演化特征能够有效揭示稀土元素的富集-分异过程。可见-短波红外反射(VSWIR)光谱是一种快速、经济的技术,已被广泛用于识别矿床规模的热液蚀变带和成矿带。研究表明,利用VSWIR光谱能够很好地识别风化壳中的次生矿物,并反映其演化特征。因此,VSWIR光谱有望为稀土矿的找矿勘查工作提供有效光谱“指纹”。研究发现风化程度控制了造岩矿物向2:1型黏土矿物(如蒙脱石、伊利石等)的转化,而水动力条件则影响高岭石的晶体结构有序度、高岭石与埃洛石比例、以及赤铁矿与针铁矿比例。针对华南不同地区的典型风化壳剖面,进行元素含量和矿物组成以及VSWIR光谱等分析,揭示特征光谱参数与风化壳型矿化特征的内在成因联

系。高岭石结晶度能够引起其在可见-短波红外反射光谱~2200 nm波段的宽化,并可以用与之相关的光谱参数SC11来量化表征。另一方面,VSWIR反射光谱在900 nm附近的特征吸收波段位置(P900)可以被作为是判别赤铁矿和针铁矿的指标,归属于 $\text{Fe}^{3+}$ 的 $6A1 \rightarrow 4T1$ 电子跃迁,其中赤铁矿的P900特征吸收通常出现在850~860 nm,而针铁矿通常在930~940 nm。受到水动力学分带的共同影响,次生矿物的演化与稀土的富集在空间上存在一定的耦合性,因此,与高岭石结晶度以及赤铁矿/针铁矿比例相关的VSWIR参数能够有效指示风化壳中稀土矿化的位置。

**关键词:** 可见-短波红外反射光谱; 矿物演化; 稀土富集

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 黏土矿物制约铁氧化物的形成与转化

陈情泽<sup>1</sup>, 朱润良<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

黏土矿物是自然界中与人类活动联系最为紧密的一类天然纳米矿物, 具有粒径小、表面基团丰富、反应活性强等特点。高度活跃的表面反应性和分布的广泛性使得黏土矿物在地质地球化学过程中发挥着重要作用。一方面, 黏土矿物作为常见的地质吸附剂和天然催化剂, 影响自然界元素的运移、富集、转化等过程, 从而影响地球系统的物质循环。另一方面, 黏土矿物还对共存次生矿物的结晶、生长、相转变等过程具有重要的影响。近年来, 课题组探究了黏土矿物对铁氧化物纳米矿物形成与转化的制约及影响机制, 获得如下认识: (1) 黏土矿物的纳米限域作用会影响 Fe(II) 在层间的氧化结晶过程, 层间 Fe(II) 的结晶主要发生在黏土矿物片层边缘, 且与层外 Fe(II) 的氧化结晶产物相比, 层间 Fe(II) 氧化形成

的铁氧化物具有更好的分散性及更高的结晶度。(2) 黏土矿物通过影响水铁矿的分散程度和/或与水铁矿发生界面相互作用(形成 Si-O-Fe、Al-O-Fe 及氢键)等过程控制着水铁矿的水热和干热转化行为, 最终影响着水铁矿的转化速率、产物类型和形貌特征。(3) 在 Fe(II) 催化水铁矿转化过程中, 黏土矿物对水铁矿的分散作用会影响水铁矿通过还原溶解产生活性 Fe(III) 及其后的再结晶过程, 同时黏土矿物的层间域空间会进一步限制 Fe(II) 和活性 Fe(III) 的再结晶过程, 进而影响着转化速率和产物类型; 黏土矿物可以作为模板促进星状针铁矿和六方片状磁铁矿的形成。

**关键词:** 黏土矿物; 铁氧化物; 相转变; 层间域

基金项目: 国家自然科学基金项目(42225203, 42272045)

第一作者简介: 陈情泽, 男, 34, 副研究员, 矿物结构与表面反应性, chenqingze@gig.ac.cn

通讯作者简介: 朱润良, 男, 研究员, 矿物学, zhurl@gig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 两种产酸微生物及其代谢物-离子型稀土矿 相互作用机制研究

刘红昌<sup>1\*</sup>, 王梦园<sup>1</sup>, 李京娜<sup>1</sup>, 黄诗云<sup>1</sup>, 刘洋<sup>1,2</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

离子型稀土矿富含中、重稀土元素 (REEs), 是我国不可或缺的战略性矿产资源。目前, 国内多采用铵盐或镁盐法原位提取离子型稀土矿中的稀土离子, 这些方法虽然简便、高效, 但存在潜在的环境污染风险。随着生态环境保护意识的日益增强, 绿色生物浸出工艺逐渐成为相关研究热点。生物浸出法主要基于酸水解、络合和氧化还原等原理提取稀土矿中的稀土离子, 微生物及其代谢物在整个提取过程中起着关键作用。生物浸出法与化学法相比具有独特的优势, 不仅环境友好, 而且可实现稀土元素选择性提取。然而, 与化学法相比, 其浸出效率相对较低, 因此, 目前大多数研究主要集中在稀土元素的浸出率以及不同微生物/代谢物浸出稀土矿物的差异上。相关研究对提高稀土生物浸出效率和稀土生物浸出工艺推广应用提供了重要参考, 但有关微生物和代谢物与离子型稀土矿的相互作用机制仍不清晰。研究这些机制对于改进稀土生物浸出工艺和促进稀土生物浸出技术的发展至关重要。因此, 本研究选取两种典型产酸微生物--黑曲霉 (*Aspergillus niger*) 和嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), 在酸性条件下构建了微生物-离子型稀土矿相互作用体系, 比较分析了这两种微生物及其代谢物-离子型稀土矿相互作用时的溶液行为, 利用多种显微和光谱学技术比较研究了作用前后细胞和矿物相的形貌、结构、稀土元素

分布特征, 以及联合比较转录组学和代谢组学技术比较分析了这两种产酸微生物关键代谢物和代谢途径。结果表明, 黑曲霉和嗜酸氧化亚铁硫杆菌对离子型稀土矿的作用和浸出效果存在显著差异。黑曲霉主要通过分泌含有羧基官能团的有机酸等代谢产物与离子型稀土矿中的稀土离子形成稀土配合物, 从而促进稀土元素的释放, 且对 Yb 具有很强的吸附能力。嗜酸氧化亚铁硫杆菌主要通过铁硫氧化相关的酸化和络合作用促进稀土矿释放稀土元素, 稀土浸出率达到 94.03%, 显著高于黑曲霉作用下稀土浸出率 (83.48%)。黑曲霉作用后矿物显著溶解和转化, 而嗜酸氧化亚铁硫杆菌作用后矿物结构没有显著变化。比较转录组学和代谢组学分析结果发现与主要代谢物分泌相关的基因表达上调, 表明其与生物浸出过程密切相关。结果还发现, 离子型稀土矿的存在可以促进嗜酸氧化亚铁硫杆菌的生长代谢过程以及黑曲霉的三羧酸循环途径。上述结果揭示了典型产酸微生物黑曲霉和嗜酸氧化亚铁硫杆菌及其代谢产物在离子型稀土矿浸出中的作用机制, 这对于理解离子型稀土矿生物浸出机制和推广稀土生物浸出技术工业应用具有重要意义。

**关键词:** 离子型稀土矿; 微生物-矿物相互作用; 黑曲霉; 嗜酸氧化亚铁硫杆菌; 比较转录组学

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 华南风化壳中原生微生物对稀土元素富集和分异的影响

李旭锐<sup>1</sup>, 马灵涯<sup>2\*</sup>, 梁晓亮<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;

2. 南京大学, 南京 210023

华南风化壳型稀土矿床是全球最主要的重稀土资源类型, 提供了全球约 90% 以上的重稀土。该类矿床形成于表生环境之中, 是花岗岩等成矿母岩在温暖湿润的气候条件下强烈风化的结果。风化壳中蕴藏着丰富的微生物群落, 对表生环境中稀土元素的富集、迁移和分异起着重要作用。为了厘清风化壳中原生微生物对稀土元素富集和分异的影响, 本研究利用从广东仁居风化壳型稀土矿床风化剖面中分离培养的 30 株原生微生物对稀土元素进行了吸附特征的研究。分离获得的土著微生物菌株均具有吸附稀土元素的能力, 但不同菌株的吸附效果差异较大。大多数菌株对稀土元素的吸附效率较高, 吸附量在 2.3~42.9 mg g<sup>-1</sup> 之间。值得注意的是, 微生物类群对稀土元素的吸附选择性有显著影响。革兰氏阳性菌的吸附显著富集重

稀土元素, 而革兰氏阴性菌对稀土元素没有明显的吸附倾向。革兰氏阴性菌和真菌对稀土元素的吸附模式存在四分组效应, 但真菌对轻、中稀土元素表现出更高的亲和力。利用化学修饰后的微生物细胞对稀土元素的吸附机理进行了研究, 发现微生物细胞的不同官能团对应着微生物对稀土元素的不同吸附偏好。羧基和磷酸基分别对轻稀土和重稀土具有较高的吸附能力。研究表明, 不同的微生物群落组成可能对风化剖面中稀土元素的生物地球化学循环产生重要影响。此外, 通过化学修饰改变微生物细胞的吸附位点比例, 可能是微生物特异性回收稀土元素的一种可行方法。

**关键词:** 稀土元素, 微生物群落, 生物吸附, 稀土分异

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 无定形磷酸铁及其介导的臭葱石结晶过程

朱翔宇<sup>1\*</sup>, 常沛<sup>1</sup>, 滕辉<sup>1</sup>

1. 天津大学 地球系统科学学院, 天津市 300072

无定形三价铁磷酸盐 (AFeIII) 与无定形二价铁磷酸盐 (AFeII) 是酸性富砷环境中的重要砷汇, 在砷的地球化学循环以及铁磷酸盐矿物 (如臭葱石  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 水砷铁石  $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ) 的结晶过程中起着重要作用。然而, 这些无定形相的沉淀动力学与结构演化机制尚不明确。本研究通过原位小角/广角 X 射线散射 (SAXS, WAXS) 以及 X 射线吸收边精细结构谱 (XAFS) 等技术, 系统探究了在不同 pH、As/Fe 比及温度条件下, AFeIII 与 AFeII 的形成及结晶路径。结果显示 AFeIII 的沉淀过程具有两阶段特征: (i) 初始阶段形成由磷酸根- $\text{FeO}_6$  八面体构成的亚纳米至纳米级初级颗粒 (半径为 0.887~1.011 nm); (ii) 随后, 初级颗粒通过氢键

介导的非经典附着机制进一步生长; 高温通过促进磷酸根和  $\text{FeO}_6$  八面体的结合, 高 pH 和高 As/Fe 比通过降低静电斥力, 共同加速了第二阶段的颗粒生长。与 AFeIII 和臭葱石相比, AFeII 的 Fe-O 键更长 ( $2.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , 而臭葱石为  $1.99 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ), 这种结构与臭葱石本身的晶体结构不匹配; 此外, AFeII 可显著限制体系中的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度, 导致其向臭葱石的转化速率较慢, 最终能够形成更大尺寸的自形臭葱石晶体。该研究深化了学界对无定形磷酸铁物质的结构及其矿化机制的理解, 为自然体系与工业场景中的砷固定策略提供了理论依据。

**关键词:** 无定形磷酸铁, 非经典结晶, 臭葱石

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-[BO<sub>x</sub>]反应驱动硼硅酸钠玻璃结构变化的机制： 微米至纳米尺寸赤铁矿掺杂的影响

杨燕菱<sup>1,2</sup>, 王成思<sup>2</sup>, 刘琛<sup>3</sup>, 沈锡田<sup>2\*</sup>

1. 四川大学 分析测试中心, 成都 610064;

2. 中国地质大学(武汉)珠宝学院, 武汉 430074;

3. 中国地质大学(武汉)地球科学学院, 武汉 430074

赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)作为铁的主要氧化矿物之一,具有较强的化学活性,其中铁(III)离子容易与硼硅酸盐玻璃基体中结构单元发生反应,从而改变玻璃及其衍生物(如玻璃陶瓷)的多种性能。然而,关于含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的硼硅酸盐玻璃存在一些争议:(1)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是否转变为纳米级多晶结构,或是否与玻璃基体反应形成新物质;(2)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在玻璃网络中的作用是否依赖于其浓度。因此,为了深入探讨Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与基体之间的反应机制,首先通过COMSOL数值模拟 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在多种分散系中的掺杂,从而建立粒径为1~180 nm  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在玻璃中的光学模型。然而,在根据Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相图制备掺杂 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(颗粒尺寸为30 nm、1  $\mu$ m、75  $\mu$ m)的硼硅酸钠玻璃x Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(100-x)[41.6 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20.7 Na<sub>2</sub>O-19.2 CaO-9.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7.0 SiO<sub>2</sub>-0.6 ZnO] (x=1.20~1.95 mol%)的过程中,我们发现大多数 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不再作为半导体纳米晶体存在于玻璃结构中,氧化铁粉末的颜色对于粒径尺寸依赖的效应也随即消失,此时 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以过渡金属离子

Fe<sup>3+</sup>的形式在硼酸盐玻璃结构中 [BO<sub>x</sub>] 结构单元中呈现稳定的黄褐色。结合XRD、NMR、FTIR、Raman、LA-ICP-MS以及紫外-可见光谱微区光谱等结果发现,(i)掺杂微米级或纳米级 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒均导致Fe<sup>3+</sup>在四配位[BO<sub>4</sub>]中对B<sup>3+</sup>的替代以及Fe<sup>3+</sup>与[BO<sub>3</sub>]单元在无定形网络中结合形成Fe-O-B键;(ii)即使在较低浓度下, $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仍能作为网络中间体,使其铁离子发挥补网和断键的双重作用。综合以上发现,提出了一种掺杂玻璃反应过程模型,为研究玻璃网络结构的形成机制提供了重要依据,同时也为矿物和地球化学环境中的物质转化与元素赋存状态的分析提供了新的思路,进而对于深入理解铁氧化物在钠硼硅酸盐玻璃中的行为及其用于优化铁质矿物掺杂玻璃的性能、推动矿物资源的高效利用具有重要的应用潜力。

**关键词:** 氧化铁纳米粒子; 光谱分析; 矿物颜料; 低温玻璃; 数值模拟

第一作者简介: 杨燕菱(1998-), 博士研究生, 研究方向: 分析化学. Email: elliyeung@stu.scu.edu.cn

\*通讯作者简介: 沈锡田(1962-), 教授, 研究方向: 微量元素、同位素地球化学与统计学方法在宝石产地与优化处理鉴定之应用. Email: shenxt@cug.edu.cn;

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 富锂盐湖沉积物中典型黏土矿物与 Li<sup>+</sup>的微界面作用机理研究

崔若男<sup>1,2</sup>, 王顺<sup>1\*</sup>, 于子萌<sup>1,2</sup>, 王晨宇<sup>1,2</sup>, 程宇琪<sup>1,2</sup>, 魏海成<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁市 810008;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

随着“双碳”战略目标的推进以及新能源行业的迅速发展, 我国对锂资源的需求急剧增加。柴达木盆地锂资源极为丰富, 特别是中部四湖区(一里坪、西台吉乃尔湖、东台吉乃尔湖和察尔汗别勒滩区)——锂资源储量约占盆地总储量的80%——不仅是我国目前最大的卤水型锂矿区, 也是我国最重要的锂产品生产基地, 战略资源地位不言而喻。近期研究表明, 四湖区的锂资源补给量(约6232万t)显著高于其卤水型锂资源储量(约1408.3万t); 据此估算, 在锂元素的迁移补给过程中, 约80%的锂可能被固持于四湖区及其周缘的沉积物特别是黏土矿物中, 未能转化为卤水型锂储备资源。这表明, 沉积物中的黏土矿物对四湖区的卤水型锂矿的成盐成矿过程以及锂资源的分布具有重要制约。然而, 在盐湖区这一特殊的环境中(如离子种类多、离子强度高), 黏土矿物对锂元素(表生环境中以Li<sup>+</sup>的形式存在)迁移-富集的制约及所涉微界面作用机理尚不清楚。因此, 基于富锂盐湖区表生沉积物中常见的黏土矿物(伊利石、高岭石、蒙脱

石、绿泥石等)类型, 我们以纯相的黏土矿物为研究对象, 系统开展了其对Li<sup>+</sup>的吸附-脱附规律及微观吸附机理的研究。结果发现, 随着Li<sup>+</sup>平衡浓度的增加, 黏土矿物的吸附量均呈上升趋势, 但不同黏土矿物对Li<sup>+</sup>的吸附动力学、等温吸附曲线存在明显差异, 这主要与黏土矿物的表面活性位点的类型与分布有关。此外, 随着吸附体系pH的升高, 黏土矿物的吸附量逐渐增加, 符合其对大多数金属阳离子的吸附规律, 这主要与黏土矿物表面羟基的去质子化有关。进一步, 还将采用精细结构谱学技术研究黏土矿物中锂元素的微区分布特征及原子局域环境, 加深对黏土矿物与Li<sup>+</sup>之间微界面作用机理的认识。预期成果有助于理解和掌握柴达木盆地盐湖区表生环境中锂元素的迁移、富集和转化等地球化学行为, 也为厘定盐湖沉积环境下锂资源的赋存机制提供科学依据。

**关键词:** 黏土矿物; 盐湖沉积物; 锂元素; 迁移-富集; 吸附-脱附

基金项目: 青海省十大国家级科技创新平台建设项目(2024-ZJ-J03); 青海省杰出青年基金项目(2023-ZJ-941J)。

第一作者简介: 崔若男(2001-), 硕士研究生, 研究方向: 盐湖战略性金属资源评价。E-mail: cuiruanan23@mails.ucas.ac.cn

\*通讯作者简介: 王顺(1992-), 助理研究员, 研究方向: 盐湖战略性金属资源评价、矿物表-界面作用及其资源与环境效应。E-mail: wangshun@isl.ac.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 绿泥石富集锂的规律及机理研究

于文彬<sup>1\*</sup>, 邓智一<sup>1,2</sup>, 万泉<sup>1</sup>

1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

锂作为战略性关键金属, 在新能源等领域具有重要地位, 保障其资源安全对我国经济社会发展至关重要。黏土型锂矿因具有分布广、储量大、开采成本低等特点, 成为我国锂资源的重要潜在来源(温汉捷等, 科学通报, 2020; 胡瑞忠等, 科学通报, 2020)。绿泥石是锂的主要载体矿物(张朝群等, 岩石学报, 2024; Ling et al., Miner. Deposita, 2024), 但其对锂的富集机制尚不明确。本研究针对绿泥石富集锂的规律及机理开展  $\text{Li}^+$  吸附实验研究, 选取高铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量 14.74%) 和高铁 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量 1.55%) 绿泥石样品, 系统考察时间、固液比、 $\text{Li}^+$  初始浓度、温度、pH 及离子强度等因素的影响, 并结合脱附实验、 $^7\text{Li}$ -NMR、TG 及 XPS 等谱学分析揭示吸附机理。结果表明, 两种绿泥石在 48 h 内吸附  $\text{Li}^+$  达到平衡, 吸附率随固液比增加而升高。高铁绿泥石吸附能力显著优于高铁样品, 温度升高促进吸附, 吸附量随 pH 升高而增加, 离子强度增大亦增强吸附。酸碱滴定显示两种绿泥石

的零电荷点 (PZC) 约为 9,  $\text{pH} < 9$  时, 矿物表面带正电荷, 与  $\text{Li}^+$  间存在静电斥力。离子强度增加通过压缩双电层削弱斥力, 从而促进  $\text{Li}^+$  吸附。脱附实验显示仅有少量  $\text{Li}^+$  可解吸, 表明绿泥石与  $\text{Li}^+$  间存在强作用力。 $^7\text{Li}$ -NMR 结果显示,  $\text{Li}^+$  初始浓度为 2000 mg/L 时, 吸附样品锂的化学位移为  $-0.72 \times 10^{-6}$ , 说明吸附样品中存在六配位锂(Hindshaw, et al., Geochim. Cosmochim. Acta, 2019); 吸附  $\text{Li}^+$  后, 绿泥石的类水镁石层脱羟温度显著下降, Mg1s XPS 峰的结合能也有所下降。因此, 推断吸附过程中  $\text{Li}^+$  进入了水镁石层、以六配位形式存在绿泥石结构中。本研究揭示了绿泥石对  $\text{Li}^+$  的吸附规律及其受矿物组成和环境参数的影响机制, 为黏土型锂矿的成矿机理研究和锂资源提取利用提供了实验依据, 具有重要的科学意义与应用价值。

**关键词:** 锂矿; 绿泥石; 吸附实验; 矿物谱学; 富集机制

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42472067, 42072057)

第一作者简介: 于文彬 (1986-), 男, 副研究员, 研究方向: 矿物表界面作用、成矿过程中的矿物学机制等. E-mail: yuwenbin@mail.gyig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 贵州金沙地区九架炉组黏土岩中锂的富集特征

唐座<sup>1\*</sup>

1. 贵州省地矿局区域地质调查研究院 资勘中心, \*毕节市 551700

为了厘清金沙地区下石炭统九架炉组铝质黏土岩系中锂的富集特征, 为锂资源的综合利用与评价提供参考依据, 文本对金沙县坪子上和桶井研究区的锂资源进行评价, 研究含铝岩系化学元素在平面和垂向上的分布特征, 并分析相关关系。结果表明, 研究区锂资源暂不具工业价值。坪子上研究区在平面上  $\text{Li}_2\text{O}$  呈北高南低, 桶井研究区呈西北高东南低。垂向上,  $\text{Li}_2\text{O}$  含量在  $1000 \times 10^{-6} \sim 1999 \times 10^{-6}$  的样品占分析样品总数的 16.87%, 在  $2000 \times 10^{-6} \sim$

$2999 \times 10^{-6}$  的样品占分析样品总数的 5.42%, 在  $>3000 \times 10^{-6}$  的锂样品占分析样品总数的 1.81%,  $\text{Li}_2\text{O}$  在铝土岩中最为富集, 其次为粘土岩、铝土矿。 $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $r=0.40$ )、 $\text{TiO}_2$  ( $r=0.43$ ) 呈正相关,  $\text{Li}_2\text{O}$  与  $\text{SiO}_2$  ( $r=-0.33$ )、 $\text{TFe}_2\text{O}_3$  ( $r=-0.20$ ) 呈负相关,  $\text{Li}_2\text{O}$  与 A/S (铝硅比) ( $r=0.04$ )、岩层厚度 ( $r=-0.07$ ) 无相关关系。

关键词: 贵州, 锂, 黏土岩

[基金项目]贵州省威宁地区中二叠统梁山组三稀元素富集特征及其地质因素(黔地矿科合(2017)15号)和贵州省自然资源厅“毕节试验区金沙县制陶用粘土岩普查(编号:21P0048BH100839)”项目联合资助。

第一作者简介:唐座(1988-),男,高级工程师,研究方向:矿物学及成矿规律方面等研究。E-mail:tangzuo111@163.com。

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 锂渣基高强地聚物的微波法制备及其性能

高欢<sup>1\*</sup>, 冯润龙<sup>1</sup>

1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 四川 成都 610059

目前由于新能源电池行业的快速发展, 碳酸锂的生产和消耗量也在迅速增长。中国在这方面尤为突出, 月度产能持续上升, 2024 年 6 月已达 94 t, 782 t。目前, 中国锂矿资源开发主要集中在锂辉石矿上, 但由于其锂含量较低及提锂技术效率不高, 导致碳酸锂生产过程中产生了大量锂渣。而锂渣的堆放与填埋不仅会占用大量土地资源, 还会对土壤及水源造成污染。因此, 提高锂渣的利用率, 探索更环保的处理方法, 是当前需要面对和解决的问题, 以推动行业的可持续发展。

地质聚合物是由 $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{AlO}_4]$ 四面体单元通过共用顶点氧原子构建而成, 形成了一种无定形至半晶态的三维空间网状结构。这种独特的结构赋予了地质聚合物高强度、耐高温、耐腐蚀等一系列优良特性, 使其在建材行业中展现出巨大的应用前景。此外, 与传统硅酸盐水泥相比, 地质聚合物的生产过程能够减少  $\text{CO}_2$  排放, 对于缓解全球气候变暖、促进环境可持续发展具有重要意义。锂渣主要由  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成, 其中的非晶硅铝组分的大量存在提供了潜在的胶凝活性, 使其适合作为地质聚合物原料或者辅助胶

凝材料。

本文以脱硫锂尾渣和  $\text{NaOH}$  为主要原材料制备了锂渣基地质聚合物, 综合运用扫描电子显微镜 (SEM)、傅里叶变换红外光谱分析仪 (FT-IR)、X 射线衍射仪 (XRD)、万能力学测试仪等仪器, 研究了不同原料配比以及不同养护条件对锂渣基地质聚合物的理化性能的影响。研究表明: (1) 高浓度的  $\text{NaOH}$  以及较低的水灰比更有利于提升锂渣基地质聚合物的抗压强度; (2) 微波养护对增强锂渣基地质聚合物的抗压强度有着积极的影响, 如图 1, 微波养护的锂渣基地聚物的抗压强度比常温养护 28 d 的样品的抗压强度提升了 27.6%, 达到了中国国家标准 (GB175-2007) 中 P.O 42.5 的抗压强度; (3) 在锂渣基地聚物中加入标准石英砂, 并以最优配比以及最优养护条件制备锂渣基地聚物砂浆, 最终测得样品的抗压强度达到了中国国家标准 (GB/T 25181-2019) 中 M25 的抗压强度。

**关键词:** 脱硫锂渣; 地质聚合物; 微波养护; 常温养护

基金项目: 四川省自然科学基金 (2023NSFSC0794)

通讯作者简介: 高欢 (1993-), 讲师, 研究方向: 应用矿物学, 矿物材料. Email: gaohuan@cdut.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 插层型蒙脱石复合锂电池固态电解质

周树森<sup>1</sup>, 韩章阔<sup>1</sup>, 王晓飞<sup>2</sup>, 吕国诚<sup>2</sup>, 刘昊<sup>1\*</sup>, 廖立兵<sup>2</sup>

1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京市 100083;

2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京市 100083

复合固态电解质具有良好的界面相容性和机械性能, 但其存在容易着火, 易被锂枝晶穿透等安全性以及经济成本问题, 阻碍了其在全固态锂金属电池中的应用。本文以锂化蒙脱石为主体材料, 通过将聚偏二氟乙烯聚合物基体插入蒙脱石层间, 制备了一种高蒙脱石含量的插层型复合固态电解质, 其室温离子电导率达  $2.28 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ , 电化学稳定窗口达 4.8 V, 锂离子迁移数达 0.57, 断裂应力达 12.58 MPa。该复

合电解表现出相当优异的热稳定性, 阻燃性能良好。LiFePO<sub>4</sub> | SPE-0.5Li | Li 全电池在 0.5 C 倍率下稳定循环 100 圈以上, 并保持 130 mAh g<sup>-1</sup> 的放电比容量。本工作表明低成本且环境友好的天然黏土矿物材料在高能量密度固态电池应用方面具有较大潜力。

**关键词:** 黏土矿物, 蒙脱石, 复合固态电解质, 固态锂金属电池

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41831288)

第一作者简介: 周树森(1999-), 博士研究生, 研究方向: 黏土矿物基锂电池固态电解质. Email: 2849243465@qq.com

\*通信作者简介: 刘昊(1982-), 教授, 研究方向: 新能源矿物材料. E-mail: liuhao1398@cugb.edu.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 矿物基固态电池

刘昊<sup>1</sup>, 白小洁<sup>1</sup>, 蒋迪<sup>2</sup>, 韩章阔<sup>1</sup>, 周树森<sup>1</sup>,  
郑佳涵<sup>1</sup>, 吕国诚<sup>2</sup>, 廖立兵<sup>2\*</sup>

1. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京市 100083;

2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京市 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。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较低、热稳定性较差, 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。这些阳离子可在一定条件下被锂离子或有机分子交换。此外, 黄铁矿等天然矿物有着较高的理论容量、较低的经济成本是良好电极材料。鉴于此, 本团队研究结合典型矿物特征, 设计并构建了黏土矿物基固态电解质, 开发了硫化物基固态电池正极材料, 主要研究包括: (1) 利用分子动力学模拟研究了 PVDF 和 DMF 改性蒙脱石层间 Li<sup>+</sup> 运输机制。结果表明, PVDF 作为支撑骨架稳固存在于层间, Li<sup>+</sup> 富集于四面体负电荷侧并穿插于 PVDF 中, DMF 分布于 Li<sup>+</sup> 周围。模拟得到的 Li<sup>+</sup> 电导率与实验值吻合良好, 证明了模拟的正确性, 揭示了有机物改性对蒙脱石层间离子运输的影响; (2) 以锂化蒙脱石和凹凸棒石为主体材料, 加入聚氧化乙烯作为粘结剂, 通过溶液共混

和冷压相结合的方法制备了具有互穿黏土矿物网络基质的矿物基固态电解质。基于该复合电解质制备的 Li/LiFePO<sub>4</sub> 固态电池具有优异的放电比容量和循环稳定性(在 0.5C、60 °C 下可稳定循环 500 圈, 容量保持率为 94.1%); (3) 利用丁二腈实现蒙脱石的层间改性, 通过静电纺丝制备出具有 3D 纤维结构 PVDF-HFP/SN-MMT 固态电解质薄膜, 借助热聚合实现原位聚合。在 LFP/Li 电池中, 1C 下循环 1000 次后容量仍保持在 120 mAh·g<sup>-1</sup>。在对锂电池中, 0.1 mA·cm<sup>-2</sup> 下能够稳定循环 3000 h 以上; (4) 通过将锂皂石与 PEO 及少量离子液体复合, 制备了矿物基固态电解质, 展现出优异的热稳定性和机械强度。组装的 Na/Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 电池在 0.1C、60 °C 下实现了 101 mAh/g 的比容量, 表现出良好的电化学性能; (5) 利用来自陕西、北京、湖北等五个产地的天然黄铁矿组装 FeS<sub>2</sub>/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/Li-In 固态电池, 发现其具备良好的倍率性能和优异的循环稳定性。通过球磨减小矿物粒径后, 电池经 450 次循环后比容量不减反增, 提升了约 30%~40%。以上结果表明天然矿物在固态电池中具有良好的应用潜力。

**关键词:** 固态电解质, 黏土矿物, 黄铁矿, 固态电池

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 41831288)

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

\*通信作者简介: 廖立兵(1963-), 教授, 博士生导师。研究方向: 矿物材料, E-mail: clayl@cugb.edu.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 江西烂泥坑重稀土矿床基岩副矿物特征 及其对稀土成矿的影响

殷琦杭<sup>1,2</sup>, 谭伟<sup>1\*</sup>, 何宏平<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

稀土元素(镧系+钇)由于其独特的光、电、磁效应, 被广泛应用于新能源、新材料、航空航天、国防军工等领域, 是支撑现代科技发展、绿色能源转型以及国防安全的重要材料, 被称为现代工业的“维生素”。我国华南地区广泛分布的风化壳型稀土矿床是全球稀土资源的重要组成部分, 其中重稀土资源占全球稀土产量的 90% 以上。风化壳型稀土矿床主要指富含稀土元素的基岩在温暖湿润的气候条件下, 经过强烈的风化淋滤作用, 稀土元素从基岩的矿物中释放出来, 以离子态向下迁移, 最终在风化壳下部被高岭石等黏土矿物吸附从而富集形成的矿产资源。大多数矿床会继承基岩的稀土配分, 前人通常认为不同类型基岩中的稀土元素主要赋存在稀土副矿物中, 因此认为矿床的稀土配分在很大程度上也是受稀土副矿物控制的。然而, 目前对于华南地区独特的风化壳型重稀土矿床, 在成矿特征以及稀土副矿物特征等方面的研究尚有不足。本研究以江西烂泥坑重稀土矿床为研究对象, 利用多种测试方法对矿床进行了系统的地球化

学和矿物学方面的研究工作。结果表明, 烂泥坑矿床风化壳基本继承基岩的稀土配分特征, 呈现“海鸥式”的重稀土配分。矿体主要分布在风化壳的全风化层下部, 并且随着风化壳深度的增加, 其轻重稀土的比值呈持续下降的趋势, 这表明在风化壳下部, 重稀土元素发生了较为明显的富集分异。扫描电镜观察结果显示, 基岩中主要的稀土副矿物为硅铍钇矿、褐钇铀矿、萤石、锆石等, 并且这些副矿物表面均出现了明显的热液改造特征, 其稀土元素的含量和配分也具有显著变化, 这暗示了热液作用可能为副矿物的形成提供了部分稀土元素。此外, 结合矿物含量及元素组成等数据进行分析, 认为矿物含量较低的硅铍钇矿和褐钇铀矿是矿体中稀土元素的主要贡献者。这些发现为华南风化壳型重稀土矿床的矿体特征以及其基岩中稀土元素的来源问题提供了新的思路。

**关键词:** 风化壳型重稀土矿床; 稀土副矿物; 硅铍钇矿; 褐钇铀矿

基金项目: 中国科学院前瞻战略科技先导专项(A类先导专项), XDA0430205

第一作者简介: 殷琦杭(1999-), 博士研究生, 专业: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: yinqihang@gig.ac.cn

通讯作者简介: 谭伟(1987-), 副研究员, 专业: 矿物学、岩石学、矿床学. E-mail: tanwei@gig.ac.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 三聚氰胺甲醛树脂-凹凸复合气凝胶的制备与性能研究

金慧然<sup>1\*</sup>

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 430078

气凝胶是一种具有三维多孔结构的固态材料, 具有高比表面积、低密度、低热导率等诸多优异特性。2021 年,《Science》杂志将气凝胶誉为“可以改变世界的多功能新材料”。凹凸棒石黏土(凹土)是一种天然一维纳米材料(单晶长约 1~5  $\mu\text{m}$ , 直径约 20~70 nm), 属含水富镁铝硅酸盐黏土矿物, 具有高长径比的优良力学结构单元和胶体性能, 使其成为制备气凝胶的理想候选材料之一。然而, 仅靠凹土棒晶间的氢键作用难以获得力学性能良好的气凝胶。针对凹土纤维(直径 20~70 nm)自身尺寸限制其难以在纳米尺度精细调控气凝胶孔隙的问题, 引入原位聚合工艺构建互穿型结构, 使所得三聚氰胺甲醛树脂-凹土复合气凝胶孔隙尺寸在 3 nm~20  $\mu\text{m}$  范围内可有

效调控且力学性能显著提升。通过对催化剂和水热条件的调控, 精准控制原位聚合的密胺树脂颗粒尺寸在 3 nm 左右, 为三聚氰胺甲醛树脂-凹土复合气凝胶孔隙在纳米级调控奠定了良好的理论基础; 凹土纤维的三维网络结构与三聚氰胺甲醛树脂三维网络形成分布均匀的、具有良好力学性能的互穿型双网络结构。独特的双网络结构使常压干燥制备复合气凝胶成为可能, 所得复合气凝胶隔热性能良好(0.036 W/mK)且具有烟雾缓慢释放特性(200 s 内总烟释放量仅为 6.26  $\text{m}^2/\text{m}^2$ )。

**关键词:** 凹土基气凝胶, 高分子改性, 结构调控, 隔热阻燃

第一作者简介: 金慧然(1989-), 博士后, 研究方向: 黏土矿物材料. Email: jinhuiran@cug.edu.cn

\*通信作者简介: 金慧然(1989-), 博士后, 研究方向: 黏土矿物材料. Email: jinhuiran@cug.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 基于坡缕石晶体结构特征的功能材料设计

吴丽梅<sup>1</sup>, 吕国诚<sup>2\*</sup>, 廖立兵<sup>2</sup>, 唐宁<sup>1</sup>, 王晴<sup>1</sup>

1. 沈阳建筑大学 材料科学与工程学院, 辽宁省沈阳市 110168;

2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京市 100083

科技发展所引发的污染问题愈发严重, 其中有机污染问题尤为突出, 以印染行业为例, 约 10%~20% 的染料会随着废水排出。有机染料存在分子量大、难去除等问题, 传统的物理、化学以及生物法很难实现对它的完全清除, 同时, 化学清除剂的加入往往会导致二次污染, 因此探究高效、绿色的水污染修复技术成为水体污染防治的重要课题。

本研究通过水热合成法, 在坡缕石表面原位合成了二硫化钼, 获得了坡缕石/二硫化钼纳米复合材料。在此基础上, 通过盐酸对坡缕石基体进行改性, 有效提升了坡缕石和二硫化钼的结合程度; 采用 N-甲基吡咯烷酮与正丁基锂对二硫化钼进行改性, 剥离二硫化钼, 使其结构呈现微弱的无序化, 并引入了适量的缺陷使得复合材料的催化活性位点数增多, 获得了高性能坡缕石/二硫化钼纳米复合材料。二硫化钼通过氨基与坡缕石表面羟基相结合, 均匀分散于坡缕石表

面, 形成独特的纳米花结构。

坡缕石/二硫化钼复合材料对罗丹明 B 具有较好的光催化降解性能。在溶液 pH 值为 6、反应时间为 170 min、溶液浓度为 1500 mg/L 时, 对罗丹明 B 的去除量可达 371.73 mg/g; 经改性后的高性能坡缕石/二硫化钼复合材料在溶液 pH 为 6、反应时间为 140 min、溶液浓度为 2000 mg/L 时对罗丹明 B 的去除量可达 986.47 mg/g, 催化效果提升明显。在此基础上, 采用液质联用分析(LC-MS)得出, 坡缕石/二硫化钼复合材料可将罗丹明 B 降解为苯二酚、羧基苯等断链中间产物。本研究结果对新型黏土矿物基光催化复合材料的开发、我国矿产的资源化利用以及有机污染物的去除均具有重要意义。

**关键词:** 坡缕石, 类质同像, 晶体结构, 结构演化

基金项目: 国家自然科学基金项目(42202042)

第一作者: 吴丽梅(1986-), 教授, 研究方向: 矿物材料, Email: lmwu@sjzu.edu.cn

\*通讯作者简介: 吕国诚(1981-), 教授, 研究方向: 矿物材料, Email: guochenglv@cugb.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 氨基功能化多孔纳米 SiO<sub>2</sub> 调控铂纳米颗粒形貌及其催化氧化性能研究

张祥伟<sup>1</sup>, 陈情泽<sup>1</sup>, 朱润良<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州市 510640

铂 (Pt) 纳米多面体催化剂因其丰富的低配位活性位点而在挥发性有机物 (VOCs) 催化燃烧中表现出了优异活性, 但在载体上表面实现原位生长与均匀分散仍面临巨大挑战。本研究通过预先氨基功能化蒙脱石衍生的多级孔 SiO<sub>2</sub> 载体, 成功合成了负载型 Pt 多面体纳米催化剂 (Pt-APSiO<sub>2</sub>)。研究表明, Pt 纳米多面体均匀分散于 SiO<sub>2</sub> 表面, 平均直径为 6.58 nm。在甲苯催化燃烧实验中, Pt-APSiO<sub>2</sub> 的 T<sub>90</sub> 为 148 °C, 同时表现出优异的稳定性, 在连续运行 72 h 后仍能保持 95% 以上的催化活性。微观形貌与 EXAFS 分析

表明, Pt 纳米颗粒表面存在丰富的台阶、边缘与拐角位点, 这些配位数低的 Pt 位点是主要的催化活性中心。理论计算表明, 表面台阶与棱角的形成导致 Pt 的 d 带中心上移, 这赋予了 Pt 位点更强的甲苯和 O<sub>2</sub> 吸附/活化能力, 以及更低的活性氧形成能垒。本研究为原位合成具有丰富低配位位点的 Pt 纳米颗粒提供了一种新策略。

**关键词:** 蒙脱石、SiO<sub>2</sub>、低配位位点、d 带中心、甲苯催化燃烧

第一作者简介: 张祥伟 (1995-), 研究方向: 矿物功能材料. Email: zhangxiangwei0613@126.com

\*通信作者简介: 朱润良, 教授, 研究方向: 纳米矿物结晶生长及表界面反应性. Email: zhurl@gig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 风化壳中不同种类黏土矿物对离子态稀土富集的贡献-以帽峰山风化剖面为例

徐洁<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1,2,3\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所 深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广州 510640;

2. 广东省战略金属与绿色利用基础学科研究中心, 广州 510640;

3. 中国科学院大学, 北京 100049

在离子吸附型稀土矿床中, 离子态稀土是主要可利用的赋存态, 黏土矿物被认为是可离子态稀土的主要载体。高岭石和埃洛石是风化壳中富集稀土的主要黏土矿物, 高岭石和埃洛石属同族矿物, 结构相似, 互为多型, 但常规方法无法准确区分高岭石和埃洛石的矿物组成和含量, 从而无法准确区分各黏土矿物对稀土富集的贡献。因此作者以帽峰山风化剖面为研究对象, 采用甲酰胺法处理风化壳样品, 对风化壳中的高岭石和埃洛石进行半定量分析。通过模拟吸附实验, 查明各类黏土矿物对稀土离子的吸附特征和吸附量, 结合等温吸附模型揭示了黏土矿物对稀土离子的吸附机理。进一步地, 通过理论计算量化各类黏土矿

物对风化剖面不同深度稀土富集的贡献。结果表明, 全风化层稀土富集的主要贡献矿物是高岭石, 全风化层下部和表土层稀土富集的主要贡献矿物是埃洛石, 半风化层稀土富集的贡献矿物同时包括高岭石、埃洛石和伊利石。该研究半定量分析了风化壳中高岭石和埃洛石的矿物组成, 量化了各类黏土矿物对风化壳各层稀土富集的贡献作用, 厘清了各类黏土矿物对稀土离子的吸附机理, 为进一步认识风化壳中稀土的富集机制奠定理论基础。

**关键词:** 离子吸附型稀土; 黏土矿物; 高岭石; 埃洛石; 富集

第一作者简介: 徐洁 (1995-), 女, 博士研究生, 从事稀土资源绿色高效开采工作。Email: xujie777@gig.ac.cn

通讯作者简介: 朱建喜 (1973-), 男, 研究员, 主要从事离子吸附型稀土矿产开采与环境效应研究。E-mail: zhujx@gig.ac.cn

· 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 ·

## 熔盐对水镁石固定 CO<sub>2</sub> 能力的调控机制

何欣阳<sup>1</sup>, 刘鹏<sup>1\*</sup>

1. 华南理工大学 环境与能源学院, 广州 510006

水镁石 (Mg(OH)<sub>2</sub>) 是镁含量最高的天然碱性矿物, 对弱酸性温室气体 CO<sub>2</sub> 具有很强的吸附固定能力。理论上, 每 100 g 水镁石可以固定约 75.5 g CO<sub>2</sub>, 高于大多数的固体吸附剂。由于化学吸附过程中, CO<sub>2</sub> 在水镁石表面转化成碳酸盐层, 阻碍体相中 Mg<sup>2+</sup> 与 CO<sub>2</sub> 反应, 吸附固定能力受到反应动力学限制。中高温时, 颗粒的烧结和聚集减少吸附位点密度, 进一步降低水镁石固定 CO<sub>2</sub> 能力。

研究发现水镁石固定 CO<sub>2</sub> 能力随着富 Na 熔盐含量先增加后减少, Na 熔盐为 20% 时, 复合材料的 CO<sub>2</sub>

固定能力达到最大 (438 mg/g)。表面形成的熔盐薄膜能溶蚀片状水镁石为颗粒状, 提供更多 CO<sub>2</sub> 吸附位点和扩散孔隙。熔盐薄膜吸收 CO<sub>2</sub> 后, 溶解的 CO<sub>2</sub> 与 Mg<sup>2+</sup> 反应生成碳酸盐, 碳酸盐析出结晶为菱镁矿, 显著提升水镁石吸附固定 CO<sub>2</sub> 的能力。通过揭示富 Na 熔盐对水镁石吸附-固定 CO<sub>2</sub> 的调控机制, 为后续开发镁基固碳材料提供借鉴。

**关键词:** 水镁石; CO<sub>2</sub> 固定; NaNO<sub>3</sub> 熔盐; 调控机制

第一作者简介: 何欣阳 (1998-), 博士研究生, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: xiny\_he@163.com

\*通信作者简介: 刘鹏 (1992-), 副教授, 研究方向: 环境矿物学. E-mail: liupeng@scut.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 氟对地幔中水储量的影响

高程<sup>1</sup>, 杨燕<sup>1\*</sup>

1. 浙江大学 地球科学学院, 杭州 310058

过去的研究表明, 地幔是地球上主要的水储库。但是目前对地幔水的储量的认识仍存在争议。需要注意的是, 地幔同时也是氟的主要储库。结晶于 27 亿年前的科马提岩中熔体包裹体的成分表明早期深部地幔同时富含氟和水 (Sobolev et al. 2016), 来自南非 Kaapvaal 克拉通的金伯利岩捕虏体中, 受到富氟熔体交代作用的样品同时含有更高含量的水 (Jackson and Gibson 2023)。这些天然观察表明氟和水在地幔中相伴存在, 地幔名义上无水矿物则是氟和水的主要载体。尽管有大量工作通过研究橄榄石等地幔矿物中水和氟的储存能力来评估地幔氟和水的储量 (例如, Férot and Bolfan-Casanova 2012; Roberge et al. 2015; Grützner et al. 2017), 但是未考虑氟和水在矿物晶格中的相互作用。氟与 OH 电价、尺寸相似, 在矿物晶格中互相取代 (Crépeau et al. 2014), 那么氟如何影响地幔名义上无水矿物中水的储存能力呢? 这对探讨地幔水的储量具有重要意义。我们以上地幔重要的组成矿物橄榄石为研究对象, 利用活塞圆筒压机, 研究了 2GPa, 1200~1400 °C 条件下, 氟对橄榄石中水的溶解度和稳定性的影响, 以探讨氟对上地幔浅部水的储量的影响。结果显示氟的加入促进硅空位水的进入, 提高水的溶解度, 并且提高硅空位水

的稳定性。这些结果表明氟能有效地促进水在橄榄石中的掺入, 并且能够将水稳定地保存在橄榄石的晶格中, 据此推测含氟的地幔区域能储存更多的水。

**关键词:** 氟, 水, 地幔, 溶解度, 扩散

### 参考文献:

- [1] Férot A, Bolfan-Casanova N. Water storage capacity in olivine and pyroxene to 14GPa: Implications for the water content of the Earth's upper mantle and nature of seismic discontinuities[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2012, 349-350: 218-30.
- [2] Grützner T, Kohn S C, Bromiley D W, et al. The storage capacity of fluorine in olivine and pyroxene under upper mantle conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 208: 160-70.
- [3] Jackson C G, Gibson S A. Build-up of multiple volatiles in Earth's continental keels: Implications for craton stability[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2023, 611.
- [4] Roberge M, Bureau H, Bolfan-Casanova N, et al. Is the transition zone a deep reservoir for fluorine? [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 429: 25-32.
- [5] Sobolev A V, Asafov E V, Gurenko A A, et al. Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir[J]. *Nature*, 2016, 531(7596): 628-32.

第一作者简介: 高程 (2000-), 博士研究生, 研究方向: 高温高压实验. Email: 12238004@zju.edu.cn

\*通讯作者简介: 杨燕 (1979-), 教授, 研究方向: 矿物学. Email: yang2005@zju.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 应用非传统稳定同位素示踪矿物表界面反应位点与机制

李伟<sup>1\*</sup>

1. 南京大学 地球科学与工程学院, 南京市 210023

过去三十年, 同步辐射 X 射线吸收光谱技术的应用, 提供了原子分子尺度的化学结构信息, 极大推动了矿物表界面化学的进步。但同步辐射技术在超轻元素的表征存在局限, 由于碳 (C) 和氧 (O) 等轻元素的反向散射能力较弱, XAFS 分析在审视这些轻元素时遇到了固有挑战。此外, 扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 光谱学的不敏感性要求在样品制备中使用高锌浓度 (通常在毫摩尔每升水平), 或延长光谱采集时间以确保足够的信号强度, 从而限制了传统 XAFS 研究真实地质环境过程。为了解决这一难题, 李伟教授团队创新性地利用金属稳定同位素的分馏差异成功示踪了锌离子在不同矿物表面吸附位点的结合模式。与同步辐射研究结果相反, 不同表面吸附过程产生的锌同位素平衡分馏却存在较大差异, 表面沉淀态的锌可产生  $0.20 \pm 0.04\%$  的分馏, 与方解石表面以内圈配位结合态的锌可以产生  $0.47 \pm 0.03\%$  的分馏 (图 2)。基于同位素平衡分馏的质量守恒原理, 我们可以定量算出复合体系各种含锌物种的形态。此前, 金属稳定同位素在表生环境领域主要用于宏观尺度的源解析,

我们的工作将稳定同位素的应用进一步推广到了微观尺度的地球化学反应过程示踪, 为研究复杂系统的元素生物地球化学循环提供新思路。在 pH 为 6.5 且锌浓度较低 ( $5 \mu\text{M}$ ) 的条件下, 锌在方解石表面的覆盖度达到  $0.9 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , 同时吸附与态溶液态锌的同位素分馏 ( $\Delta^{66}\text{Zn}$  吸附-溶液) 显著, 为  $+0.40\%$ , 表明锌主要以四面体内圈表面络合物的形式存在。相反, 在  $\text{pH} \geq 7.5$  且锌浓度较高 ( $100 \mu\text{M}$ ) 时, 表面覆盖度超过  $57.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ , 锌同位素分馏减弱至  $+0.20\%$ , 暗示了水锌矿沉淀的形成。结合 XAFS 分析, 研究结果表明, 随着 pH 和/或锌浓度的升高, 锌在方解石上的吸附机制从四面体内圈表面络合物逐渐转变为水锌矿沉淀, 呈现出连续过渡的特征。此外, 锌同位素分馏对不同吸附机制的敏感性得到了锌同位素分馏与锌-氧键长之间反向线性关系的有力支持, 并针对水纳锰矿和钙锰矿的表面吸附位点发挥了突出作用。

**关键词:** 稳定同位素, 矿物表界面, 吸附位点, 同步辐射

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 42421002)

第一作者简介: 李伟, 教授, 研究方向: 环境矿物学与表生地球化学 E-mail: liwei\_isg@nju.edu.cn

\*通信作者简介: 李伟, 教授, 研究方向: 环境矿物学与表生地球化学 E-mail: liwei\_isg@nju.edu.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 攀西钒钛磁铁矿矿床中伴生钴的综合利用途径探索

高尚<sup>1,2</sup>, 王焰<sup>1\*</sup>, 谭伟<sup>1</sup>, 陈晓龙<sup>1</sup>, 白玉颖<sup>1</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所深地过程与战略矿产资源全国重点实验室, 广州 510640;

2. 石家庄铁道大学土木工程学院, 石家庄 050043

钴是实现低碳能源转型的关键金属,其需求预期在未来几十年迅猛增长。为了满足不断增长的钴需求,关键金属的提取策略需要由传统矿产逐渐向贫矿、尾矿、矿渣和电池废料等替代原材料转变。我国攀枝花-西昌(攀西)地区产出了世界级的钒钛磁铁矿矿床,其中伴生钴是可供综合利用的主要元素之一,预测金属量可超过 100 万 t,相当于一个大型钴矿床。但是目前对攀西铁矿石及其尾矿中伴生钴的综合利用程度还很低,这一方面是由于对铁矿石及其选冶过程产物中钴的赋存状态缺乏系统认识,另一方面是由于现有的选冶方案中缺乏钴靶向识别与超常富集提取的绿色新工艺。基于攀西铁矿石及尾矿中钴的赋存状态研究发现,伴生钴的赋存具有典型“稀”、“伴”、“细”的特征,仅依靠矿物物理和表面化学性质差异开展尾矿中钴的选矿富集,很难实现伴生钴资

源的充分利用。因此,要提高铁矿石中钴的可利用性,需要加强对铁矿石中钴的赋存状态研究,并超越传统选冶研究范式,寻找能够实现钴活化迁移和有效富集的新途径。通过模拟表生风化成矿过程,尝试利用生物、物理、化学等人工干预手段,加速并靶向调控钴在尾矿中的活化、迁移和富集等地球化学行为,可能为攀西尾矿伴生钴的绿色经济利用带来新机遇。这种新的利用途径需要明晰矿物-溶液/微生物界面作用机制,以及钴的活化与动态转移过程,揭示钴微观形态与溶液环境的响应规律,在理论机制创新的基础上建立综合利用方案,最终为使尾矿转化为具有一定经济价值的矿产资源,为破解钴等战略金属安全供给难题提供重要技术支撑。

**关键词:** 攀西; 钒钛磁铁矿; 伴生钴; 综合利用

第一作者简介: 高尚 (1989-), 博士后, 研究方向: 成因矿物学. Email: gaoshang@gig.ac.cn

\*通信作者简介: 王焰 (1968-), 研究员, 研究方向: 岩浆作用与成矿研究. E-mail: wang\_yan@gig.ac.cn

• 专题 34: 矿物表界面过程与矿物资源高效利用 •

## 黏土矿物对水铁矿相转化行为的制约及其对重金属迁移转化的影响

李鸿博<sup>1</sup>, 韩斌<sup>1</sup>, 陈情泽<sup>1</sup>, 朱润良<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

水铁矿 (Fhy) 是 Fe(III) 水解首先形成的铁(氢)氧化物矿物, 通常以弱晶质纳米颗粒的形式广泛分布于地表环境中, 可以通过吸附、共沉淀等过程影响环境中重金属离子的迁移和赋存。水铁矿结构不稳定, 在自然条件下会向结晶度更高的铁(氢)氧化物转化, 根据转化时所处环境条件的不同, 其转化产物可能为针铁矿、赤铁矿、纤铁矿、磁铁矿等。水铁矿的相转化会导致原先通过络合或共沉淀作用固定的重金属元素掺入到转化产物的结构或释放进入溶液中, 从而改变共存重金属元素的迁移性。在地表环境中, 水铁矿常与其他组分结合形成纳米颗粒聚集体, 共同影响着环境中重金属离子的赋存状态和迁移行为。其中黏土矿物与水铁矿在土壤和沉积物中广泛共存, 并对水铁矿的相转化行为产生显著影响, 如降低水铁矿相转化速率和改变转化产物组成等。理论上, 黏土矿物既可以通过调节水铁矿的相转化行为来影响共沉淀重金属离子的赋存状态, 也可以通过吸附作用直接影响共沉淀重金属离子的固液分配。系统研究黏土矿物-水铁矿纳米颗粒聚集体中水铁矿的相转化行为及共沉淀重金属离子的再分配过程, 可以帮助更好地理解表生环境中矿物间相互作用以及重金属离子的环境

归趋。在 Cd(II)-水铁矿-黏土矿物共存体系中, 黏土矿物显著抑制了水铁矿相转化并改变其转化路径, 减少了 Cd(II) 向溶液中的释放, 且蒙脱石的作用效果强于高岭石。黏土矿物通过静电作用、氢键、化学键以及溶解释放出的 Si、Al 来抑制水铁矿相转化, 高岭石和蒙脱石共存时水铁矿转化率分别为 92% 和 63% (无黏土矿物时水铁矿 100% 转化); 无黏土矿物时水铁矿转化产物为结晶良好的赤铁矿和针铁矿, 而黏土矿物共存时转化产物中针铁矿的生成被完全抑制, 仅生成结晶度较低的赤铁矿和无定形产物, 即“无序赤铁矿” (poorly-ordered hematite) 和超顺磁赤铁矿 (superparamagnetic hematite); 水铁矿转化会导致 Cd(II) 向溶液相迁移, 黏土矿物通过抑制水铁矿相转化、缓冲溶液 pH 值、吸附部分被释放的 Cd(I), 从而减少 Cd(II) 向溶液相的迁移, 高岭石和蒙脱石共存时释放到溶液相的 Cd(II) 比例分别为 40% 和 0% (无黏土矿物时释放到溶液相的 Cd(II) 比例为 53%)。

**关键词:** 水铁矿, 黏土矿物, 重金属, 相转化, 环境效应

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (42225203); 国家自然科学基金 (42272045, 42302033); 广东省杰出青年自然科学基金 (2023B1515020006); 广东省科技计划 (2023B1212060048)

第一作者简介: 李鸿博 (1993-), 博士后, 研究方向: 土壤污染成因与修复技术. E-mail: lihongbo@gig.ac.cn

\*通信作者简介: 朱润良 (1979-), 研究员, 研究方向: 矿物表界面反应及资源利用. E-mail: zhurl@gig.ac.cn