

纳米地球化学刍析: 起源、研究进展和发展方向

万泉^{1*}, 覃宗华¹, 琚宜文², 李姗姗^{1,3,4}, 傅宇虹^{1,3}, 谷渊涛^{1,3}

1. 中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学地球科学学院, 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001

摘要: 纳米地球化学是纳米技术与地球化学相结合的产物, 旨在研究自然界普遍存在的纳米物质的成因、特殊性质以及对地球化学过程的影响。本文简要阐述了纳米地球化学的起源、相关研究进展, 并为该学科未来的发展提出了设想和建议。

关键词: 纳米地球化学; 纳米地球科学; 纳米尺寸效应; 纳米矿物; 纳米孔

中图分类号: P593 文章编号: 1007-2802(2016)01-0021-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2016.01.002

Nanogeochemistry: Origin, Recent Advances and Future Directions

WAN Quan^{1*}, QIN Zong-hua¹, JU Yi-wen², LI Shan-shan^{1,3,4}, FU Yu-hong^{1,3}, GU Yuan-tao^{1,3}

1. State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. Key Laboratory of Computational Geodynamics, Chinese Academy of Sciences, College of Earth Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. School of Chemistry and Materials Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China

Abstract: Nanogeochemistry is an interdisciplinary field evolving from combination of nanotechnology and geochemistry. It studies formation and special properties of the ubiquitous naturally-occurring nanomaterials as well as their impacts on geochemical processes. This paper briefly reviews the origin and recent research progresses of nanogeochemistry. Some thoughts and suggestions on its future developments are also provided.

Key words: nanogeochemistry; nanogeoscience; nano-size effect; nanominerals; nanopores

纳米科技的源头可以追溯到 1959 年美国物理学家 Feynman 题为“*There's plenty of room at the bottom*”的前瞻性演说。1974 年日本科学家 Taniguchi 首创基于材料精细加工的“*Nano-technology*”术语, 1986 年美国工程师 Drexler 则独立提出和倡导“*Molecular nanotechnology*”的概念。如今纳米科技被誉为整合人类 4 大科技(纳米科技、生命科学、信息技术和认知科学)的关键(Roco and Bainbridge 2003), 得到政府、科技界和工业界的大力推动。2011 年 Thomson Reuters 评出的世界前 100 位材料学家和化学家中, 分别有 78 位材料学家和 60 位化学家将纳米科技列为主要研究方向。目前有 79 种 SCI 期刊被并入纳米科技范畴, 其中名称含有“纳米”的期刊有 47 种。

纳米与地球尺度相差 10 多个数量级, 纳米科技与地球科学结合乍看难以想象(Hochella, 2008)。Web of Science 主题含“纳米地球科学”(“*nanogeoscience*”)或“纳米地球化学”(“*nanogeochemistry*”)的核心合集搜索仅给出了不到 20 篇文章, 而上百万篇纳米科技的文章中约有 0.2% 属于地球化学和地球物理领域。显然纳米地球科学仍处于学科初期, 但近 20 年来数千篇科研论文已经昭示了这个交叉学科的蓬勃生命力和重大研究意义(Hochella, 2002a; Wang 2014)。尽管近期已有纳米地球化学的综述发表(Banfield and Zhang 2001; Hochella 2002b; Wang 2014), 但学术界对于这个新兴领域尚存一定歧义和争议。本文试图粗略解析纳米地球化学的起源和进展, 并为学科发展提出一些设想和建议。

收稿日期: 2015-03-14 收到 2015-10-10 改回

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目; 国家自然科学基金项目(41173074, 41473064)

第一作者和通讯作者简介: 万泉(1971-), 男, 研究员, 博士, 研究方向: 纳米地球化学. E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn.

1 纳米科技的本质

纳米科技的兴起具有一定的时代必然性。它首先反映了上世纪元器件小型化的趋势。著名的“Moore 定律”代表了微电子产业在纳米尺度操纵物质的需求和挑战, 纳米物质合成和表征技术的进步则为纳米科技的萌发奠定了基础。基于量子效应和表面效应, 纳米物质具有性质依赖于尺寸的根本特征。已被引用 7000 余次的量子点经典文章表明 (Alivisatos, 1996) 相同化学组分(表 1) 物质的基本性质将随晶体尺寸发生成倍甚至数量级的变化。这就意味着, 所有对物质世界的研究在考虑化学组分和结构等的同时, 还必须增加尺寸这个变量。

表 1 CdS 晶体显著的纳米尺寸效应(据 Alivisatos, 1996)

Table 1 Prominent nano-size effect of CdS crystals(after Alivisatos, 1996)

	熔点/°C	能带间隙/eV	光学激发态寿命/s	相变压力/GPa
宏观晶体	1600	2.5	$\sim 10^{-9}$	2
纳米晶体	400	4.5	$\sim 10^{-11}$	9

从学科分类的角度看, 纳米科技有效地汇聚了各传统自然科学分支, 具有内在的学科交叉属性, 从而迅速渗透到许多科研领域 (Roco and Bainbridge, 2003; Porter and Youtie, 2009)。纳米概念在科研乃至商业的流行也引发了鉴别纳米科技的讨论。按照 2000 年美国国家纳米计划 (NNI) 的定义, 纳米物质至少在一个维度上应具有“纳米尺寸”(泛指 1~100 nm), 而纳米科技的实质更在于从纳米尺度认识、操纵和利用物质特性的能力。纳米物质的一些特性早已在胶体/表面科学以及催化科学等较成熟领域得到发现和应用, 这些认识无疑对纳米科技的产生和发展起到了推动作用。

2 纳米地球化学的起源

纳米科技对地球科学的影响在上世纪 90 年代开始得到关注。例如, 中国科研人员于 90 年代初倡导纳米地质和纳米天文的研究 (唐孝威等, 1991), 提出了“纳米地质学”、“纳米矿床学”等分支学科的设想 (姜泽春, 1993; 章振根和姜泽春, 1993), 并针对黔西南卡林型金矿成矿作用开展了纳米金在矿物表面吸附的实验研究 (朱笑青和章振根, 1996)。Wells 等 (1991) 在海水中发现大量富有机质纳米粒子。Bradley (1994) 研究了星际尘埃粒子的纳米级矿物学和岩石学特征。Banfield 及其团队研究了

TiO₂ 纳米晶体的转化动力学及稳定性 (Banfield *et al.*, 1993; Gribb and Banfield, 1997), 发现 TiO₂ 纳米晶体对有机酸的吸附量随晶体尺寸的减小而急剧增加 (Zhang *et al.*, 1999)。Hochella 等 (1995, 2002b) 分析了自然界硅酸盐的化学风化微观机制, 指出原生相和次生相之间通常存在纳米尺度的水溶液界面 (图 1) (Banfield and Barker, 1994), 强调纳米受限空间下水的基本性质 (介电常数、黏度等) 变化对风化过程的重要影响。

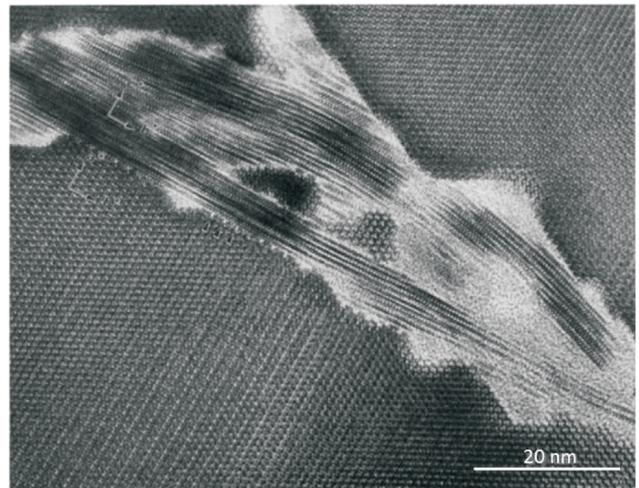


图 1 闪石风化过程中存在纳米尺度通道的透射电镜图 (据 Banfield and Barker, 1994)

Fig.1 TEM micrograph of a nanoscale conduit shown in weathered amphibole(after Banfield and Barker, 1994)

早期的科研探索使得纳米科技与地球化学逐渐交叉融合, 从而形成了旨在从纳米尺度认识相关地质体化学组成、化学作用和化学演化规律的纳米地球化学分支学科 (陈骏, 2005)。纳米地球化学的生命力和发展前景主要依赖于以下几个要点: ①自然界纳米物质的存在情况; ②纳米物质具有哪些地球化学相关的特殊性质; ③纳米物质特殊性质如何影响相关地球化学过程。大量研究已经确证纳米物质以多种状态 (气溶胶、悬浮液、固态沉积等)、形貌 (粒子、薄膜、孔隙等) 和组分 (金属、氧化物、硫化物、黏土矿物等) 广泛存在于大气、海洋、淡水、岩石、土壤甚至生物和天体之中 (Banfield and Zhang, 2001; Hochella *et al.*, 2008; Wang, 2014)。有的矿物自身具备纳米特征或仅在纳米尺寸下存在 (如黏土矿物和以水铁矿为代表的铁/锰羟基氧化物), 更多矿物可以兼具宏观和纳米矿物 2 种形态。与人工制备纳米物质的路线非常相似, 天然纳米物质形成的途径也包括“Top down”和“Bottom up”2 种, 即宏观地质体通过风化、地震等地质作用“自上而下”地形

成纳米物质或者元素各形态通过结晶、反应、生物作用等“自下而上”地形成纳米物质。基本物理化学性质依赖于纳米尺寸而剧烈变化是纳米物质的标志性特征。非常肯定,天然纳米物质固有的不同于本体的性质(如熔点、溶解度、稳定性、黏度、扩散、迁移、催化、吸附、反应活性等等)与许多重要地球化学过程息息相关。纳米物质如何在相关地球化学过程中发挥作用是目前研究和发现的热点,部分研究进展将在下一节举例描述。同时需要认识到纳米地球化学仍处于发展初期,还存在巨大的挑战和机遇(Hochella 2002b; Hochella *et al.* 2012)。

与纳米地球化学领域的研究依据相对应,纳米地球化学的主要研究内容包括:①纳米物质影响地球化学过程的特殊性质及其尺寸效应;②地球条件下纳米物质的赋存形态及其成因和演化过程,包括地质过程、结晶和反应以及生物矿化等过程。纳米物质的成因研究也可以反推其形成时的地质条件;③纳米物质对地球环境的影响,包括与纳米粒子/纳米孔相关联的迁移运输和化学作用对元素分布和富集的影响,天然或人造纳米物质与生物体(包括人体)的相互作用,也包括纳米污染机制以及如何利用纳米物质改善环境等。就研究方法而言,纳米地球化学通常采用实验室观测模拟、野外采样分析及理论/计算研究等互补的研究模式(Navrotsky 2001; Rustad *et al.* 2001; Hochella *et al.*, 2008)。高分辨、微区和原位仪器手段(TEM/SEM, SPM/AFM, XPS, SAXS, DLS, SIMS等)为直接观测和表征自然界存在的纳米物质提供了有力工具。

以表生环境普遍存在的铁氧化物(或羟氧化物)为例,Michel等(2007)利用同步辐射X射线散射结果阐释了纳米级水铁矿新的晶体结构;Navrotsky等(2008)计算分析了赤铁矿、磁铁矿、纤铁矿、水铁矿等一系列含铁矿物随着纳米尺寸而改变的热力学稳定性;Stipp等(2002)利用合成样品实验模拟了纳米氧化铁对环境污染物 Ni^{2+} 的表面吸附过程;Johnson证实了水铁矿固体表面与溶液相的铁交换反应存在铁同位素分馏(Poulson *et al.*, 2005);Guo和Barnard(2013)总结了天然纳米氧化铁的形状、表面化学和环境稳定性并指出它们对生物地球化学过程和生态系统的重要影响;der Zee等(2003)指出纳米针铁矿是湖相和海相沉积物中有反应活性的主要铁羟氧化物;含铁纳米粒子与生物有效性和生物矿化的紧密联系也得到认可(Hochella, 2008; Wang, 2014)。

纳米地球化学分支学科的形成标志着过去研

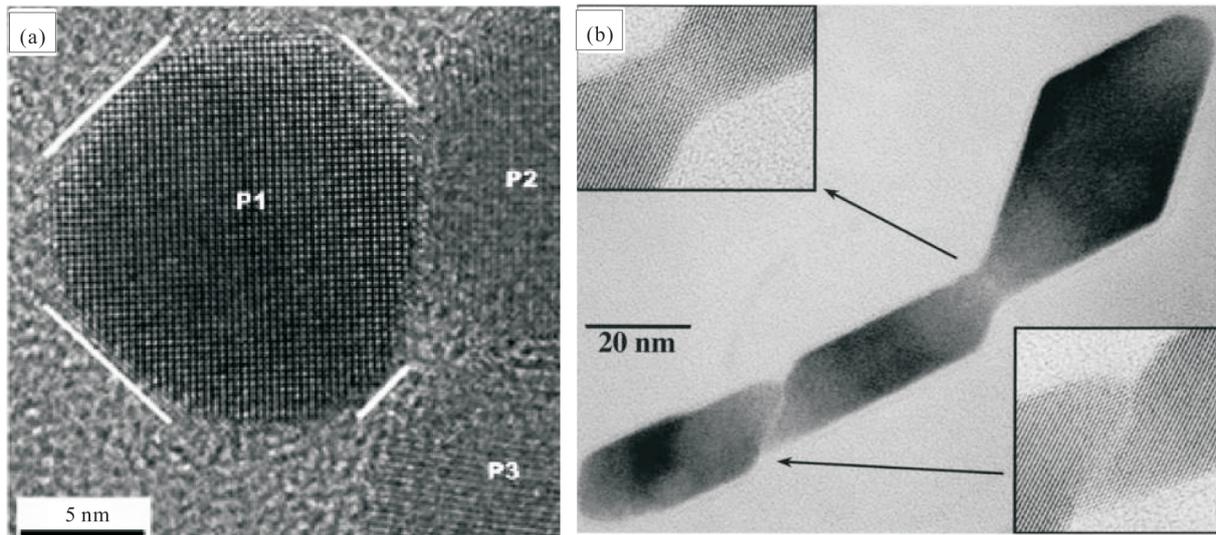
究不足的纳米物质在地球化学过程中的作用得到重视,反映了地球化学领域在微观尺度方向的新进展。纳米科技的新思路和新发现极有可能补充、完善、改进甚至挑战一些现有地球化学理论、认识和方法,因而具有重大研究意义和发展前景。

3 纳米地球化学研究进展

纳米地球化学已经初步形成一个围绕自然界普遍存在的纳米矿物和纳米孔结构为研究对象,结合实验室过程模拟、野外采样测试和理论/计算等方法,以获得纳米物质成因、特性以及地球化学影响机制等规律为研究目的的新兴交叉学科领域。越来越多的地球化学家有意识地结合纳米科技的思路 and 手段改进过去的研究或者拓展新的研究方向。利用现代分析仪器辨别野外样品中的纳米物质仅仅是满足科研好奇心的开端,更大的研究驱动力来源于探索纳米物质形成和作用的微观机制可能带来的前所未有的发现。国外致力于纳米地球化学研究的部分研究队伍包括:美国加州大学伯克利分校 Banfield 研究团队,弗吉尼亚理工大学 Hochella 团队,美国桑迪亚国家实验室 Wang 课题组,威斯康星大学麦迪逊分校 Xu 课题组,明尼苏达大学 Penn 课题组,佛罗里达大学 Zimmerman 等团队,丹麦哥本哈根大学 Stipp 课题组,奥地利维也纳大学 Hofmann 课题组等。

纳米地球化学的重要性已经成为学术界共识。2009年以来,戈尔德施密特地球化学年会每年都将纳米尺度地球化学问题列为与其他重大研究领域并列的会议专题。代表性研究成果也陆续在学术期刊的纳米地球科学专辑中得到展示,包括2001年 *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*(第44卷)的纳米粒子与环境专辑、2005年 *Environmental Science & Technology*(第39卷5期)的纳米科技专辑、2008年 *Elements*(第4卷6期)的纳米地球科学专辑以及2011年 *Ore Geology Reviews*(第42卷1期)的矿床体系研究中的纳米地球科学专辑等。

从研究方向上看,纳米地球化学以其强劲的活力迅速渗透到地球化学多个分支领域,研究中涉及的过程和微观机制也极其多样化。在最基础的矿物溶解和结晶方面(图2),利用高分辨透射电子显微镜,发现方铅矿纳米晶体的溶解速度(表面积归一化)远大于微米晶体,而且在开放空间的溶解速度也高于纳米受限空间(Liu *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2009)。在热液条件下锐钛矿晶体可以通过纳米晶体的取向附着而形成(Penn and Banfield, 1999);在



(a) 方铅矿在开放空间的溶解速度比在受限空间更大(Liu *et al.*, 2009); (b) 锐钛矿通过纳米晶体取向附着而生长(Penn and Banfield, 1999)

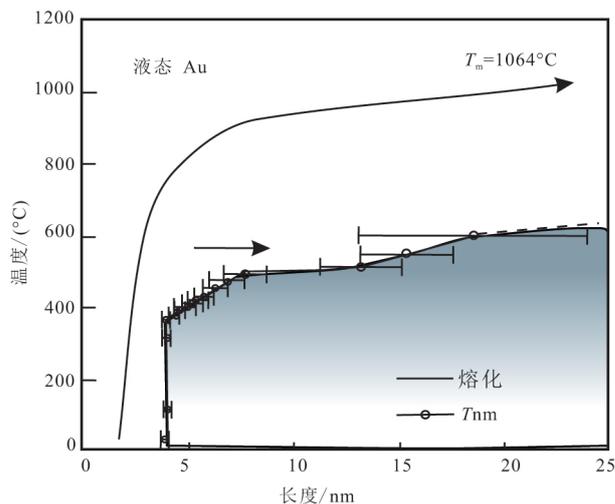
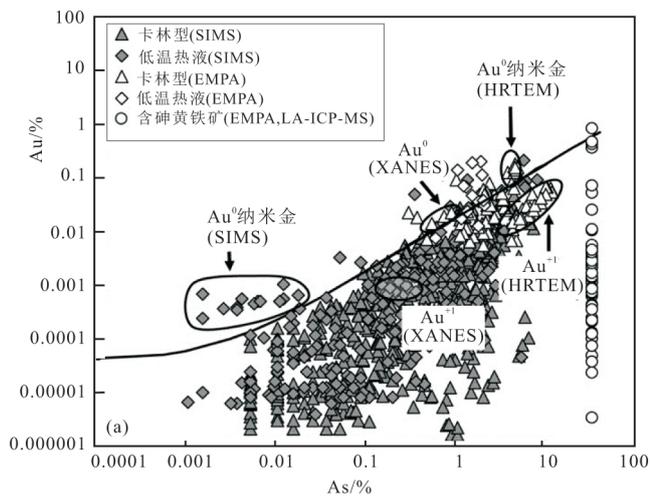
图2 纳米矿物的溶解和结晶 TEM 照片

Fig.2 TEM observation of dissolution and crystallization of nanominerals

矿床地球化学方面,金矿样品中金在含砷黄铁矿中的溶解度与砷含量大致呈线性正相关关系,认为金含量超过其溶解度是导致纳米金形成的原因(图3a)(Reich *et al.*, 2005)。通过原位 TEM 加热卡林型金矿床中含砷黄铁矿样品,Reich 发现纳米金熔点随着其尺寸减小而剧烈降低(图3b),由此认为大约 370℃ 是纳米金在含砷黄铁矿存在的温度上限(Reich *et al.*, 2006);在非金属矿的研究中,陈天虎等(2004)以纳米尺度观察研究为基础,结合纳米矿物学、纳米地球化学和矿物材料学对凹凸棒石矿床的成因和利用进行了全面而深入的探讨;在勘查地球化学方面,基于纳米物质迁移特性的一系列深穿透地球化学技术方法已经应用于寻找隐伏矿的探索(王学求等,2012;王学求,2013);酸性矿山废水排泄产生的纳米粒子及其迁移、纳米粒子对元素(包括重金属、放射性核素)和有毒有害物质等的吸附及运输、天然/人工纳米粒子在自然环境中的迁移和归趋显然是环境地球化学的研究热点;微生物与纳米物质的交互作用包括生物矿化作用、生物有效性以及纳米毒性是生物地球化学的重要研究内容;同位素地球化学中存在的纳米效应也值得科研人员高度关注(Poulson *et al.*, 2005; Beard *et al.*, 2010);月尘、星尘、陨石中纳米物质(如纳米铁、纳米金刚石)等的成因和性质研究为天体演化提供了线索。

除了纳米粒子外,纳米孔体系也是纳米地球化学的主要研究对象。研究表明纳米孔在含孔地质

介质中广泛存在,而且纳米孔的比表面积可能占据介质总比表面积的 90% 以上(Wang *et al.*, 2003)。纳米孔相关研究事实上已经在许多重要的地球科学领域取得进展,包括:①矿物纳米孔隙中发生的风化作用(前已述,如图1)(Hochella and Banfield, 1995);②有机质的生物有效性可能受到矿物纳米孔吸附的调控。例如:Zimmerman 等通过实验证明,矿物纳米孔选择性吸附有机质、保护有机质免受细菌和酶(尺寸均大于纳米孔径)分解,因而土壤和沉积物中有机质可以保存几百万年的现象,同时表明纳米孔可能在碳循环中发挥重要作用(Zimmerman *et al.*, 2004a, 2004b; Cheng *et al.*, 2012);③含纳米孔岩石构成非常规油气的重要储集层(Warren, 2000)。页岩、致密砂岩等非传统油气储集层中发现大量纳米孔,表明纳米孔研究对能源勘探和开采具有重要意义(Loucks *et al.*, 2009; 朱如凯等, 2011; 邹才能等, 2011);④应对全球变暖策略之一的 CO₂ 地质封存。美国能源部设立了地质 CO₂ 纳米尺度控制中心,致力于研究岩石纳米孔与超临界 CO₂ 流体的复杂相互作用(Rother *et al.*, 2012);⑤纳米孔结构对离子吸附/脱附、微量元素富集、矿物溶解/沉淀等基础地球化学问题的重大影响(Wang *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003);⑥矿物纳米孔作为吸附剂用于环境污染机制和改造的研究(Bradl, 2004; Cheng *et al.*, 2012; Miller and Wang, 2012)。例如:通过巯基改性介孔二氧化硅用于污水处理,对汞吸收的分配系数高达 340000(Feng *et al.*, 1997)。



(a) 含砷黄铁矿中金含量与砷含量存在正相关关系(Reich *et al.* , 2005) ;
 (b) 卡林型金矿样品中纳米金的熔点随尺寸变小而降低(Reich *et al.* , 2006)

图3 卡林型金矿纳米金相关研究

Fig.3 Gold nanoparticles in Carlin-type gold deposits

4 纳米地球化学发展方向

尽管纳米地球化学在许多方面已经取得显著进展,应该认识到纳米地球化学仍然处于发展初期,现阶段不少研究还相对零散、缺乏系统性甚至存在矛盾(Wang, 2014)。事实上,纳米地球化学的发展严重滞后于化学、材料学、电子学、生物医学等领域的纳米分支学科,在国家科技布局及投入方面也大大落后于其他学科。这种不均衡性与天然纳米矿物(性质未知)普遍存在而“纳米经济”(源于各纳米学科)产品终将回归自然界的事实是极不相称的。纳米地球化学的发展现阶段存在一些明显的困难。技术层面上,天然样品中纳米物质往往少(浓度)而且小(尺寸)的特征加大了赋存状态研究(如鉴别类质同象或纳米矿物)的困难,表面(如比表面积、表面羟基、缺陷、电荷、有机配体)和环境(如pH、离子强度、温度、压力等)因素也增大了实验模拟的复杂性。另一方面,纳米地球化学是学科高度交叉融合的科学领域,当前的教育和人才培养模式显然难以满足研究需求。可以预见,纳米地球化学领域未来相当一段时间内一定是发展空间巨大、机遇和挑战共存的局面(Hochella *et al.*, 2012)。

针对纳米地球化学领域的发展现状,提出以下几个值得重视的发展方向和建设:①现阶段必须以基础研究为支撑和着眼点,大力开展可控体系的实验和理论模拟研究工作,系统地积累更多基本参数、性质和作用机制的实验数据,归纳和总结其随纳米尺寸的变化规律;②同时加强各类地质样品和

地质体系中纳米物质赋存状态的表征和研究工作,发现和发掘更多与纳米尺寸效应相关的重要地球化学过程,拓展纳米地球化学的应用范围;③谨慎比对实验室模拟研究结果和野外复杂体系观测现象,深入探讨相关纳米物质的成因、演化和影响机制,从纳米尺度认识地球化学过程并揭示相关规律,进而服务于资源、环境等领域相关实际应用;④广泛采用现有纳米科技的研究思路、手段和成果,改进和提升相关地球化学领域的研究工作。例如,过去许多研究将通过0.2 μm滤膜即视为溶解态样品而忽视了纳米粒子的存在,此类取样方法造成的潜在影响值得量化、修正并做出相应改进。同位素地球化学研究中也有必要改进实验过程和解释机制,从而关注和量化往往被忽略的纳米效应;⑤以学科开放心态关注其他交叉学科(如纳米材料学、纳米化学、纳米生物学)的最新进展,尝试将其他学科中行之有效的样品合成方法、分离手段、检测技术以及微观机制等移植并服务于纳米地球科学的研究之中。当然,也需要强调支持和培养跨学科人才队伍的必要性以及开展实质性国际合作对纳米地球化学的重要促进作用。

总之,纳米地球化学将进一步拓展和加深从微观角度对地球乃至天体的理解和认识,也将对资源、环境等领域的研究和应用产生重大影响。源于同位素定年和示踪在地球科学研究中的巨大贡献,同位素被赋予了元素周期表第3个维度的重要地位。相信增加了尺寸这个新维度的纳米地球化学将使元素周期表变得更加立体化。

参考文献 (References):

- Alivisatos A P. 1996. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *Science*, 271(5251): 933–937
- Banfield J F, Barker W W. 1994. Direct observation of reactant-product interfaces formed in natural weathering of exsolved, defective amphibole to smectite: Evidence for episodic, isovolumetric reactions involving structural inheritance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(5): 1419–1429
- Banfield J F, Bischoff B L, Anderson M A. 1993. TiO₂ accessory minerals: Coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chemical Geology*, 110(1–3): 211–231
- Banfield J F, Zhang H Z. 2001. Nanoparticles and the environment. In: Banfield J F, Navrotsky A, eds. *Nanoparticles and the Environment Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Blacksburg, Virginia: Mineralogical Society of America, 44: 1–58
- Beard B L, Handler R M, Scherer M M, Wu L L, Czaja A D, Heimann A, Johnson C M. 2010. Iron isotope fractionation between aqueous ferrous iron and goethite. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1–2): 241–250
- Bradl H B. 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soil constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1): 1–18
- Bradley J P. 1994. Nanometer-scale mineralogy and petrography of fine-grained aggregates in anhydrous interplanetary dust particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(9): 2123–2134
- Cheng H F, Hu E D, Hu Y N. 2012. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129–130: 80–90
- Feng X, Fryxell G E, Wang L Q, Kim A Y, Liu J, Kemner K M. 1997. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. *Science*, 276(5314): 923–926
- Gribb A A, Banfield J F. 1997. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist*, 82(7–8): 717–728
- Guo H B, Barnard A S. 2013. Naturally occurring iron oxide nanoparticles: Morphology, surface chemistry and environmental stability. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(1): 27–42
- Hochella M F Jr. 2002a. Nanoscience and technology: The next revolution in the earth sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2): 593–605
- Hochella M F Jr. 2002b. There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5): 735–743
- Hochella M F Jr. 2008. Nanogeoscience: From origins to cutting-edge applications. *Elements*, 4(6): 373–379
- Hochella M F Jr, Aruguete D, Kim B, Madden A S. 2012. Naturally occurring inorganic nanoparticles: General assessment and a global budget for one of earth's last unexplored geochemical components. In: Barnard A S, Guo H, eds. *Nature's Nanostructures*. Singapore: Pan Stanford Publishing
- Hochella M F, Banfield J F. 1995. Chemical weathering of silicates in nature: A microscopic perspective with theoretical considerations. In: White A F, Brantley S L, eds. *Chemical Weathering of Silicate Minerals. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 31: 353–406
- Hochella M F Jr, Lower S K, Maurice P A, Penn R L, Sahai N, Sparks D L, Twining B S. 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. *Science*, 319(5870): 1631–1635
- Liu J, Aruguete D M, Jinschek J R, Donald Rimstidt J, Hochella Jr M F. 2008. The non-oxidative dissolution of galena nanocrystals: Insights into mineral dissolution rates as a function of grain size, shape, and aggregation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(24): 5984–5996
- Liu J, Aruguete D M, Murayama M, Hochella M F Jr. 2009. Influence of size and aggregation on the reactivity of an environmentally and industrially relevant nanomaterial (PbS). *Environmental Science & Technology*, 43(21): 8178–8183
- Loucks R G, Reed R M, Ruppel S C, Jarvie D M. 2009. Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the mississippian barnett shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(11–12): 848–861
- Michel F M, Ehm L, Antao S M, Lee P L, Chupas P J, Liu G, Strongin D R, Schoonen M A A, Phillips B L, Parise J B. 2007. The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material. *Science*, 316(5832): 1726–1729
- Miller A W, Wang Y F. 2012. Radionuclide interaction with clays in dilute and heavily compacted systems: A critical review. *Environmental Science & Technology*, 46(4): 1981–1994
- Navrotsky A. 2001. Thermochemistry of nanomaterials. In: Banfield J F, Navrotsky A, eds. *Nanoparticles and the Environment. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Washington: Mineralogical Society of America and the Geochemical Society, 44: 73–103
- Navrotsky A, Mazeina L, Majzlan J. 2008. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. *Science*, 319(5870): 1635–1638
- Penn R L, Banfield J F. 1999. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1549–1557
- Porter A L, Youtie J. 2009. How interdisciplinary is nanotechnology?. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(5): 1023–1041
- Poulson R L, Johnson C M, Beard B L. 2005. Iron isotope exchange kinetics at the nanoparticulate ferrihydrite surface. *American Mineralogist*, 90(4): 758–763
- Reich M, Kesler S E, Utsunomiya S, Palenik C S, Chryssoulis S L, Ewing R C. 2005. Solubility of gold in arsenian pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781–2796
- Reich M, Utsunomiya S, Kesler S E, Wang L M, Ewing R C, Becker U. 2006. Thermal behavior of metal nanoparticles in geologic materials. *Geology*, 34(12): 1033–1036
- Roco M C, Bainbridge W S. 2003. Converging technologies for improving human performance: nanotechnology, biotechnology, information technology, and cognitive science. Dordrecht, Boston, Mass: Kluwer Academic Publishers
- Rother G, Krukowski E G, Wallacher D, Grimm N, Bodnar R J, Cole D R. 2012. Pore size effects on the sorption of supercritical CO₂ in me-

- soporous CPG-10 silica. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(1): 917-922
- Rustad J R, Dzwinel W, Yuen D A. 2001. Computational approaches to nanomineralogy. In: Banfield J F, Navrotsky A, eds. *Nanoparticles and the Environment. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 44: 191-216
- Stipp S L S, Hansen M, Kristensen R, Hochella M F Jr, Bennedson L, Dideriksen K, Balic-Zunic T, Léonard D, Mathieu H J. 2002. Behaviour of Fe-oxides relevant to contaminant uptake in the environment. *Chemical Geology*, 190(1-4): 321-337
- Van der Zee C, Roberts D R, Rancourt D G, Slomp C P. 2003. Nanogothite is the dominant reactive oxyhydroxide phase in lake and marine sediments. *Geology*, 31(11): 993-996
- Wang Y F, Bryan C, Xu H F, Pohl P, Yang Y, Brinker C J. 2002. Interface chemistry of nanostructured materials: Ion adsorption on mesoporous alumina. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254(1): 23-30
- Wang Y F, Bryan C, Xu H F, Gao H Z. 2003. Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology*, 31(5): 387-390
- Wang Y F. 2014. Nanogeochemistry: Nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers. *Chemical Geology*, 378-379: 1-23
- Warren J. 2000. Dolomite: Occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52(1-3): 1-81
- Wells M L, Goldberg E D. 1991. Occurrence of small colloids in sea water. *Nature*, 353(6342): 342-344
- Zhang H Z, Penn R L, Hamers R J, Banfield J F. 1999. Enhanced adsorption of molecules on surfaces of nanocrystalline particles. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(22): 4656-4662
- Zimmerman A R, Chorover J, Goynes K W, Brantley S L. 2004a. Protection of mesopore-adsorbed organic matter from enzymatic degradation. *Environmental Science & Technology*, 38(17): 4542-4548
- Zimmerman A R, Goynes K W, Chorover J, Komarneni S, Brantley S L. 2004b. Mineral mesopore effects on nitrogenous organic matter adsorption. *Organic Geochemistry*, 35(3): 355-375
- 陈骏. 2005. 表生地球化学研究进展. 见: 张本仁, 傅家谟. *地球化学进展*. 北京: 化学工业出版社, 309-328
- 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 2004. *苏皖凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学*. 北京: 科学出版社
- 姜泽春. 1993. *纳米科学与地学*. *地质地球化学* (2): 22-25
- 唐孝威, 胡中为, 许胤林, 王启明. 1991. 关于纳米地质和纳米天文. *自然杂志*, 14(8): 563-565
- 王学求. 2013. 勘查地球化学近十年进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(2): 190-197
- 王学求, 张必敏, 刘雪敏. 2012. 纳米地球化学: 穿透覆盖层的地球化学勘查. *地学前缘*, 19(3): 102-112
- 章振根, 姜泽春. 1993. *纳米矿床学: 一门有前途的新科学*. *矿产与地质*, 7(3): 161-165
- 朱如凯, 邹才能, 白斌, 苏玲, 高志勇, 罗忠. 2011. 全球油气勘探研究进展及对沉积储集层研究的需求. *地球科学进展*, 26(11): 1150-1161
- 朱笑青, 章振根. 1996. 矿物、岩石对纳米金吸附作用的实验研究. *矿产与地质*, 19(2): 126-130
- 邹才能, 朱如凯, 白斌, 杨智, 吴松涛, 苏玲, 董大忠, 李新景. 2011. 中国油气储集层中纳米孔首次发现及其科学价值. *岩石学报*, 27(6): 1857-1864

(本文责任编辑: 刘莹)

• 亮点速读 •

核幔边界条件下 $MgSiO_3$ 熔体的密度

地球深部物质的密度差异影响着地球结构的分层特征以及物质的迁移方式, 是理解深部地球动力学行为的关键因素。对于地幔来说, 硅酸盐熔体和矿物之间的密度差异决定了熔体的居留位置。但是下地幔压力条件下熔体密度的测定一直是个技术难题。

德国 Bayreuth 大学的 Sylvain Petitgirard 与合作者发展了一个新技术, 将 X 射线吸收方法成功用于金刚石压腔, 在高至核幔边界压力的条件下原位测

定了 $MgSiO_3$ 玻璃的密度。结果显示: 在核幔边界压力下, $MgSiO_3$ 玻璃的密度为 $5.48 \pm 0.18 \text{ g/cm}^3$, 在误差范围内与 $MgSiO_3$ 成分的布里奇石 (Bridgmanite, 下地幔的构成矿物) 的密度 (5.57 g/cm^3) 相同。在地幔真实的 $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ 系统发生熔融时, 由于 Fe 会进入熔体, 因此生成熔体的密度会比 $MgSiO_3$ 成分的熔体更高, 那么熔体的密度在最下部地幔条件下就会高于周围的固相物质。也就是说, 熔体

会被捕获而停留在核幔边界之上。

这些被捕获的熔体也许可以解释地球物理上观测到的位于核幔边界之上的“大低速省”(LLSVPs) 和“超级低速区”(ULVZs)。由于熔体富集不相容元素, 因此, 如果 LLSVPs 和 ULVZs 真的是这些熔体, 或者包含这些熔体的话, 它们就构成了一个富集不相容元素的地球化学储库。

[以上成果来源于: Petitgirard S, Malfait W J, Sinmyo R, Kuppenko I, Hennem L, Harris D, Dane T, Burghammer M, Rubie D C. 2015. Fate of $MgSiO_3$ melts at core-mantle boundary conditions. *PNAS*, 112: 14186-14190]

(夏群科 摘编)