

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.401



纳米矿物—水溶液界面过程

傅宇虹^{1,2}, 覃宗华¹, 于文彬¹, 聂信¹, 王济², 琚宜文^{3,4}, 万泉^{1*}

- 1.中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵州贵阳 550081
- 2.贵州师范大学地理与环境科学学院, 贵州贵阳 550001
- 3.中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049
- 4.中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049

摘要: 在地球环境中普遍存在的纳米矿物—水溶液界面对许多基本的地球化学过程都至关重要, 因而是纳米地球化学的前沿核心研究领域. 简要介绍了纳米矿物—水溶液界面领域的基本概念和近期研究进展. 举例描述了纳米矿物团聚、吸附、溶解和化学反应等几个相互关联的主要过程, 具体阐述了纳米矿物自身特征(如组成、结构、尺寸、形貌、表面保护剂等)以及环境介质条件(如 pH、离子强度、化学反应物质、天然有机质浓度和组成、微生物、光辐射等)对纳米矿物—水溶液界面过程的影响规律和微观机制. 针对本领域发展面临的机遇和挑战, 为未来的研究方向提出了一些设想和建议.

关键词: 纳米地球化学; 矿物—水溶液界面; 纳米矿物; 吸附; 溶解; 团聚.

中图分类号: P574

文章编号: 1000-2383(2018)05-1408-17

收稿日期: 2017-10-01

Nanomineral-Aqueous Solution Interfacial Processes

Fu Yuhong^{1,2}, Qin Zonghua¹, Yu Wenbin¹, Nie Xin¹, Wang Ji², Ju Yiwen^{3,4}, Wan Quan^{1*}

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

Abstract: Nanomineral-aqueous solution interface is ubiquitous in the earth environment, and is of critical importance to many fundamental geochemical processes. The study on nanomineral-aqueous interfaces is therefore at the forefront of nanogeochemistry. In this paper, it briefly introduces the basic concepts and recent research progresses in the field of nanomineral-aqueous interfaces, and specifically illustrates major interfacial processes including aggregation, adsorption, dissolution and chemical reaction of nanominerals. The effects and microscopic mechanisms of nanomineral characteristics (such as composition, structure, size, morphology, surface protection layer, etc.) and environmental media conditions (including pH, ionic strength, chemical reaction substances, NOM concentration and composition, microorganism, light radiation, etc.) on the interfacial processes are discussed in detail. In view of the opportunities and challenges presented in this field, some suggestions for future research directions are put forward.

Key words: nanogeochemistry; mineral-aqueous solution interface; nanomineral; sorption; dissolution; aggregation.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos.41173074, 41473064, 41603065); 贵州师范大学 2017 年博士科研启动项目; 贵州省科学技术基金重点项目 (No.黔科合 JZ 字[2014]2012 号).

作者简介: 傅宇虹(1987-), 校聘副教授, 博士, 主要从事水环境化学、环境矿物学、纳米环境效应等方面的教学和研究工作. ORCID: 0000-0002-3465-0840. E-mail: fuyuhong_gznu@163.com

* 通讯作者: 万泉, E-mail: wanquan@vip.gyig.ac.cn

引用格式: 傅宇虹, 覃宗华, 于文彬, 等, 2018. 纳米矿物—水溶液界面过程. 地球科学, 43(5): 1408-1424.

现代仪器分析技术的飞速发展极大地推动了地球科学的深刻进步.近年来一个值得重视的发现是,自然界普遍存在一类至少有一个维度的尺寸在 1~100 nm 之间的矿物,并且它们对地球和环境过程有着重要的影响(Banfield and Zhang, 2001; Hochella, 2002; Hochella *et al.*, 2008; Wang, 2014). 广义而言,这类矿物既包括仅在纳米尺寸下存在的“纳米矿物”(如黏土矿物以及以水铁矿为代表的铁/锰羟基氧化物)(Hochella *et al.*, 2008),也包括具有宏观对应物的矿物纳米颗粒以及具有某些纳米结构的宏观矿物(如具有纳米孔结构的沸石).为方便讨论,本文将这类矿物统称为纳米矿物.纳米矿物具有复杂多样的存在形式,包括多种组分、状态、形状、成因乃至寿命,广泛存在于大气、海洋、河流、湖泊、地下水、土壤、生物体乃至天体中.图 1 展示了矿床、土壤、水体以及陨石中的一些纳米矿物的实例.据估计,纳米矿物在自然环境中数量巨大,仅陆地上的储量就达到 $10^{16} \sim 10^{17}$ kg,每年仅由生物地球化学过程形成的纳米粒子就有约 10^{12} kg(Hochella *et al.*, 2012).基于量子表面效应,纳米矿物最本质的特征在于具有不同于宏观对应物且依赖于尺寸的特殊物理和化学性质.例如,已被引用 8 400 余次的量子点经典文章表明(Alivisatos, 1996),随着晶体尺寸

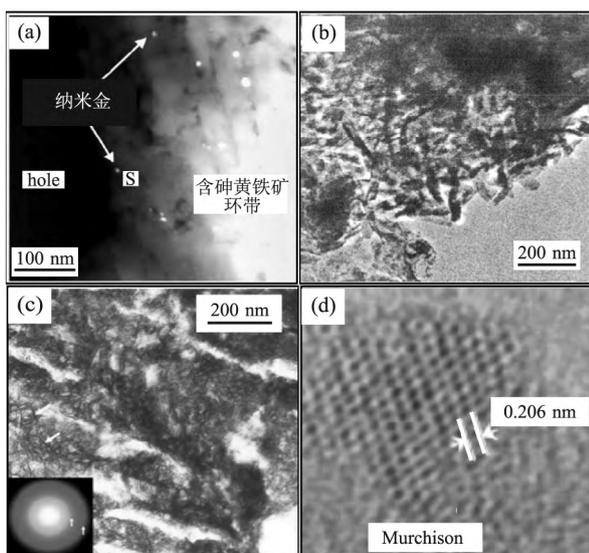


图 1 自然界存在的纳米矿物的透射电镜照片

Fig.1 TEM images of naturally occurring nanominerals and mineral nanoparticles

a.卡林金矿床含砷黄铁矿中浸染状分布的金纳米颗粒(Reich *et al.*, 2005); b.洛川黄土中的纳米棒状方解石(陈天虎等, 2005); c.位于 Miles Crossing 河床中的 6-线水铁矿(Hochella *et al.*, 2005); d.Murchison 陨石中平均粒径 3 nm 的纳米金刚石(Dai *et al.*, 2002)

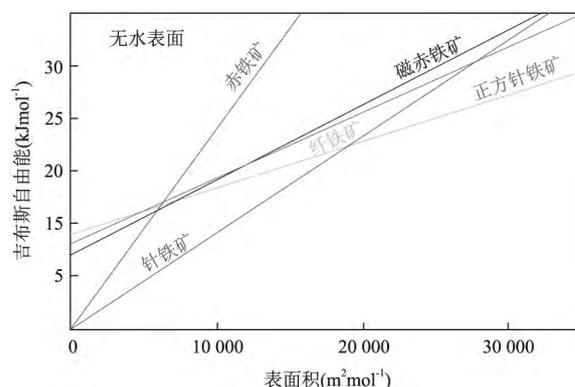


图 2 多种铁氧化物和羟基氧化物的吉布斯自由能随比表面积(或粒径)的变化

Fig.2 Gibbs free energy of various iron oxides and oxyhydroxides as a function of specific surface area (or particle size) 据 Navrotsky *et al.*(2008)

从微米向纳米尺度转变,相同化学组分和晶体结构的固态物质的基本性质将发生成倍甚至数量级的变化.由于标准生成自由能会随粒径(或比表面积)发生明显变化,一些地表普遍存在的纳米矿物(如铁氧化物或羟氧化物)的热力学稳定相态也将随之而改变(图 2)(Navrotsky *et al.*, 2008).有必要指出,地球科学家通过先进技术手段探测或验证天然样品中纳米矿物(或岩石)的存在仅仅是满足科研好奇心的开端.围绕纳米矿物的特殊性质,探索其形成和作用等过程、相应微观机制及其反映或影响的地质条件则极可能带来前所未有的科学发现(万泉等, 2016).由此而发展起来的新兴交叉学科纳米地球科学正在展示蓬勃的生机和广阔的前景,代表着地球科学在微观方向上崭新的革命性进展(Hochella, 2002; Hochella *et al.*, 2008; Wang, 2014; 琚宜文等, 2016).

作为纳米地球科学的重要分支学科,纳米地球化学旨在从纳米尺度上认识相关地质体的化学组成、化学作用和化学演化规律(张本仁和傅家谟, 2005).而在地球环境中,非均相体系尤其是矿物—水溶液界面无处不在,对岩石风化、土壤形成、矿物结晶和溶解、元素分布和循环、植物营养素的吸收和释放、生物矿化、酸性矿山排水、污染物迁移等几乎所有的地球化学过程都至关重要(Brantley *et al.*, 2008; Brown and Calas, 2012; Putnis and Ruiz-Agudo, 2013).因此,矿物—水界面过程及其作用机制是地球化学研究的核心内容.相应地,纳米矿物—水溶液界面过程及其微观机制也是纳米地球化学不可替代的前沿研究领域,具有极其重要的研究意义.

纳米或胶体粒子吸附微量元素和有机物从而对元素的地球化学迁移循环造成重大影响早已成为共识 (Stumm, 1992; Buffle *et al.*, 1998; Stipp *et al.*, 2002). 纳米矿物特殊的反应活性决定了它们在水环境中很有可能发生一系列物理、化学或生物转化过程 (Brant *et al.*, 2007; Chen and Elimelech, 2007; Jiang *et al.*, 2009), 从而改变纳米矿物自身的稳定性、生物利用性、反应性以及毒性 (Lowry *et al.*, 2012a, 2012b; Amde *et al.*, 2017). 纳米矿物在水环境中的转化又会对其携带的主、微量元素、环境污染物等的运输和富集造成不容忽视的影响 (Keller *et al.*, 2010). 随着认识的深入, 纳米矿物—水界面作用过程的重要性和特殊性已经引起地球化学界的极大关注, 自 2009 年以来就在全球最重要的地球化学年会 (Goldschmidt Conference) 上成为与其他重大研究领域并列的独立会议专题, 相关研究成果也陆续在许多纳米地球科学专辑上得到展示 (万泉等, 2016).

然而, 与宏观尺度矿物—水界面作用相比, 纳米矿物—水溶液界面过程的研究面临更多的困难与挑战. 首先, 地球化学和环境领域过去研究水体所用常规的过滤方法 (即将通过 $0.20\ \mu\text{m}$ 或 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜的液相视为真溶液) 往往忽略了纳米尺度天然物质的存在 (Stumm, 1996), 再加之天然水体环境的复杂性 (如物质种类繁多且含量悬殊、介质条件复杂多样等), 导致目前对于天然纳米矿物—水界面的认识还不够全面和深入. 目前主要通过实验室合成人工纳米矿物来模拟研究纳米矿物—水溶液界面过程, 尽管已经对其结构、性质以及界面过程的探索取得了一定的进展, 矿物表界面作用的一些基本参数 (包括表面基团的类型、密度和电离常数) 仍不完备, 纳米矿物在水环境中的转化也使得其界面作用变得更加复杂, 原位、实时以及分子尺度的观测也存在一定的技术困难. 对于实验室模拟与天然样品观测结果之间的差异仍缺乏足够的解释 (Lowry *et al.*, 2012b). 鉴于纳米矿物—水溶液界面过程的重要性和复杂性, 本文简要地总结了该研究领域的近期进展, 针对纳米矿物的团聚、吸附、溶解和化学反应等几类主要过程的影响因素、一般规律和作用机制进行了分析和梳理, 并为未来的研究方向提出了一些设想和建议.

1 纳米矿物的均质团聚

同种纳米矿物发生均质团聚 (以下简称团聚) 从

而形成尺寸更大的团簇会导致纳米矿物颗粒的比表面积下降并降低其表面活性, 进而影响其迁移、沉积、毒性以及生物利用性等 (Borm *et al.*, 2006). 纳米矿物在水体中的团聚过程主要受纳米矿物自身性质以及环境条件等因素的影响 (Garner and Keller, 2014).

1.1 纳米矿物固有特征对团聚的影响

针对天然和人工纳米矿物均具有在组成、结构、尺寸、形貌等方面的多样性, 采用可控合成样品研究纳米矿物在水溶液中的稳定性, 发现上述因素对其团聚行为有着重要而复杂的影响 (Hotze *et al.*, 2010; Mulvihill *et al.*, 2010). 纳米矿物组成和结构的变化通常会改变颗粒间的范德华引力、磁力、疏水作用和表面静电排斥力等的大小, 从而影响其团聚行为 (Hotze *et al.*, 2010). 纳米矿物组成对团聚的影响既包含其本体化学组成的影响, 更包含纳米矿物表面原子发生化学反应 (如氧化反应等) 引发的组成变化效应, 也包括一些特殊结构特征引起的变化. 例如 Phenrat *et al.* (2007) 发现具有 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 核壳结构的纳米粒子的饱和磁化强度和 zeta 电位均与 Fe^0 内核的氧化程度相关, 随着内核氧化程度增大, 纳米粒子的磁性逐渐减弱而其表面电性则更加接近于磁铁矿. 对于化学组成相同的纳米矿物, 晶体结构以及晶格缺陷会改变纳米矿物的 Hamaker 常数及颗粒的表面电性. 例如, 在 $\text{pH}=7.5$ 时, 锐钛矿和板钛矿为主要晶型的纳米 TiO_2 的 zeta 电势约为 $-20\ \text{mV}$ (French *et al.*, 2008), 而金红石相为主要晶型时的 zeta 电势约为 $-35\ \text{mV}$ (Lebrette *et al.*, 2004).

纳米矿物的尺寸除了影响其固态材料性质以外, 还会严重影响其固—液表界面性质包括其表面电性及其与有机配体的结合能力, 从而对其团聚行为造成复杂的影响. 例如, He *et al.* (2008) 发现 3 种尺寸 ($12\ \text{nm}$ 、 $32\ \text{nm}$ 、 $65\ \text{nm}$) 的赤铁矿颗粒分别在 pH 为 7.8、8.2 和 8.8 时所带表面电荷密度为 0. 在相同条件下较小粒径赤铁矿的团聚速度更快, 临界聚沉浓度 (CCC) 更小 (即稳定性更差), 这可能是由于小粒径赤铁矿零电荷点 (PZC) 更低并且表面能更大造成的. Mulvihill *et al.* (2010) 研究了不同尺寸的 CdSe 纳米粒子 ($4\ \text{nm}$ 、 $6\ \text{nm}$ 、 $8\ \text{nm}$ 球形及 $2.9 \times 25\ \text{nm}$ 棒状) 的稳定性, 发现不同尺寸 CdSe 的 CCC 随比表面积单调线性递增, 即较小尺寸的 CdSe 纳米粒子稳定性更高, 而且形貌 (球形或棒状) 的差别对纳米粒子的团聚没有明显影响. 上述稳定性随着尺寸变化的不同趋势很可能是由于 2 种纳米矿物不同的表面带电机制造成的, 即赤铁矿通过其表面基

团(如铁羟基)的解离而带电,而 CdSe 通过其含羧基有机配体的解离而产生表面电荷.另一方面,也有研究表明纳米矿物的形貌对其团聚行为可能产生重要影响,例如当颗粒间距小于平均粒径时,不等轴粒子(如盘状、矩形棒状和圆筒状)之间的吸引力要大于相同体积的球形颗粒的吸引力,并且与颗粒取向相关(Hotze *et al.*, 2010).

许多纳米矿物表面存在通过吸附或共价键合的有机保护剂.有机保护剂可以提高颗粒间空间位阻,含羧基、氨基等官能团的有机保护剂还可以产生表面电荷,从而提高纳米矿物的稳定性.Mulvihill *et al.*(2010)发现纳米 CdSe 表面保护剂链长越短,纳米粒子越容易团聚,其团聚机制与保护剂的链长相关,即短碳链(C_2-C_6)保护剂从纳米粒子表面脱离是造成其团聚的主要机制,而电荷屏蔽是含长碳链保护剂的纳米粒子团聚的主要原因.然而,如果通过有机保护剂(或高价金属离子)发生桥联作用,则会促进纳米矿物的团聚(Hotze *et al.*, 2010).有机保护剂与纳米粒子的作用方式也会影响纳米粒子的胶体稳定性,作用力越弱,纳米粒子越容易团聚(Lohse *et al.*, 2017).

上述分析不难发现,纳米矿物固有的诸多结构参数均会并且可能同时对其团聚行为产生重大的影响.但是,即使对于同一参数,都可能存在不同的影响机制从而体现出不同的影响程度甚至相反的影响规律.因此,在研究纳米矿物团聚行为(甚至包括所有纳米矿物—水界面作用过程)时,必须辨识共存的一系列影响因素,厘清可能存在的影响机制,探明在特定条件下的主控因素和机制,从而确立综合的影响规律和模型.

1.2 pH 对团聚的影响

大部分纳米矿物粒子表面具有可发生质子化或去质子化的官能团,如金属氧化物的表面羟基、有机保护剂所含羧基和氨基等.纳米矿物表面官能团发生质子化程度远大于去质子化时,纳米矿物表面带正电,反之则带负电.纳米粒子表面带电量一般随 pH 变化,当其表面总体带电量为零时的 pH 被称为零电荷点(PZC 或 pH_{PZC}), $pH > pH_{PZC}$ 时,去质子化程度相对较高,纳米粒子表面带负电,反之则带正电;纳米粒子表面带电量可以通过酸碱电位滴定测得,也可以通过表面络合模型(SCM)计算获得,表面电量的绝对值通常随着 pH 远离 pH_{PZC} 而增加.当体系的 pH 接近 pH_{PZC} 时,纳米矿物表面电荷密度减小,粒子之间的双电层(EDL)斥力减弱,因而易于

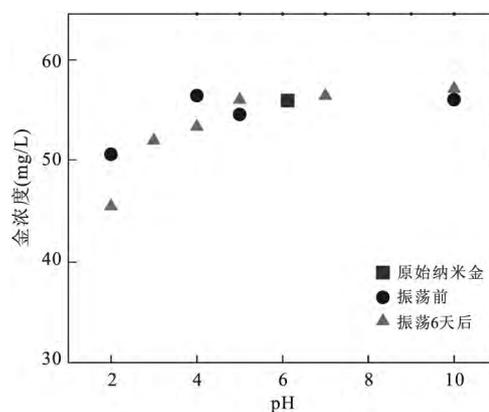


图 3 纳米金(16 nm)稳定性随 pH 的变化

Fig.3 Stability of Au colloid (16 nm) as a function of pH

通过范德华力相互吸引而发生团聚(Liu *et al.*, 2012; Peng *et al.*, 2017).双电层斥力的大小可以通过 zeta 电势来反映,一般认为胶体 zeta 电势绝对值在大于 30 mV 时较为稳定.

Diegoli *et al.*(2006)测试了不同 pH 下纳米金的 zeta 电势, $pH < 3$ 时纳米金的 zeta 电势绝对值比 30 mV 更小,因而金溶胶体现出不稳定性.我们也测试了在不同 pH 下柠檬酸盐保护的纳米金(粒径约 16 nm,初始 $pH = 6.12$,初始浓度 56.3 mg/L)的稳定性.图 3 是恒温 25 °C 下振荡 6 d 前后金的浓度变化情况.可见当 $pH > 4$ 时,振荡前后浓度变化不大且与原始纳米金浓度基本一致,表明稳定性相对较好.当 $pH = 2 \sim 3$ 时,金浓度则明显下降,实验观测也发现振荡结束后在 $pH = 2$ 或 3 的纳米金溶胶中出现了纳米金的黑色团聚物,说明其稳定性明显降低.原因可能是在低 pH 时纳米金表面保护剂(柠檬酸根)发生质子化导致纳米金表面电荷被部分中和,而没有静电保护的纳米金很容易发生团聚从而导致纳米金浓度下降(Basu *et al.*, 2007; Liu *et al.*, 2012).

1.3 离子强度对团聚的影响

离子强度(IS)的增高(即溶液电解质浓度增大)会引起颗粒双电层压缩、zeta 电位绝对值降低甚至反离子吸附,从而导致颗粒表面电性降低(Wagner *et al.*, 2014).随着 IS 的增加,双电层斥力造成的能垒将被完全屏蔽,导致纳米粒子迅速团聚,此时的 IS 被称作临界聚沉浓度(CCC).一般而言,CCC 越小,分散体系的稳定性越差.电解质离子的种类和价态对 CCC 有明显影响:由于阳离子更容易吸附在负电纳米粒子表面,因此通常阳离子比阴离子更容易引起负电纳米粒子的团聚(Stankus *et al.*, 2011; Lee and Ranville, 2012).由于离子强度与离子价态

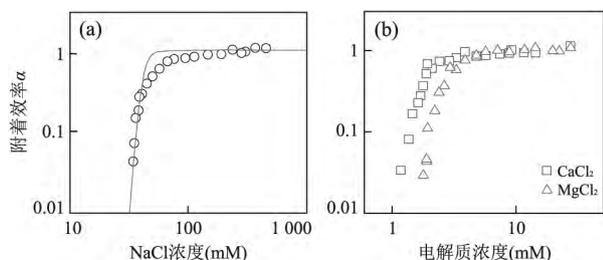


图 4 柠檬酸盐保护的纳米银的附着系数随不同离子浓度的变化(pH=7.0)

Fig.4 Attachment efficiencies of citrate-coated AgNPs as functions of NaCl (a) and CaCl₂ and MgCl₂ (b) concentrations at pH=7.0

据 Huynh and Chen(2011).a.NaCl;b.CaCl₂ 和 MgCl₂

的平方成正比,因此相同摩尔浓度条件下,高价离子更容易造成纳米粒子团聚,即 CCC 相对更低(Liu *et al.*, 2013).例如,柠檬酸盐保护的纳米银在 3 种不同价态电解质下的 CCC 分别为 2.1 mM CaCl₂、2.7 mM MgCl₂ 以及 47.6 mM NaCl(Huynh and Chen, 2011)(图 4).

1.4 天然有机物对团聚的影响

天然有机物(NOM;主要包括富里酸和腐殖质)对纳米矿物团聚的影响比较复杂,并且会受到环境条件的干扰(Hotze *et al.*, 2010; Arvidsson *et al.*, 2011).NOM 可以通过吸附、配体交换、疏水作用等途径粘附于纳米粒子表面(Lowry *et al.*, 2012b).NOM 通常会导致纳米矿物表面负电增加,通过静电排斥以及空间位阻而提高纳米矿物的稳定性(Liu *et al.*, 2018).另一方面,大分子量(~10~100 kDa)的 NOM,如一些刚性生物大分子,会通过桥联作用促进纳米粒子的团聚(Buffle and Leppard, 1995).NOM 对纳米矿物团聚的影响(促进或抑制)主要取决于 NOM 的种类、浓度和溶液的化学性质(Chen and Elimelech, 2007; Diegoli *et al.*, 2008).

1.5 团聚的可逆性

由于解聚过程往往需要克服较大的能垒,自发的团聚过程通常被认为是不可逆的(Arvidsson *et al.*, 2011).但是在适当条件下,纳米粒子的团聚物可能发生解聚作用.例如,光照下 C₆₀ 团聚物的粒径从 500 nm 降至了 160 nm(Hou and Jafvert, 2009).促进 C₆₀ 分散的原因可能不是 C₆₀ 团簇被简单地破坏,而是光照催化的表面侵蚀或溶解再结晶过程(Li *et al.*, 2009).高浓度的 NOM 也可能引发解聚作用.例如,10 mg/L 的 NOM 导致纳米银团聚物部分分解,而更高浓度的 NOM 则使纳米银团聚物全部

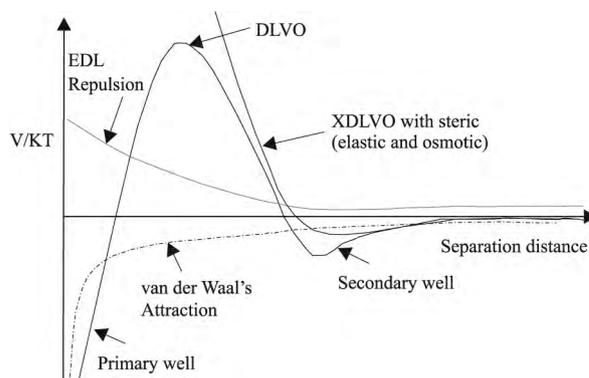


图 5 DLVO 理论示意

Fig.5 Schematic of DLVO theory

据 Hotze *et al.*(2010)

分解(Garner and Keller, 2014).

1.6 DLVO 理论

胶体科学中的 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论被常用于解释颗粒团聚的实验结果.经典的 DLVO 理论主要是以胶粒之间相互作用力与胶粒间的距离关系为出发点,认为颗粒间的作用只由双电层斥力和范德华引力决定(图 5)(Derjaguin and Landau, 1941; Verwey and Overbeek, 1948).尽管 DLVO 理论为纳米矿物的团聚过程提供了一个相对合理的定性解释框架,纳米矿物自身特征参数(如尺寸、形貌、结构、表面保护剂等)带来的特殊性和复杂性(见 2.1 节)使得 DLVO 理论通常难以定量描述纳米矿物的团聚行为(Hotze *et al.*, 2010).例如,当纳米粒子的尺寸趋近于双电层厚度时,纳米粒子的许多物理和化学性质随尺寸而发生变化从而影响其颗粒间的相互作用(如范德华力和静电斥力等)参数,纳米粒子曲率较大也不再符合 DLVO 理论的平面假设.在溶液条件下纳米矿物发生转变而导致组成、结构、有机保护剂等的动态变化也对 DLVO 理论提出了挑战.

扩展 DLVO 理论(XDLVO)在经典 DLVO 的基础上将磁引力(Phenrat *et al.*, 2007)、疏水性(Lewis 酸-碱)(Hoek and Agarwal, 2006)、渗透斥力(Osmotic repulsion; Phenrat *et al.*, 2008)、弹性空间位阻(Elastic-steric repulsion)、桥联引力(Bridging attraction; Chen and Elimelech, 2007)等作用力引入了理论模型.这些作用力对纳米粒子的团聚均有不可忽视的影响,因而 XDLVO 框架代表了纳米粒子团聚研究取得的一些理论进展.

2 纳米矿物的吸附作用

在绝大多数水体中,纳米矿物都有可能通过静电作用、范德华力、桥联、氢键或化学键与分子、离子、微生物以及其他颗粒物等发生吸附作用(Huynh *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2015a).对同种低浓度纳米矿物而言,不同种颗粒间的吸附可能比相同颗粒间的团聚更容易促进纳米矿物的沉淀,从而影响力其迁移能力.例如,Quik *et al.*(2012)研究了 CeO_2 纳米粒子在经过 $0.2 \mu\text{m}$ 滤膜过滤以及未过滤的莱茵河和默兹河水样中的团聚和吸附行为,发现纳米粒子通过发生沉降而从水体中去除,与天然胶体的吸附是导致沉淀的主要机制(图 6).

2.1 与微生物的吸附作用

纳米矿物与微生物的吸附作用对纳米矿物在水体中的迁移、归趋、转化和毒性有着重要影响(Bondarenko *et al.*, 2013; Ma and Lin, 2013).通常情况下,纳米粒子与微生物细胞壁的吸附优先于被吞噬和产生毒性(Bondarenko *et al.*, 2013; Ma and Lin, 2013; Rhiem *et al.*, 2015).单个纳米粒子与单个细胞或者纳米粒子团聚体与细胞的吸附都有可能发生(Ma *et al.*, 2015).

纳米矿物与细胞的吸附速度较快.Kiser *et al.*(2009)报道在 3 h 内就有高达 85% 的 TiO_2 纳米粒子(初始浓度 0.8 mg/L)与活性污泥微生物(总悬浮固体 $\text{TSS}=2.25 \text{ g/L}$)发生吸附而被去除.Conway *et al.*(2014)发现 CeO_2 纳米粒子在 1 h 内与 *Isochrysis galbana*(一种海产浮游植物)发生静电吸附并

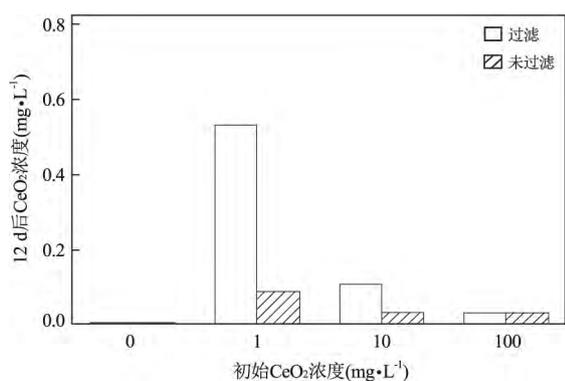


图 6 CeO_2 纳米粒子在过滤和未过滤的莱茵河、默兹河水样中沉降 12 d 后的平均剩余浓度

Fig. 6 Residual concentrations of CeO_2 nanoparticles after 12 d of settling in filtered and unfiltered river water, average of concentration in Rhine and Meuse Rivers

据 Quik *et al.*(2012)

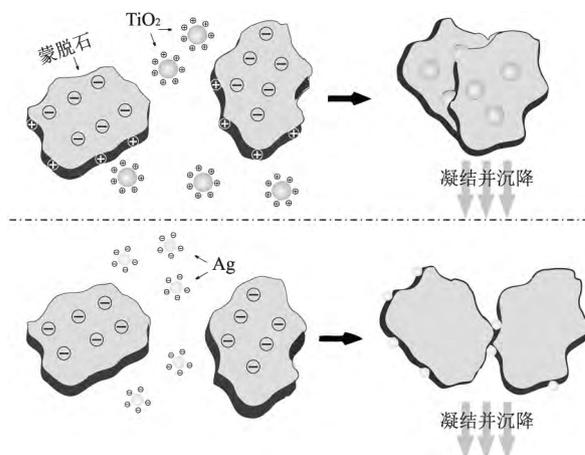


图 7 Ag 和 TiO_2 纳米粒子与蒙脱石吸附作用示意图
Fig.7 Schematic diagram of sorption of AgNPs and TiO_2 NPs on montmorillonite

据 Zhou *et al.*(2012)

达到平衡.

纳米粒子与细胞的吸附可能存在多种机制.Ma *et al.*(2015)发现纳米粒子与细胞吸附后可能会发生脱附,因此认为在一些条件下纳米粒子与细胞的吸附可能是较弱的物理作用.Rhiem *et al.*(2015)将碳纳米管—水藻团聚物置于不含碳纳米管的介质中,发现随时间增加碳纳米管与水藻发生脱附(72 h 内脱附率达到 80%).相反地,反复清洗 nano- C_{60} 与细菌细胞的团聚物,并没有发现明显的脱附现象,说明 nano- C_{60} 与细菌细胞的吸附作用力较强(Lyon *et al.*, 2005).

2.2 与矿物的吸附作用

纳米矿物进入水体后很可能会与普遍存在的矿物颗粒发生相互作用,从而影响纳米矿物的迁移及环境效应(Zhou *et al.*, 2012).Zhou *et al.*(2012)研究了 Ag 和 TiO_2 纳米粒子与蒙脱石黏土矿物的吸附作用,发现当 pH 小于蒙脱石端面 pH_{PZC} 时,带负电的纳米银吸附于蒙脱石端面,而带正电的纳米 TiO_2 吸附于蒙脱石片层(图 7),纳米银和纳米 TiO_2 与蒙脱石的团聚物比单独的纳米银或蒙脱石更容易发生聚沉(即 CCC 更低).Dušak *et al.*(2015)研究了具有羧基功能化二氧化硅壳的磁赤铁矿(cMNPs, 24 nm)与氨基功能化二氧化硅(aSNPs, 92 nm)的吸附行为.在 TEM 和 SEM 均可观察到小粒径 cMNPs 均一地吸附于 aSNPs 表面(图 8).二者的作用机理除了由于表面带电性不同导致的静电引力,还包括二者表面分子形成共价键的化学作用.Fu *et al.*(2017)研究了柠檬酸钠作为稳定剂的纳米金在黄铁矿表面的吸附,发现黄铁矿表面氧化从而使

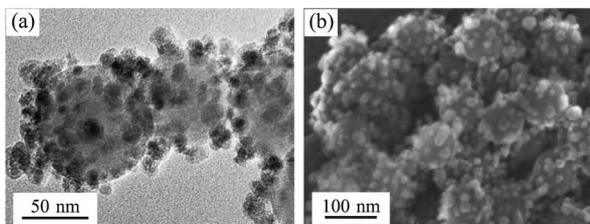


图 8 aSNPs 和 cMNPs 异相共团聚的 TEM 照片 (a) 和 SEM 照片 (b)

Fig.8 TEM (a) and SEM (b) images of the heteroaggregates formed between the aSNPs and the cMNPs
据 Dušak *et al.* (2015)

其带正电荷是促进纳米金吸附的主要原因。由于测试方法局限性等原因,目前关于纳米粒子吸附的绝大多数研究仍以讨论静电作用的影响为主,缺乏对化学作用机制的分析和讨论(Kim and Berg, 2002; Garcia-Perez *et al.*, 2006; Cerbelaud *et al.*, 2008)。

纳米矿物在载体矿物表面的吸附或沉积过程也被应用于一些热液矿床的成矿机理研究(Saunders, 1990; Herrington and Wilkinson, 1993; Reich *et al.*, 2011; Saunders and Burke, 2017)。以卡林型金矿为例,虽然对于纳米金是成矿过程中金的运移形式还是成矿元素最终的存在形式目前尚有争议(Romanchenko *et al.*, 2007; Muntean *et al.*, 2011),但纳米金在载金矿物(以含砷黄铁矿或毒砂为主)上的吸附或沉积仍被认为可能是成矿过程中的关键步骤。在美国内华达 Sleeper 金矿中,构造证据表明胶体金和二氧化硅最初沉淀在深部,在水力作用下发生迁移,最终由于热液条件的变化而吸附在载金矿物表面(Saunders, 1990)。Mikhlin *et al.* (2011)对比了零价纳米金和金的硫化物纳米粒子在黄铁矿表面的吸附,发现该实验条件下金的硫化物纳米粒子比零价纳米金更容易被吸附,而吸附后金的硫化物纳米粒子倾向于转变为零价纳米金。

2.3 与无机离子的吸附作用

除了颗粒间的吸附外,纳米矿物在水体中还很可能吸附无机离子。纳米矿物对无机离子的吸附对元素的地球化学循环、污染物的环境归趋有着重要影响(成东等, 2016)。例如,俄罗斯马亚克核废料处理厂中具有较高放射毒性的元素钷能够通过地下水迁移数公里,其中 70%~90%的钷被认为是通过吸附于地下水中粒径小于 15 nm 的纳米矿物而发生迁移(Novikov *et al.*, 2006)。何宏平等(1999, 2001)研究了蒙脱石、高岭石和伊利石 3 种纳米矿物对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr^{3+} 等重金属离子的吸

附,发现 3 种黏土矿物对不同金属离子的吸附具有一定的选择性。这种选择性受矿物的电荷分布、金属离子的价态、半径、水化热等因素影响。例如在与黏土矿物发生离子交换时,离子的电价越高,半径越小,越容易发生交换;离子半径较小的离子在进入层间后可能会进入硅氧四面体的空洞或铝氧八面体的空位中,从而增加吸附量;低水合能的离子易产生层间脱水作用而被固定在层间位置。Wang *et al.* (2015b)发现 SiO_2 纳米管对 Pb^{2+} 有强烈吸附,并认为静电作用是主要的吸附机制。Feng *et al.* (2012)利用抗坏血酸保护的 Fe_3O_4 纳米粒子吸附废水中的砷(初始浓度为 0.1 mg/L),30 min 内 $\text{As}(\text{III})$ 的去除率可达 50%,而 $\text{As}(\text{V})$ 的去除率为 30%。

3 纳米矿物的溶解

纳米矿物的溶解会影响其表面性质、毒性及其在溶液中的持久稳定性。例如,由 Ag^+ 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 等金属离子构成的纳米粒子具有相对较高的可溶性,这些溶出离子均具有毒性,因此溶解是纳米粒子产生毒性的重要机制(Lowry *et al.*, 2012b)。从溶解的理论出发,溶解的程度主要由体系的热力学决定,如果溶解过程总的自由能为负,则溶解自发产生。溶解所需的能量主要用于破坏纳米矿物中离子间的化学键。因此,纳米矿物表面原子间的键强是决定纳米粒子溶解速率的主要因素(Stumm and Morgan, 1981)。溶解速度还受到溶出离子在颗粒表面和介质间的浓度梯度以及体系中能够与溶出离子发生反应的其他可溶性离子浓度的影响(Misra *et al.*, 2012b)。对纳米矿物而言,溶解尤其受到粒径、形貌、表面保护剂、体系 pH、NOM 等因素的影响。

3.1 粒径对溶解的影响

由于纳米矿物粒径减小会导致比表面积和生成焓增大,单位体积中暴露在表面的原子数也相应增加,因此纳米粒子的粒径对溶解速度和溶解程度均有重要影响(Gilbert *et al.*, 2004; Luo *et al.*, 2008)。例如, CuO 纳米粒子的溶解速度和平衡浓度均会随粒径的减小而增大(Misra *et al.*, 2012a; Odzak *et al.*, 2014)。 CdSe 量子点的溶解同样存在粒级效应(Siy and Bartl, 2010)。方铅矿纳米晶体的溶解速度(经比表面积归一化)远大于微米晶体,并且在开放空间的溶解速度也比纳米受限空间(铅离子扩散速度减慢,导致浓度梯度减小)的更快(Liu *et al.*, 2008, 2009)。然而也存在例外,由于 ZnO 溶解性较

强,ZnO 纳米粒子的溶解情况并未随粒径的变化有明显变化(Bian *et al.*, 2011; Odzak *et al.*, 2014).

纳米矿物的形貌可能会影响其溶解速率和平衡浓度.例如,球形、棒状和纺锤状 CuO 纳米粒子 72 h 内的溶解率分别为 2.5%、1.1% 和 0.8% (Misra *et al.*, 2014).球形 CuO 纳米粒子 24 h 内达到溶解平衡,而棒状 CuO 纳米粒子 60 h 后才达到平衡 (Misra *et al.*, 2012a).由形貌导致的溶解差异可能是由于各向异性结构、比表面积等因素方面的差异造成的 (Misra *et al.*, 2012a).

3.2 表面保护剂对溶解的影响

纳米矿物的表面保护剂对其溶解性有着显著影响 (Verma and Stellacci, 2010).一般情况下,具有表面保护剂的纳米粒子的溶解速度远低于没有表面保护剂的纳米粒子,这主要是由于表面保护剂具有物理势垒或屏障作用从而阻碍了电子或光子向纳米粒子表面的转移 (Li *et al.*, 2012a).例如,在相同环境条件下,裸露的纳米银比有表面保护剂的纳米银更容易发生溶解 (Li *et al.*, 2013).另外,不同的保护剂也会对溶解产生不同的影响.例如,柠檬酸盐保护的氧化铁需 14 d 发生溶解,葡聚糖保护的氧化铁需经过一年后才开始缓慢溶解,而在抗坏血酸盐和聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 保护的氧化铁体系中无法检测到铁离子 (Baumann *et al.*, 2014).

3.3 介质条件对溶解的影响

大部分的金属纳米粒子在极端 pH 条件,尤其是低 pH 下溶解程度增大 (Quik *et al.*, 2011).这是由于溶液 pH 会影响络合物的解离平衡、溶解产物的质子化或羟基化以及纳米粒子界面的自由能 (Zhang *et al.*, 2010b).除此之外,pH 还有可能影响溶解产物的种类、结构和形貌.例如,Rathnayake *et al.* (2014) 研究了 ZnO 纳米粒子在 Na_2HPO_4 溶液中溶解,发现溶解伴随着质子的消耗,与 pH=8 相比,pH=6 时 ZnO 纳米粒子溶解更快.两种 pH 下,溶解产物的形貌和结晶程度也有很大差异 (图 9),pH=6 时 ZnO 纳米粒子溶解重结晶形成磷酸锌晶体 (类似于磷锌矿);当 pH=8 时,溶解则生成了无定型的 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

由于电解质与纳米矿物存在潜在的化学反应并且对纳米矿物的团聚状态有显著影响 (见 2.3 节),电解质的加入会改变纳米矿物的溶解情况.例如向纳米银胶体中加入 NaCl,短时间内纳米银发生溶解且粒径迅速减小,NaCl 浓度越高,纳米银粒径减小越多.溶出的 Ag^+ 会与 Cl^- 结合生成 AgCl ,而 AgCl

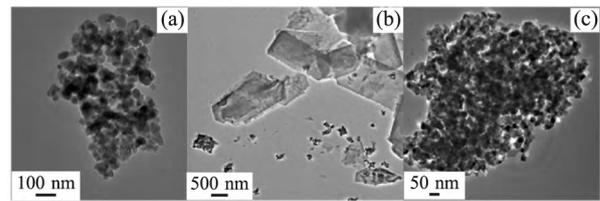


图 9 原始状态 ZnO 纳米粒子 TEM 照片 (a) 以及在 pH=6 (b) 和 pH=8 (c) 的磷酸盐溶液 (150 mg L^{-1}) 中老化 72 h 后 TEM 照片

Fig.9 TEM images of pristine ZnO NPs (a) and MNMs aged in 150 mg L^{-1} phosphate concentration for 72 h at pH=6 (b) and at pH=8 (c)

据 Rathnayake *et al.* (2014)

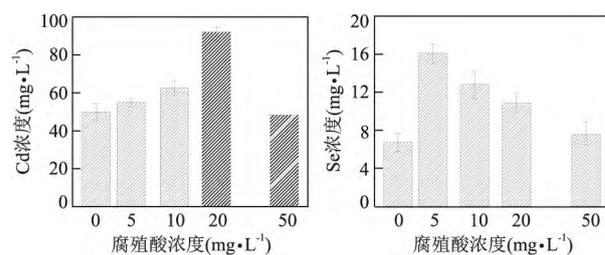


图 10 PDDA 保护的 CdSe/ZnS 量子点在紫外光辐射 3 h 后溶出离子 Cd 和 Se 的浓度随腐殖酸浓度的变化

Fig.10 Cd and Se release of PDDA-coated QDs as a function of HA concentration after 3 h UV irradiation

据 Li *et al.* (2012b)

也可能会沉降在纳米银表面从而降低溶解速度 (Li *et al.*, 2010).

NOM 对纳米矿物溶解的影响比较复杂,现有研究对其影响机制的解释尚不统一,甚至相互矛盾.如 Li *et al.* (2012b) 研究了紫外光照条件下腐殖酸 (HA) 对聚二烯丙基二甲基氯化铵 (PDDA) 保护的 CdSe/ZnS 量子点溶解的影响 (图 10),发现低浓度 HA 由于光敏化作用从而促进 CdSe/ZnS 量子点的光氧化溶解;而当 HA 浓度提高至 50 mg/L 时,溶出离子浓度下降.作者认为原因在于:(1) HA 与金属离子络合降低了溶液中 Cd 的量;(2) HA 可能作为还原剂消耗了体系中的活性氧 (ROS) 从而抑制了量子点的光氧化溶解.萨旺尼河富里酸 (SRFA) 对纳米粒子的溶解存在不同影响.例如,SRFA 能促进 CuO 纳米粒子和纳米银的溶解 (Wang *et al.*, 2011; Ellis *et al.*, 2016),但是会减慢 ZnO 纳米粒子中 Zn^{2+} 的溶出速度 (Miao *et al.*, 2010).产生上述现象可能的机制是:一方面,SRFA 通过静电作用或表面配体交换吸附于纳米粒子表面,从而阻碍了离子的释放 (Yang *et al.*, 2009);另一方面,金属离

子与 SRFA 的络合会导致更多的离子释放到溶液中(Miao *et al.*, 2010). NOM 的种类对纳米矿物溶解也存在明显影响, Jiang *et al.* (2015) 研究了 16 种不同类型 NOM 对纳米 ZnO 溶解的影响, 认为 ZnO 的溶解速率常数与不同 NOM 的比紫外吸收值(SUVA)、芳香碳和羰基碳含量以及相对分子质量呈正相关关系, 与氢碳比和脂肪族碳含量呈负相关关系.

4 纳米矿物的化学反应

纳米矿物与水体中的有机物和无机物接触时均有可能发生化学反应, 包括氧化还原、络合、光化学反应等(Zhang *et al.*, 2010a; Burrows *et al.*, 2012). 这些反应会影响纳米矿物的组成和形貌, 很可能导致核壳结构的形成, 还会改变纳米矿物的表面化学性质以及表面带电的均一性, 并因此影响纳米矿物的迁移能力以及环境效应.

4.1 氧化作用

当水体氧化还原条件发生变化时, 纳米矿物有可能发生氧化还原反应. 一般情况下, 金属纳米粒子(如纳米银、铜和铁)以及纳米金属氧化物(如纳米氧化铁)更容易发生氧化还原反应, 例如被水体中的溶解氧(DO)氧化. 纳米粒子的氧化对其表面化学性质、物理性质、溶解等有着重要影响(Zhang *et al.*, 2018). 磁铁矿纳米粒子被 DO 氧化后磁性会发生改变从而影响颗粒间的磁力, 进而改变纳米粒子的团聚行为(Phenrat *et al.*, 2007; Rebodos and Vikesland, 2010). 另外, 有研究表明铁氧化物纳米粒子的氧化和还原对一些污染物(如砷)的吸附有明显影响(Charlet *et al.*, 2011). 黄铁矿的表面氧化对其通过静电作用吸附负电纳米金有明显的促进作用, 这是由于未发生氧化的黄铁矿零电荷点(pH_{PZC})约为 2 左右, 而黄铁矿氧化会显著提高矿物表面的 pH_{PZC} 到 4~5 左右并降低体系 pH, 从而增加了矿物表面的正电量(Fu *et al.*, 2017).

4.2 硫化作用

硫化作用对金属纳米粒子表面性质有着重要影响(Garner and Keller, 2014). 以纳米银为例, 在好氧和厌氧活性污泥、未经处理的废水(Kaegi *et al.*, 2013)(图 11)、污水处理厂(Kaegi *et al.*, 2011)、人工湿地和水下沉积物(Lowry *et al.*, 2012a)中, 都有观测到纳米银部分或完全发生硫化作用. 通常情况下, 硫化物具有极低的溶度积(K_{sp}), 使得金属或

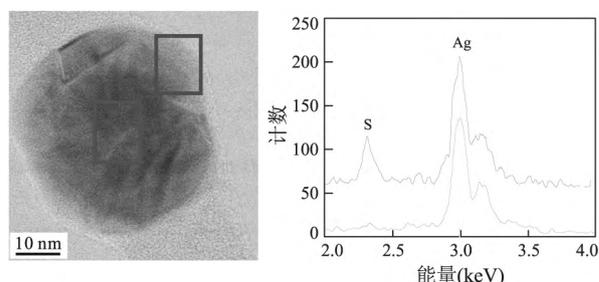


图 11 废水实验中收集的 AgNP 的相差明场扫描透射电镜(STEM)照片(a)和 EDX 图谱指示 S/Ag 比例随空间的变化(b)

Fig. 11 Phase contrast bright field scanning transmission electron microscopy (STEM) image of an AgNP collected from the sewer batch experiments (a) and EDX spectra revealing spatial variations in the S/Ag ratios (b)

据 Kaegi *et al.* (2013). b. 蓝色图谱指示左图蓝框区域, 红色图谱指示左图红色区域

金属氧化物的纳米粒子(如 CuO、Ag、Fe 和 Pb)更容易发生硫化作用, 例如纳米 CuO (50 nm, $7.7 \mu\text{mol/L}$)与 HS^- ($26.4 \sim 105.6 \mu\text{mol/L}$)反应的动理学研究表明, 纳米 CuO 硫化反应的半衰期在 1~6 min, CuO 迅速转变为无定形 Cu_xS , 随后逐渐转变成 CuS 晶体(蓝铜矿)(Gogos *et al.*, 2017). 而硫化作用的程度主要取决于水体中硫化物的浓度, 例如, 将相同浓度的 Na_2S 与不同浓度的纳米银混合 24 h, 体系 S/Ag 大于 0.055 时, 有大于 1% 的银转化为 Ag_2S ; S/Ag 为 0.2 时, 有大于 15% 的银发生了转化; S/Ag 为 1.079 时, 几乎全部的银均转化为 Ag_2S (Levard *et al.*, 2011). 而较高的硫化物浓度常与厌氧环境有关(Garner and Keller, 2014). 但是也有研究表明在完全无氧条件下, 硫化作用会被抑制, 这是由于氧在纳米银的硫化过程中起到了电子传递和电荷平衡的作用(Liu *et al.*, 2011).

硫化物的存在可能会加快纳米矿物的团聚和沉降(Ma *et al.*, 2013). 例如, 向纳米银中加入极少量的 Na_2S (S/Ag=0.019)后纳米银迅速发生团聚, 形成链状结构并转化为 Ag_2S (Levard *et al.*, 2011). 这可能是由于几方面的原因造成的: (1) 纳米银的硫化过程伴随着表面保护剂(如聚乙烯吡咯烷酮)浓度的降低, 这会导致纳米粒子稳定性下降从而发生团聚; (2) 纳米银与 Na_2S 作用的同时发生氧化并部分溶解, 溶解产物再沉淀生成的 Ag_2S 在纳米银之间形成纳米桥最终转化为链状结构(Levard *et al.*, 2011; Reinsch *et al.*, 2012). 硫化作用还会降低纳

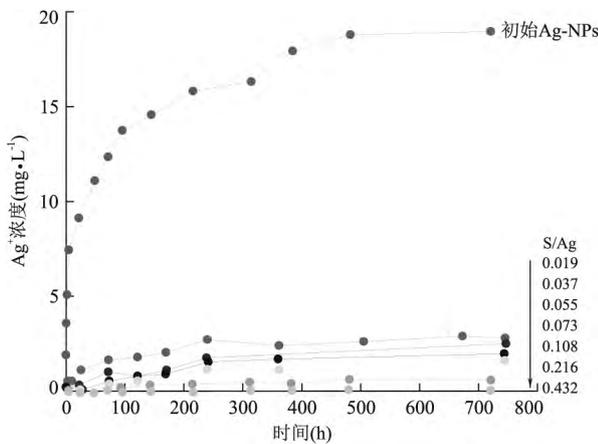


图 12 纳米银与浓度递增的 Na_2S 反应前后溶解速率的变化
Fig.12 Dissolution rate measurements of Ag-NPs before and after reaction with increasing concentrations of aqueous Na_2S

据 Levard *et al.* (2011). 在 0.01 mol/L NaNO_3 , pH=7 溶解速率实验中初始纳米银浓度为 $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

米矿物溶解的速度和程度. 例如, 极低浓度的 Na_2S ($S/\text{Ag} = 0.019$) 都会导致纳米银溶解程度下降 7 倍; 随着 S/Ag 比的增大, 纳米银溶解速度逐渐下降, 直到 $S/\text{Ag} > 0.432$ 时已无法检测出溶出的 Ag^+ 离子 (Levard *et al.*, 2011) (图 12).

4.3 与磷酸盐的作用

在水环境中普遍存在的磷酸盐会影响纳米矿物在水体中的归趋、迁移和毒性, 目前仅有少量的研究关注了磷酸盐与纳米矿物的作用 (Garner and Keller, 2014). Lü *et al.* (2012) 发现少量的磷酸盐通过将 ZnO 转化为磷酸锌, 快速抑制了 Zn^{2+} 的释放. Daou *et al.* (2007) 也发现在低 pH 条件下, 磷酸盐吸附于磁铁矿纳米粒子表面, 抑制了磁铁矿的溶解. 前人研究了 ZnO 纳米粒子和纳米银在污水处理系统中的转化, 发现 ZnO 转化为 ZnS 和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, 而 Ag 仅转化为了 Ag_2S (Horev-Azaria *et al.*, 2013). TiO_2 纳米粒子中的磷酸盐杂质提升了的 TiO_2 稳定性 (Cho *et al.*, 2004), 这也就意味着 TiO_2 纳米粒子在含有磷酸盐的水体中可能更稳定.

4.4 光化学转化

光化学反应是与纳米矿物行为和归趋密切相关的重要过程, 通常伴随着活性氧 (ROS) 的生成. 对于不同类型的纳米矿物, ROS 产生的机理不同. 例如, 金属纳米粒子表面存在可自由移动的电子, 这些电子可以与光产生强烈的反应 (例如吸收或散射光子) (Misawa and Takahashi, 2011; Batley *et al.*, 2013). 当金属纳米粒子被波长大于粒径的光激发

时, 入射辐射电场的震动会导致金属表面自由电子 (导带电子) 集体共振 (Misawa and Takahashi, 2011; Batley *et al.*, 2013). 当表面电子共振频率等于光子频率时, 发生表面等离子共振 (SPR). SPR 导致入射光子能量被强烈吸收, 能量传递给 O_2 并导致 $^1\text{O}_2$ 的生成 (Wieder *et al.*, 2006; Misawa and Takahashi, 2011; Oo *et al.*, 2012), 转移到 O_2 上的光电子则诱发生成了 $\text{O}_2 \cdot^-$ (Misawa and Takahashi, 2011), 而 $\text{O}_2 \cdot^-$ 在光辐射下会促使 $\cdot\text{OH}$ 的生成 (Wieder *et al.*, 2006; Misawa and Takahashi, 2011; Oo *et al.*, 2012). 金属氧化物纳米粒子产生 ROS 的机制在于: 当入射光子的能量超过能带间隙时, 金属氧化物的电子从价带跃迁至导带, 同时价带会产生一个空穴 (h^+) (Brunet *et al.*, 2009). 导带中的电子和价带中的空穴分别具有很强的还原和氧化能力 (Lin *et al.*, 2005). 光激发电子可将 O_2 还原成 $\text{O}_2 \cdot^-$ (Brunet *et al.*, 2009). 空穴可氧化水和羟基离子生成 $\cdot\text{OH}$ (Cho *et al.*, 2004). 而 $^1\text{O}_2$ 主要是由间接生成 (Li *et al.*, 2014).

关于纳米矿物光催化转化而产生毒性的研究有广泛报道. 纳米 TiO_2 在紫外光照射下生成 $\cdot\text{OH}$ 的浓度与 *E. coli* 灭活率线性相关 ($R^2 = 0.97$) (Cho *et al.*, 2004). 类似地, Li *et al.* (2014) 研究发现 ZnO 纳米粒子随着光照生成 ROS 的浓度增加, 细菌致死率单调递增. ROS 对人类细胞的毒性也存在定量关系. 例如, Horev-Azaria *et al.* (2013) 报道了钴铁氧体 (CoFe_2O_4) 纳米粒子对代表人类不同器官的 7 种细胞系的毒性, 结果发现钴铁氧体毒性与其生成的 ROS 的浓度有良好的相关性 ($R^2 = 0.97$).

此外, 光辐射可能导致纳米粒子表面保护剂发生变化, 从而影响纳米粒子的物理和化学性质. 例如, 紫外辐射会快速氧化纳米金表面的 PVP 保护层, 使得纳米金的胶体稳定性大幅度下降 (Louie *et al.*, 2017).

5 总结与展望

本文简要介绍了纳米矿物—水溶液界面领域的基本概念和近期研究进展, 针对纳米矿物的团聚、吸附、溶解和化学反应等过程及其相关作用机制进行了具体的分析和梳理, 归纳和总结了纳米矿物自身特征 (如组成、结构、尺寸、形貌、表面保护剂等) 以及环境介质条件 (如 pH、离子强度、化学反应物质、NOM 浓度和组成、微生物、光辐射等) 对纳米矿

物—水溶液界面过程的影响规律和微观机制,强调纳米矿物自身一系列性质和结构参数带来的特殊性以及众多因素交互作用带来的体系的复杂性。例如,表面基团(或保护剂)的解离平衡(如质子化/去质子化)以及吸/脱附动力学过程带来的静电力、空间位阻、桥联作用力等并非完全相互独立,团聚/吸附过程也与溶解和化学反应过程相互关联和影响。

尽管纳米矿物—水溶液界面过程、机制及其地球化学和环境效应已经引起高度关注,前人在多个研究方向取得了令人瞩目的进展,初步搭建了领域的研究方法和认识框架,但是目前还难以构建准确和定量的理论模型用于解释或预测复杂自然条件下纳米矿物在水环境中的界面行为。相对于研究更为成熟的宏观矿物,纳米矿物的一些基本性质参数(如表面基团密度、电离常数、络合常数等)尚不完善,在纳米尺度原位、实时地观测其水溶液界面行为还存在一定困难,已经获得的实验数据还不足以支持系统的相关热力学和动力学机制。

针对纳米矿物—水溶液界面研究现状及其面临的许多问题和挑战,提出以下几点研究设想:

(1)切实注重基础实验研究,关注其他交叉学科(如纳米材料学等)的最新进展,以可控合成样品和可控条件体系的实验模拟研究为支撑点,系统积累纳米矿物的基本结构、性质、水体中转化以及界面作用机制的实验数据,并归纳和总结其纳米尺寸依赖性。

(2)广泛借助先进仪器方法,提高实时、原位检测灵敏度和精准度,采用高分辨/原位电镜、原子力显微镜、同步辐射 X 射线吸收光谱、核磁共振、同位素示踪等技术,通过获取多角度的实验依据来有力地阐释纳米矿物—水溶液界面作用的微观机制。

(3)大力加强理论模型和计算工作,准确描述符合实验现象的双电层结构以及相关电势—表面电荷定量关系,在 DLVO 模型的基础上发展适用于纳米矿物相互作用研究的理论架构并限定其合适的使用条件,推动 SCM 模拟在纳米矿物表界面研究中的应用,利用量子力学方法精确计算纳米矿物相关结构和性质参数。

(4)充分积累宏观尺度野外观测结果,谨慎比对可控实验室模拟与复杂天然体系观测的研究结果,结合谱学证据、微观观测以及理论模拟的进展,深入探讨和揭示纳米矿物在水体中的迁移、转化、归趋等过程及相关规律,进而促进达到以纳米地球化学独特视角和研究成果服务于资源、环境等领域的目的。

References

- Alivisatos, A. P., 1996. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science*, 271(5251): 933–937. <https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>
- Amde, M., Liu, J. F., Tan, Z. Q., et al., 2017. Transformation and Bioavailability of Metal Oxide Nanoparticles in Aquatic and Terrestrial Environments: A Review. *Environmental Pollution*, 230: 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.06.064>
- Arvidsson, R., Molander, S., Sanden, B. A., et al., 2011. Challenges in Exposure Modeling of Nanoparticles in Aquatic Environments. *Human and Ecological Risk Assessment*, 17(1): 245–262. <https://doi.org/10.1080/10807039.2011.538639>
- Banfield, J. F., Zhang, H., 2001. Nanoparticles in the Environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 44(1): 1–58.
- Basu, S., Ghosh, S. K., Kundu, S., et al., 2007. Biomolecule Induced Nanoparticle Aggregation; Effect of Particle Size on Interparticle Coupling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 313(2): 724–734. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.069>
- Batley, G. E., Kirby, J. K., McLaughlin, M. J., 2013. Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments. *Accounts of Chemical Research*, 46(3): 854–862. <https://doi.org/10.1021/ar2003368>
- Baumann, J., Koeser, J., Arndt, D., et al., 2014. The Coating Makes the Difference: Acute Effects of Iron Oxide Nanoparticles on *Daphnia Magna*. *Science of the Total Environment*, 484: 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.023>
- Bian, S. W., Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T., et al., 2011. Aggregation and Dissolution of 4 nm ZnO Nanoparticles in Aqueous Environments: Influence of pH, Ionic Strength, Size, and Adsorption of Humic Acid. *Langmuir*, 27(10): 6059–6068. <https://doi.org/10.1021/la200570n>
- Bondarenko, O., Ivask, A., Kallinen, A., et al., 2013. Particle-Cell Contact Enhances Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles. *PLoS One*, 8(5): e64060. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0064060>
- Borm, P. J. A., Robbins, D., Haubold, S., et al., 2006. The Potential Risks of Nanomaterials: A Review Carried out for ECETOC. *Particle and Fibre Toxicology*, 3: 11. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-11>
- Brant, J. A., Labille, J., Robichaud, C. O., et al., 2007. Fullerol Cluster Formation in Aqueous Solutions: Implications for Environmental Release. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1): 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.04.069>

- 1016/j.jcis.2007.05.020
- Brantley, S. L., Kubicki, J. D., White, A. F., 2008. Kinetics of Water-Rock Interaction. Springer, New York, 73–101.
- Brown, G. E. Jr., Calas, G., 2012. Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment. *Geochemical Perspectives*, 1(4–5): 483–742. <https://doi.org/10.7185/geochempersp.1.4>
- Brunet, L., Lyon, D. Y., Hotze, E. M., et al., 2009. Comparative Photoactivity and Antibacterial Properties of C-60 Fullerenes and Titanium Dioxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 43(12): 4355–4360. <https://doi.org/10.1021/es803093t>
- Buffle, J., Leppard, G. G., 1995. Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environmental Science & Technology*, 29(9): 2169–2175. <https://doi.org/10.1021/es00009a004>
- Buffle, J., Wilkinson, K. J., Stoll, S., et al., 1998. A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-Colloidal Component Approach. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2887–2899. <https://doi.org/10.1021/es980217h>
- Burrows, N. D., Hale, C. R. H., Penn, R. L., 2012. Effect of Ionic Strength on the Kinetics of Crystal Growth by Oriented Aggregation. *Crystal Growth & Design*, 12(10): 4787–4797. <https://doi.org/10.1021/cg3004849>
- Cerbelaud, M., Videcoq, A., Abelard, P., et al., 2008. Heteroaggregation between Al_2O_3 Submicrometer Particles and SiO_2 Nanoparticles: Experiment and Simulation. *Langmuir*, 24(7): 3001–3008. <https://doi.org/10.1021/la702104u>
- Charlet, L., Morin, G., Rose, J., et al., 2011. Reactivity at (Nano) particle-Water Interfaces, Redox Processes, and Arsenic Transport in the Environment. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2–3): 123–139. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.11.005>
- Chen, K. L., Elimelech, M., 2007. Influence of Humic Acid on the Aggregation Kinetics of Fullerene (C-60) Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309(1): 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.074>
- Chen, T. H., Chen, J., Ji, J. F., et al., 2005. Nanometer-Scale Investigation on the Loess of Luochuan: Nano-rod Calcite. *Geological Review*, 51(6): 713–718, 741–742 (in Chinese with English abstract).
- Cheng, D., Liao, P., Yuan, S. H., 2016. Effect of FeS Colloids on Desorption of As(V) Adsorbed on Ferric Iron. *Earth Science*, 41(2): 325–330 (in Chinese with English abstract).
- Cho, M., Chung, H., Choi, W., et al., 2004. Linear Correlation between Inactivation of E-Coli and OH Radical Concentration in TiO_2 Photocatalytic Disinfection. *Water Research*, 38(4): 1069–1077. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.029>
- Conway, J. R., Hanna, S. K., Lenihan, H. S., et al., 2014. Effects and Implications of Trophic Transfer and Accumulation of CeO_2 Nanoparticles in a Marine Mussel. *Environmental Science & Technology*, 48(3): 1517–1524. <https://doi.org/10.1021/es404549u>
- Dai, Z. R., Bradley, J. P., Joswiak, D. J., et al., 2002. Possible In Situ Formation of Meteoritic Nanodiamonds in the Early Solar System. *Nature*, 418(6894): 157–159. <https://doi.org/10.1038/nature00897>
- Daou, T. J., Begin-Colin, S., Grenèche, J. M., et al., 2007. Phosphate Adsorption Properties of Magnetite-Based Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 19(18): 4494–4505. <https://doi.org/10.1021/cm071046v>
- Derjaguin, B. V., Landau, L., 1941. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physicochim. URSS*, 14(1): 633–662.
- Diegoli, S., Manciuola, A. L., Begum, S., et al., 2008. Interaction between Manufactured Gold Nanoparticles and Naturally Occurring Organic Macromolecules. *Science of the Total Environment*, 402(1): 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.023>
- Diegoli, S., Mendes, P. M., Baguley, E. R., et al., 2006. pH-dependent Gold Nanoparticle Self-Organization on Functionalized Si/SiO₂ Surfaces. *Journal of Experimental Nanoscience*, 1(3): 333–353. <https://doi.org/10.1080/17458080600778644>
- Dušak, P., Mertelj, A., Kralj, S., et al., 2015. Controlled Heteroaggregation of Two Types of Nanoparticles in an Aqueous Suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 438: 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.09.086>
- Ellis, L. J. A., Valsami-Jones, E., Lead, J. R., et al., 2016. Impact of Surface Coating and Environmental Conditions on the Fate and Transport of Silver Nanoparticles in the Aquatic Environment. *Science of the Total Environment*, 568: 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.199>
- Feng, L., Cao, M., Ma, X., et al., 2012. Superparamagnetic High-Surface-Area Fe_3O_4 Nanoparticles as Adsorbents for Arsenic Removal. *Journal of Hazardous Materials*, 217: 439–446. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.073>
- French, R. A., Jacobson, A. R., Kim, B., et al., 2008. Influence

- of Ionic Strength, pH, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of TiO₂ Nanoparticles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2): A283–A283.
- Fu, Y., Nie, X., Qin, Z., et al., 2017. Effect of Particle Size and Pyrite Oxidation on the Sorption of Gold Nanoparticles on the Surface of Pyrite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6367–6376.
- García-Perez, P., Pagnoux, C., Rossignol, F., et al., 2006. Heterocoagulation between SiO₂ Nanoparticles and Al₂O₃ Submicronparticles; Influence of the Background Electrolyte. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 281(1–3): 58–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.02.018>
- Garner, K. L., Keller, A. A., 2014. Emerging Patterns for Engineered Nanomaterials in the Environment: A Review of Fate and Toxicity Studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(8). <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2503-2>
- Gilbert, B., Huang, F., Zhang, H. Z., et al., 2004. Nanoparticles: Strained and Stiff. *Science*, 305(5684): 651–654. <https://doi.org/10.1126/science.1098454>
- Gogos, A., Thalmann, B., Voegelin, A., et al., 2017. Sulfidation Kinetics of Copper Oxide Nanoparticles. *Environmental Science—Nano*, 4(8): 1733–1741. <https://doi.org/10.1039/c7en00309a>
- He, H. P., Guo, J. G., Xie, X. D., et al., 1999. Experimental Studies on the Selective Adsorption of Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺ Ions on Montmorillonite, Illite and Kaolinite and the Influence of Medium Conditions. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(2): 231–235 (in Chinese with English abstract).
- He, H. P., Guo, J. G., Zhu, J. X., et al., 2001. An Experimental Study of Adsorption Capacity of Montmorillonite, Kaolinite and Illite for Heavy Metals. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 573–578 (in Chinese with English abstract).
- He, Y. T., Wan, J., Tokunaga, T., 2008. Kinetic Stability of Hematite Nanoparticles: The Effect of Particle Sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(2): 321–332. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9255-1>
- Herrington, R. J., Wilkinson, J. J., 1993. Colloidal Gold and Silica in Mesothermal Vein Systems. *Geology*, 21(6): 539–542. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0539:cgasim>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0539:cgasim>2.3.co;2)
- Hochella, M. F., 2002. Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2): 593–605.
- Hochella, M. F., Aruguete, D., Kim, B., et al., 2012. Nature's Nanostructures. Pan Stanford Publishing Pte.Ltd., Singapore.
- Hochella, M. F., Kasama, T., Putnis, A., et al., 2005. Environmentally Important, Poorly Crystalline Fe/Mn Hydrous Oxides; Ferrihydrite and a Possibly New Vernadite-Like Mineral from the Clark Fork River Superfund Complex. *American Mineralogist*, 90(4): 718–724. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1591>
- Hochella, M. F. Jr., Lower, S. K., Maurice, P. A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870): 1631–1635. <https://doi.org/10.1126/science.1141134>
- Hoek, E. M. V., Agarwal, G. K., 2006. Extended DLVO Interactions between Spherical Particles and Rough Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1): 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.12.031>
- Horev-Azaria, L., Baldi, G., Beno, D., et al., 2013. Predictive Toxicology of Cobalt Ferrite Nanoparticles; Comparative In-Vitro Study of Different Cellular Models Using Methods of Knowledge Discovery from Data. *Particle and Fibre Toxicology*, 10: 32. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-10-32>
- Hotze, E. M., Phenrat, T., Lowry, G. V., 2010. Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environmental Quality*, 39(6): 1909–1924. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0462>
- Hou, W. C., Jafvert, C. T., 2009. Photochemical Transformation of Aqueous C-60 Clusters in Sunlight. *Environmental Science & Technology*, 43(2): 362–367. <https://doi.org/10.1021/es802465z>
- Huynh, K. A., Chen, K. L., 2011. Aggregation Kinetics of Citrate and Polyvinylpyrrolidone Coated Silver Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions. *Environmental Science & Technology*, 45(13): 5564–5571.
- Huynh, K. A., McCaffery, J. M., Chen, K. L., 2012. Heteroaggregation of Multiwalled Carbon Nanotubes and Hematite Nanoparticles: Rates and Mechanisms. *Environmental Science & Technology*, 46(11): 5912–5920. <https://doi.org/10.1021/es2047206>
- Jiang, C. J., Aiken, G. R., Hsu-Kim, H., 2015. Effects of Natural Organic Matter Properties on the Dissolution Kinetics of Zinc Oxide Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 49(19): 11476–11484. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02406>
- Jiang, J. K., Oberdorster, G., Biswas, P., 2009. Characterization of Size, Surface Charge, and Agglomeration State of Nanoparticle Dispersions for Toxicological Studies. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1): 77–89. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9446-4>

- Ju, Y. W., Sun, Y., Wan, Q., et al., 2016. Nanogeology: A Revolutionary Challenge in Geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35 (1): 1 – 20, 22 – 23 (in Chinese with English abstract).
- Kaegi, R., Voegelin, A., Ort, C., et al., 2013. Fate and Transformation of Silver Nanoparticles in Urban Wastewater Systems. *Water Research*, 47(12): 3866 – 3877. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.060>
- Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., et al., 2011. Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 45 (9): 3902 – 3908. <https://doi.org/10.1021/es1041892>
- Keller, A. A., Wang, H. T., Zhou, D. X., et al., 2010. Stability and Aggregation of Metal Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrices. *Environmental Science & Technology*, 44 (6): 1962 – 1967. <https://doi.org/10.1021/es902987d>
- Kim, A. Y., Berg, J. C., 2002. Effect of Polymeric Adlayers on Heteroaggregation Kinetics. *Langmuir*, 18 (9): 3418 – 3422. <https://doi.org/10.1021/la015690e>
- Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., et al., 2009. Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants. *Environmental Science & Technology*, 43 (17): 6757 – 6763. <https://doi.org/10.1021/es901102n>
- Lebrette, S., Pagnoux, C., Abélard, P., 2004. Stability of Aqueous TiO₂ Suspensions: Influence of Ethanol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280(2): 400.
- Lee, B. T., Ranville, J. F., 2012. The Effect of Hardness on the Stability of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles and Their Uptake by *Daphnia magna*. *Journal of Hazardous Materials*, 213: 434 – 439. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.025>
- Levard, C., Reinsch, B. C., Michel, F. M., et al., 2011. Sulfidation Processes of PVP-Coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution: Impact on Dissolution Rate. *Environmental Science & Technology*, 45 (12): 5260 – 5266. <https://doi.org/10.1021/es2007758>
- Li, Q. L., Xie, B., Hwang, Y. S., et al., 2009. Kinetics of C-60 Fullerene Dispersion in Water Enhanced by Natural Organic Matter and Sunlight. *Environmental Science & Technology*, 43 (10): 3574 – 3579. <https://doi.org/10.1021/es803603x>
- Li, X., Lenhart, J. J., Walker, H. W., 2010. Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 26 (22): 16690 – 16698. <https://doi.org/10.1021/la101768n>
- Li, X., Lenhart, J. J., Walker, H. W., 2012a. Aggregation Kinetics and Dissolution of Coated Silver Nanoparticles. *Langmuir*, 28 (2): 1095 – 1104. <https://doi.org/10.1021/la202328n>
- Li, Y., Zhang, W., Li, K., et al., 2012b. Oxidative Dissolution of Polymer-Coated CdSe/ZnS Quantum Dots under UV Irradiation: Mechanisms and Kinetics. *Environmental Pollution*, 164: 259 – 266. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.047>
- Li, Y., Niu, J. F., Zhang, W., et al., 2014. Influence of Aqueous Media on the ROS-Mediated Toxicity of ZnO Nanoparticles toward Green Fluorescent Protein-Expressing *Escherichia coli* under UV-365 Irradiation. *Langmuir*, 30(10): 2852 – 2862. <https://doi.org/10.1021/la5000028>
- Li, Y., Zhang, W., Niu, J. F., et al., 2013. Surface-Coating-Dependent Dissolution, Aggregation, and Reactive Oxygen Species (ROS) Generation of Silver Nanoparticles under Different Irradiation Conditions. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10293 – 10301. <https://doi.org/10.1021/es400945v>
- Lin, H. F., Liao, S. C., Hung, S. W., 2005. The DC Thermal Plasma Synthesis of ZnO Nanoparticles for Visible-Light Photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 174 (1): 82 – 87. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.02.015>
- Liu, J., Aruguete, D. M., Jinschek, J. R., et al., 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., et al., 2009. Influence of Size and Aggregation on the Reactivity of an Environmentally and Industrially Relevant Nanomaterial (PbS). *Environmental Science & Technology*, 43(21): 8178 – 8183.
- Liu, J., Pennell, K. G., Hurt, R. H., 2011. Kinetics and Mechanisms of Nanosilver Oxysulfidation. *Environmental Science & Technology*, 45(17): 7345 – 7353. <https://doi.org/10.1021/es201539s>
- Liu, J. F., Legros, S., Ma, G. B., et al., 2012. Influence of Surface Functionalization and Particle Size on the Aggregation Kinetics of Engineered Nanoparticles. *Chemosphere*, 87 (8): 918 – 924. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.045>
- Liu, J. F., Legros, S., von der Kammer, F., et al., 2013. Natural Organic Matter Concentration and Hydrochemistry Influence Aggregation Kinetics of Functionalized Engineered Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 47

- (9):4113–4120.<https://doi.org/10.1021/es302447g>
- Liu, J. J., Dai, C., Hu, Y. D., 2018. Aqueous Aggregation Behavior of Citric Acid Coated Magnetite Nanoparticles; Effects of pH, Cations, Anions, and Humic Acid. *Environmental Research*, 161: 49–60. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.045>
- Lohse, S. E., Abadeer, N. S., Zoloty, M., et al., 2017. Nanomaterial Probes in the Environment; Gold Nanoparticle Soil Retention and Environmental Stability as a Function of Surface Chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12): 11451–11458. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02622>
- Louie, S. M., Gorham, J. M., Tan, J. J., et al., 2017. Ultraviolet Photo-Oxidation of Polyvinylpyrrolidone (PVP) Coatings on Gold Nanoparticles. *Environmental Science—Nano*, 4(9): 1866–1875. <https://doi.org/10.1039/c7en00411g>
- Lowry, G. V., Espinasse, B. P., Badireddy, A. R., et al., 2012a. Long-Term Transformation and Fate of Manufactured Ag Nanoparticles in a Simulated Large Scale Freshwater Emergent Wetland. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 7027–7036. <https://doi.org/10.1021/es204608d>
- Lowry, G. V., Gregory, K. B., Apte, S. C., et al., 2012b. Transformations of Nanomaterials in the Environment. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 6893–6899. <https://doi.org/10.1021/es300839e>
- Luo, W. H., Hu, W. Y., Xiao, S. F., 2008. Size Effect on the Thermodynamic Properties of Silver Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(7): 2359–2369. <https://doi.org/10.1021/jp0770155>
- Lü, J. T., Zhang, S. Z., Luo, L., et al., 2012. Dissolution and Microstructural Transformation of ZnO Nanoparticles under the Influence of Phosphate. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 7215–7221. <https://doi.org/10.1021/es301027a>
- Lyon, D. Y., Fortner, J. D., Sayes, C. M., et al., 2005. Bacterial Cell Association and Antimicrobial Activity of a C-60 Water Suspension. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(11): 2757–2762. <https://doi.org/10.1897/04-649r.1>
- Ma, R., Levard, C., Michel, F. M., et al., 2013. Sulfidation Mechanism for Zinc Oxide Nanoparticles and the Effect of Sulfidation on Their Solubility. *Environmental Science & Technology*, 47(6): 2527–2534. <https://doi.org/10.1021/es3035347>
- Ma, S., Lin, D. H., 2013. The Biophysicochemical Interactions at the Interfaces between Nanoparticles and Aquatic Organisms: Adsorption and Internalization. *Environmental Science—Processes & Impacts*, 15(1): 145–160. <https://doi.org/10.1039/c2em30637a>
- Ma, S., Zhou, K. J., Yang, K., et al., 2015. Heteroagglomeration of Oxide Nanoparticles with Algal Cells; Effects of Particle Type, Ionic Strength and pH. *Environmental Science & Technology*, 49(2): 932–939. <https://doi.org/10.1021/es504730k>
- Miao, A. J., Zhang, X. Y., Luo, Z. P., et al., 2010. Zinc Oxide Engineered Nanoparticles; Dissolution and Toxicity to Marine Phytoplankton. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(12): 2814–2822. <https://doi.org/10.1002/etc.340>
- Mikhlin, Y., Romanchenko, A., Likhatski, M., et al., 2011. Understanding the Initial Stages of Precious Metals Precipitation; Nanoscale Metallic and Sulfidic Species of Gold and Silver on Pyrite Surfaces. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.005>
- Misawa, M., Takahashi, J., 2011. Generation of Reactive Oxygen Species Induced by Gold Nanoparticles under X-Ray and UV Irradiations. *Nanomedicine—Nanotechnology Biology and Medicine*, 7(5): 604–614. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.01.014>
- Misra, S. K., Dybowska, A., Berhanu, D., et al., 2012a. Isotopically Modified Nanoparticles for Enhanced Detection in Bioaccumulation Studies. *Environmental Science & Technology*, 46(2): 1216–1222. <https://doi.org/10.1021/es2039757>
- Misra, S. K., Dybowska, A., Berhanu, D., et al., 2012b. The Complexity of Nanoparticle Dissolution and Its Importance in Nanotoxicological Studies. *Science of the Total Environment*, 438: 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.066>
- Misra, S. K., Nuseibeh, S., Dybowska, A., et al., 2014. Comparative Study Using Spheres, Rods and Spindle-Shaped Nanoplatelets on Dispersion Stability, Dissolution and Toxicity of CuO Nanomaterials. *Nanotoxicology*, 8(4): 422–432. <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.796017>
- Mulvihill, M. J., Habas, S. E., Jen-La Plante, H., et al., 2010. Influence of Size, Shape, and Surface Coating on the Stability of Aqueous Suspensions of CdSe Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 22(18): 5251–5257. <https://doi.org/10.1021/cm101262s>
- Muntean, J. L., Cline, J. S., Simon, A. C., et al., 2011. Magmatic-Hydrothermal Origin of Nevada's Carlin-Type Gold Deposits. *Nature Geoscience*, 4(2): 122–127.
- Navrotsky, A., Mazeina, L., Majzlan, J., 2008. Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. *Science*, 319(5870): 1635–1638. <https://doi.org/10.1126/science.1154444>

- 10.1126/science.1148614
- Novikov, A. P., Kalmykov, S. N., Utsunomiya, S., et al., 2006. Colloid Transport of Plutonium in the Far-Field of the Mayak Production Association, Russia. *Science*, 314(5799): 638—641. <https://doi.org/10.1126/science.1131307>
- Odzak, N., Kistler, D., Behra, R., et al., 2014. Dissolution of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Aqueous Media. *Environmental Pollution*, 191: 132—138. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.010>
- Oo, M.K.K., Yang, Y.M., Hu, Y., et al., 2012. Gold Nanoparticle-Enhanced and Size-Dependent Generation of Reactive Oxygen Species from Protoporphyrin IX. *ACS Nano*, 6(3): 1939—1947. <https://doi.org/10.1021/nn300327c>
- Peng, C., Shen, C.S., Zheng, S.Y., et al., 2017. Transformation of CuO Nanoparticles in the Aquatic Environment: Influence of pH, Electrolytes and Natural Organic Matter. *Nanomaterials*, 7(10). <https://doi.org/10.3390/nano7100326>
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., et al., 2007. Aggregation and Sedimentation of Aqueous Nanoscale Zero Valent Iron Dispersions. *Environmental Science & Technology*, 41(1): 284—290. <https://doi.org/10.1021/es061349a>
- Phenrat, T., Saleh, N., Sirk, K., et al., 2008. Stabilization of Aqueous Nanoscale Zero Valent Iron Dispersions by Anionic Polyelectrolytes: Adsorbed Anionic Polyelectrolyte Layer Properties and Their Effect on Aggregation and Sedimentation. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5): 795—814. <https://doi.org/10.1007/s11051-007-9315-6>
- Putnis, C.V., Ruiz-Agudo, E., 2013. The Mineral-Water Interface: Where Minerals React with the Environment. *Elements*, 9(3): 177—182. <https://doi.org/10.2113/gselements.9.3.177>
- Quik, J.T.K., Stuart, M.C., Wouterse, M., et al., 2012. Natural Colloids are the Dominant Factor in the Sedimentation of Nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(5): 1019—1022. <https://doi.org/10.1002/etc.1783>
- Quik, J.T.K., Vonk, J.A., Hansen, S.F., et al., 2011. How to Assess Exposure of Aquatic Organisms to Manufactured Nanoparticles? *Environment International*, 37(6): 1068—1077. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.01.015>
- Rathnayake, S., Unrine, J.M., Judy, J., et al., 2014. Multitechnique Investigation of the pH Dependence of Phosphate Induced Transformations of ZnO Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*, 48(9): 4757—4764. <https://doi.org/10.1021/es404544w>
- Rebodos, R.L., Vikesland, P.J., 2010. Effects of Oxidation on the Magnetization of Nanoparticulate Magnetite. *Langmuir*, 26(22): 16745—16753. <https://doi.org/10.1021/la102461z>
- Reich, M., Hough, R.M., Deditius, A., et al., 2011. Nanogeoscience in Ore Systems Research: Principles, Methods, and Applications Introduction and Preface to the Special Issue Preface. *Ore Geology Reviews*, 42(1): 1—5. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.007>
- Reich, M., Kesler, S.E., Utsunomiya, S., et al., 2005. Solubility of Gold in Arsenian Pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(11): 2781—2796.
- Reinsch, B.C., Levard, C., Li, Z., et al., 2012. Sulfidation of Silver Nanoparticles Decreases Escherichia Coli Growth Inhibition. *Environmental Science & Technology*, 46(13): 6992—7000. <https://doi.org/10.1021/es203732x>
- Rhiem, S., Riding, M.J., Baumgartner, W., et al., 2015. Interactions of Multiwalled Carbon Nanotubes with Algal Cells: Quantification of Association, Visualization of Uptake, and Measurement of Alterations in the Composition of Cells. *Environmental Pollution*, 196: 431—439. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.11.011>
- Romanchenko, A., Mikhlin, Y.L., Makhova, L., 2007. Investigation of Gold Nanoparticles Immobilized on the Surface of Pyrite by Scanning Probe Microscopy, Scanning Tunneling Spectroscopy, and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Glass Physics and Chemistry*, 33(4): 417—421.
- Saunders, J.A., 1990. Colloidal Transport of Gold and Silica in Epithermal Precious-Metal Systems—Evidence from the Sleeper Deposit, Nevada. *Geology*, 18(8): 757—760. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1990\)018<0757:ctogas>2.3.co;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1990)018<0757:ctogas>2.3.co;2)
- Saunders, J.A., Burke, M., 2017. Formation and Aggregation of Gold (Electrum) Nanoparticles in Epithermal Ores. *Minerals*, 7(9): 163. <https://doi.org/10.3390/min7090163>
- Siy, J.T., Bartl, M.H., 2010. Insights into Reversible Dissolution of Colloidal CdSe Nanocrystal Quantum Dots. *Chemistry of Materials*, 22(21): 5973—5982. <https://doi.org/10.1021/cm102156v>
- Stankus, D.P., Lohse, S.E., Hutchison, J.E., et al., 2011. Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environmental Science & Technology*, 45(8): 3238—3244. <https://doi.org/10.1021/es102603p>
- Stipp, S.L.S., Hansen, M., Kristensen, R., et al., 2002. Behaviour of Fe-Oxides Relevant to Contaminant Uptake in the Environment. *Chemical Geology*, 190(1—4): 321—337. [https://doi.org/10.1016/s0009-2541\(02\)00123-7](https://doi.org/10.1016/s0009-2541(02)00123-7)
- Stumm, W., 1992. Chemistry of The Solid-Water Interface. Wiley-Interscience, New York.

- Stumm, W., 1996. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Wiley, New York.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1981. Aquatic Chemistry: An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley & Sons, New York.
- Verma, A., Stellacci, F., 2010. Effect of Surface Properties on Nanoparticle—Cell Interactions. *Small*, 6 (1): 12—21. <https://doi.org/10.1002/sml.200901158>
- Verwey, E.J.W., Owerbeek, J.T.G., 1948. The Theory of the Stability of Liophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layer. Elsevier, Amsterdam.
- Wagner, S., Gondikas, A., Neubauer, E., et al., 2014. Spot the Difference: Engineered and Natural Nanoparticles in the Environment—Release, Behavior, and Fate. *Angewandte Chemie—International Edition*, 53 (46): 12398—12419. <https://doi.org/10.1002/anie.201405050>
- Wan, Q., Qin, Z. H., Ju, Y. W., et al., 2016. Nanogeochemistry: Origin, Recent Advances and Future Directions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 21—27 (in Chinese with English abstract).
- Wang, H. T., Adeleye, A. S., Huang, Y. X., et al., 2015a. Heteroaggregation of Nanoparticles with Biocolloids and Geocolloids. *Advances in Colloid and Interface Science*, 226: 24—36. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.002>
- Wang, P., Du, M., Zhu, H., et al., 2015b. Structure Regulation of Silica Nanotubes and Their Adsorption Behaviors for Heavy Metal Ions; pH Effect, Kinetics, Isotherms and Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 286: 533—544. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.034>
- Wang, Y. F., 2014. Nanogeochemistry: Nanostructures, Emergent Properties and Their Control on Geochemical Reactions and Mass Transfers. *Chemical Geology*, 378: 1—23. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.04.007>
- Wang, Z. Y., Li, J., Zhao, J., et al., 2011. Toxicity and Internalization of CuO Nanoparticles to Prokaryotic Alga *Microcystis Aeruginosa* as Affected by Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology*, 45 (14): 6032—6040. <https://doi.org/10.1021/es2010573>
- Wieder, M. E., Hone, D. C., Cook, M. J., et al., 2006. Intracellular Photodynamic Therapy with Photosensitizer—Nanoparticle Conjugates: Cancer Therapy Using a ‘Trojan Horse’. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 5 (8): 727—734. <https://doi.org/10.1039/b602830f>
- Yang, K., Lin, D., Xing, B., 2009. Interactions of Humic Acid with Nanosized Inorganic Oxides. *Langmuir*, 25 (6): 3571—3576. <https://doi.org/10.1021/la803701b>
- Zhang, B. R., Fu, J. M., 2005. Advances in Geochemistry. Chemical Industry Press, Beijing, 322—325 (in Chinese).
- Zhang, H., Chen, B., Ren, Y., et al., 2010a. Response of Nanoparticle Structure to Different Types of Surface Environments: Wide-Angle X-Ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations. *Physical Review B*, 81 (12). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.125444>
- Zhang, H. Z., Chen, B., Banfield, J. F., 2010b. Particle Size and pH Effects on Nanoparticle Dissolution. *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (35): 14876—14884. <https://doi.org/10.1021/jp1060842>
- Zhang, W. C., Xiao, B. D., Fang, T., 2018. Chemical Transformation of Silver Nanoparticles in Aquatic Environments: Mechanism, Morphology and Toxicity. *Chemosphere*, 191: 324—334. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.016>
- Zhou, D. X., Abdel-Fattah, A. I., Keller, A. A., 2012. Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments. *Environmental Science & Technology*, 46 (14): 7520—7526. <https://doi.org/10.1021/es3004427>

附中文参考文献

- 陈天虎, 陈骏, 季峻峰, 等, 2005. 洛川黄土纳米尺度观察: 纳米棒状方解石. *地质论评*, 51(6): 713—718, 741—742.
- 成东, 廖鹏, 袁松虎, 2016. FeS 胶体对三价铁吸附态 As(V) 的解吸作用. *地球科学*, 41(2): 325—330.
- 何宏平, 郭龙皋, 谢先德, 等, 1999. 蒙脱石等粘土矿物对重金属离子吸附选择性的实验研究. *矿物学报*, 19(2): 231—235.
- 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等, 2001. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 573—578.
- 据宜文, 孙岩, 万泉, 等, 2016. 纳米地质学: 地质领域革命性挑战. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 1—20, 22—23.
- 万泉, 覃宗华, 据宜文, 等, 2016. 纳米地球化学剖析: 起源、研究进展和发展方向. *矿物岩石地球化学通报*, 35(1): 21—27.
- 张本仁, 傅家谟, 2005. *地球化学进展*. 北京: 化学工业出版社, 322—325.