

环境矿物学研究进展(2011~2020年)

鲁安怀, 王长秋, 李艳

北京大学 地球与空间科学学院, 矿物环境功能北京市重点实验室, 北京 100871

摘要: 环境矿物学聚焦矿物所禀赋的环境属性, 研究矿物在记录环境、影响环境、评价环境、治理环境以及参与生物作用等方面的功能及其中蕴涵的理论方法。环境矿物学研究一方面为治理全球环境污染和生态破坏提供重要理论指导和技术支撑, 同时也有助于深刻理解地球物质演化、生命起源进化及全球环境演变的宏观过程等重大理论问题。2011~2020这十年间, 我国学者在矿物日光催化及其与微生物协同作用、纳米矿物及其改性产物的环境功能、生物矿化作用等研究领域获得了新认识, 提出了自然界矿物光电子能量、光电微生物等新观点, 发现了半导体矿物与微生物胞外电子传递的新机制。本文从地表多圈层交互作用产物“矿物膜”的环境属性、矿物与微生物交互作用的环境效应、纳米矿物及其环境功能、生物矿化作用及其环境效应以及人体病理性矿化作用等方面, 综述了近十年我国环境矿物学研究的进展, 并展望了环境矿物学的发展方向。

关键词: 环境矿物学; 矿物环境属性; 纳米矿物; 矿物与微生物; 生物矿化作用

中图分类号: P57 文章编号: 1007-2802(2020)05-0881-18 doi: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.075

Research Progress of Environmental Mineralogy (2011–2020)

LU An-huai, WANG Chang-qiu, LI Yan

*Beijing Key Laboratory of Mineral Environmental Function, School of Earth and Space Sciences, Peking University,
Beijing 100871, China*

Abstract: Environmental mineralogy focuses on the environmental properties of minerals and studies the functions of minerals in recording environment changes, impacting on environment damage, evaluating environment quality, governing environment pollution and participating in biological interaction, as well as the theoretical methods contained therein. On the one hand, the study of environmental mineralogy provides important theoretical guidance and technical support for the treatment of global environmental pollution and ecological damage. On the other hand, it also helps to understand the major theoretical issues, such as the evolution of terrestrial materials, the origin and evolution of life and the macro process of global environmental evolution. During the decade of 2011–2020, Chinese scholars have acquired new understanding in the research fields of mineral photocatalysis and its synergism with microorganisms, environmental function of nano-minerals and their modified products, and biomineralization. They have put forward new viewpoints of photoelectric energy of natural minerals, photoelectric microorganism, and found new mechanisms of extracellular electron transfer between semiconductor minerals and microorganisms. In this paper, the research progress of environmental mineralogy in China in the recent decade has been reviewed from the aspects of environmental properties of “mineral membrane” produced by the interaction of multiple spheres on the Earth surface, environmental effects of interactions between minerals and microorganisms, nano-minerals and their environmental functions, biomineralization and its environmental effects, and pathological mineralization, and development directions of environmental mineralogy have been prospected.

Key words: environmental mineralogy; environmental properties of minerals; nanominerals; minerals and microorganisms; biomineralization

0 引言

地球科学肩负资源和环境两大根本任务。上世纪90年代在传统的资源矿物学研究基础上,国际上新型交叉学科环境矿物学应运而生。我国学者率先提出了矿物学环境属性研究方向(鲁安怀, 2000),认为环境矿物学是研究天然矿物与地球各圈层之间交互作用并反映自然演变、防治生态破坏、评价环境质量、净化环境污染以及参与生物作用的科学,创立了矿物学环境属性研究体系(鲁安怀等, 2015),使矿物学研究从岩石圈资源属性拓展到岩石圈与水圈、大气圈和生物圈交互作用过程的环境属性研究,丰富了现代矿物学研究内涵,整体提升了现代矿物学理论与应用研究水平。古老的地质学基础学科矿物学获得了巨大的发展机遇,现代矿物学在现代地球科学中仍占据重要基础学科地位。

环境矿物学迄今不过二十多年的发展历史,相较于有几百年历史的传统矿物学,显然很年轻。然而,惟其年轻,才更彰显其蓬勃发展的活力。我国环境矿物学主要研究地表多圈层交互作用过程中,无机矿物发生、发展与变化过程所禀赋的生态与环境效应,特别是在无机界矿物天然自净化功能、矿物与微生物交互作用环境效应等理论研究与实际应用领域,开展了大量研究工作,取得了显著进展,甚至在某些方向领跑于国际环境矿物学发展。

本文重点回顾自2011年以来我国环境矿物学研究现状,主要从地表多圈层交互作用产物“矿物膜”的环境属性、矿物与微生物交互作用的环境效应、纳米矿物及其环境功能、生物矿化作用及其环境效应以及人体病理性矿化作用等方面,综述我国学者这十年间环境矿物学研究取得的重要进展。

1 地表多圈层交互作用产物“矿物膜”的环境属性

日-地系统中,暴露于太阳光下的地球表面广泛分布的天然矿物,长期受太阳光照射的响应机制一直未被重视与理解。我国学者近年来发现太阳光辐射下地表“矿物膜”产生光电效应现象,取得矿物光电子能量研究的重大进展。在已知太阳光子和元素价电子两种基本能量形式基础上,提出矿物光电子是地表第三种能量形式的学说(鲁安怀等, 2014a; Lu et al., 2019a)。

1.1 地表“矿物膜”的特征与环境功能

最新研究发现,我国西北戈壁和沙漠、西南喀

斯特、南方红壤等光照充足的典型景观地区,甚至植被发育地区的山崖峭壁上,暴露在阳光下的岩石表面普遍被一层厚度较薄、颜色灰黑、构造多孔的“矿物膜”所覆盖。戈壁地区的“矿物膜”,以前称为岩石漆,呈亮黑色,质地相对致密,厚数十到数百微米不等,包裹于砾石表面,与下伏基岩具有截然的分界面。红壤“矿物膜”呈红色至深褐色,厚数微米到数十微米,包裹于石英、长石颗粒及黏土矿物集合体表面,与基质矿物具有明显的分界线。喀斯特“矿物膜”呈灰黑色,覆盖于灰岩基岩表面,质地疏松多孔,灰岩表面凹陷处较厚,约为几十到上百微米。全球陆地广泛分布的多种“矿物膜”位于地壳最顶层,是地球上分布最广的自然界“太阳能薄膜”,从功能上相当于继地核、地幔和地壳之后的地球第四大圈层,构成了地球“新圈层”(鲁安怀等, 2019)。岩石漆作为地表最常见的“矿物膜”多发育于干旱、半干旱地区的砾石表面,富含水钠锰矿、赤铁矿、针铁矿、锐钛矿、金红石等半导体矿物,并富集Mn元素,富集程度可达地壳平均含量的50~150倍。Mn在岩石漆剖面呈劈裂式分布,具显微层理结构(许晓明等, 2017a; Xu et al., 2018, 2019)。发育在喀斯特灰岩表面的“矿物膜”也含有以水钠锰矿为代表的锰氧化物。由于雨水冲刷,灰岩表面的“矿物膜”结构疏松多孔,膜内富含有机质组分(许晓明等, 2017b)。土壤铁锰胶膜广泛发育在华中、华南等亚热带地区,富含以水钠锰矿、水羟锰矿、锰钡矿、赤铁矿、针铁矿为代表的多种铁锰氧化物矿物,具有一定的分层性,呈现外层富Mn内层富Fe的空间分布特征(Li et al., 2017b; Xu et al., 2018)。地表“矿物膜”的野外产出与日光照射之间存在密切联系,地表半导体矿物参与的光氧化过程在“矿物膜”的生长发育中至关重要(Xu et al., 2019)。

新近的研究显示,各种铁锰质的“矿物膜”均具有良好的日光响应能力,光电转换性能稳定、灵敏且长效,是天然的光电转化系统(Lu et al., 2019a)。其中的水钠锰矿富集光催化性能强的Ce元素,可增强“矿物膜”转化太阳能效率(鲁安怀等, 2019)。显然,“矿物膜”的光电效应,在矿物组合、矿物种和元素三个层次上,共同表现出与太阳光具有十分密切的作用关系,从内在特征上符合地表“矿物膜”是“太阳晒出来的”的外在认知,且具有潜在的产氧固碳作用(鲁安怀等, 2020)。除地表“矿物膜”外,丹霞地貌的红层中也发现了类“矿物膜”结构,红层中富含以赤铁矿、锐钛矿为代表性的半导体矿物颗

粒,表明地质历史时期“矿物膜”可能也具有重要的环境意义(Xiao et al., 2018; 肖育雄等, 2019)。地表广泛分布的半导体“矿物膜”产生的太阳光响应和光电流可能在地球圈层交互作用包括表生地球化学过程中发挥着重要作用。

1.2 矿物能带结构与光电转化效应研究方法

由于天然矿物样品成分与结构复杂,传统方法如紫外漫反射吸收谱难以得到与之禁带宽度相对应的吸收陡边。经过理论论证与实验验证,近年来有研究者针对天然矿物建立了紫外可见漫反射谱-同步辐射吸收和发射谱联用-第一性原理能带计算-液相光电化学性能测试-原位微区光电性能测试的系统研究方法。利用同步辐射 O 原子 K 边吸收谱和发射谱联用的方法,建立了天然金属氧化物矿物禁带宽度测定技术,并已用于测量天然铁锰氧化物矿物的禁带宽度(丁聪等, 2016; Lu et al., 2019a);基于密度泛函理论,通过对晶体结构与晶格缺陷的构建与调控,从理论上分析晶体化学因素对电荷密度分布、导带与价态轨道组成、禁带宽度等半导体性质的影响(丁聪等, 2015; Li et al., 2018c, 2019d, 2019e);在岩石薄片上利用电子束蒸发镀膜技术蒸镀电极到薄片表面,配合电流放大器、显微镜与位移机械控制载物平台构建原位显微光电流测试装置,可有效进行微观和介观尺度下矿物界面反应机制、电子与能量转移过程、光电转换效率测量等定性与定量研究(Lu et al., 2019a)。

基于微生物燃料电池(microbial fuel cell, MFC)和半导体光催化理论,新构建开发低廉高效治理污染的光燃料电池(light fuel cell, LFC)体系,能够同时实现两种污染物在微生物阳极的氧化和半导体矿物阴极的还原(Lu and Li, 2012; Ren et al., 2018b)。利用天然半导体矿物金红石构建“金红石光催化-微生物”双室体系,揭示了光电子强化微生物还原作用(丁竑瑞等, 2011a);利用天然铁氧化物、铁硫化物搭建“半导体矿物-微生物”实验体系,证明光催化增强微生物胞外电子转移能力(丁竑瑞等, 2011b);利用天然黄铁矿开展“黄铁矿-产电微生物”体系研究,明确二者之间具有良好的电子转移活性(丁竑瑞等, 2012)。

1.3 矿物光催化作用与光电子能量

研究发现,地表阳光直接照射到的土壤与岩石表层区域广泛分布着金属半导体矿物。这些半导体矿物的化学成分、晶体结构、晶格缺陷等矿物学特征影响其半导体性质与日光催化能力,使其在地质时期与现代行星表面发挥多种环境效应。研究

者对金红石、闪锌矿、锌铁尖晶石、赤铁矿、针铁矿及锰氧化物矿物开展了系统的半导体特性研究,结果表明天然闪锌矿与金红石中非本征金属原子的 3d 轨道可参与价带形成或构成禁带中分立的缺陷能级,由此可显著增强其可见光吸收和催化活性(Li et al., 2018c);锌铁尖晶石中的反位缺陷会诱发结构中产生氧空位,降低导带底能级位置并在禁带中产生杂质能级,综合导致其光吸收范围和光催化氧化能力显著增强(Li et al., 2019e);铁、钛氧化物半导体矿物的光催化氧化效应可促进地表 Mn^{2+} 的氧化与水钠锰矿的形成,氧化速率与地表矿物膜中实际聚锰速率吻合(Xu et al., 2019);水钠锰矿中的 Mn 空位缺陷、重金属配位结构等精细结构特征均能不同程度地影响导、价带构成,同时引入杂质能级,影响日光照射下地表水钠锰矿的环境稳定性(Li et al., 2019d)。基于翔实的实验室研究,我国学者提出天然矿物的光电子能量是自然界中继太阳光子能量和元素价电子能量之后的第三种重要能量形式的学说,可在重大的地质历史事件(如生命起源、大氧化事件等)中发挥重要作用(鲁安怀等, 2014; Lu et al., 2013, 2019a)。

1.4 矿物光电子促进非光合微生物生长代谢

半导体矿物能够通过光催化作用将太阳光能转化成化学能,产生的光电子能够促进和支持非光合微生物的生长代谢。十余年来,研究者开展了半导体矿物金红石、赤铁矿、针铁矿、锰钾矿、闪锌矿、黄铁矿、磁黄铁矿和水钠锰矿等与氧化亚铁硫杆菌、粪产碱杆菌、异化金属还原菌、铜绿假单胞菌等的协同电子转移作用研究(王鑫等, 2011; 丁竑瑞等, 2011a, 2012; Wang et al., 2017; 任桂平等, 2017a, 2017c; 鲁安怀等, 2018)。结果表明,电极表面微生物菌体及代谢产物,能够影响半导体矿物的光子-电子的转化效率(Zeng et al., 2012)。半导体二氧化钛纳米颗粒可促进地杆菌细胞到电极的胞外电子转移,显著改善细菌的胞外电子转移能力,并通过刺激 *pilA* 的表达特异性诱导导电纳米线的形成(Zhou et al., 2018)。

地表“矿物膜”中的半导体矿物与微生物作用关系得到重点关注。研究者对西北戈壁岩石漆、西南喀斯特地貌、南方红壤三种生境“矿物膜”中半导体矿物与微生物作用进行了系统研究(Ren et al., 2018c, 2019; Lu et al., 2019a)。在微生物群落层次,明确了天然赤铁矿间接促进红壤微生物群落胞外电子传递作用,太阳光照可显著促进化能自养型微生物:嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus*

ferrooxidans)和化能异养型微生物:粪产碱杆菌(*Alcaligenes faecalis*, *A. faecalis*)的生长,使红壤中微生物的群落构成发生显著改变,多样性降低(曾翠平等, 2011; Lu et al., 2012a);证实了岩石漆“矿物膜”与本源微生物群落间的直接电子传递进程;构建了模拟半导体矿物光电子红壤群落演化系统,揭示了自然界“日光-半导体矿物-微生物”系统的电子传递过程(Ren et al., 2016; 任桂平等, 2020)。在细胞层次,构建“日光-半导体矿物-微生物”体系开展赤铁矿、水钠锰矿与铜绿假单胞菌(*P. aeruginosa*)PAO1电子传递研究,明确了光照下铁锰氧化物协同促进PAO1胞外电子传递的微观机制(Ren et al., 2017b, 2018a)。进一步研究显示,一定外源电子能量可增强*A. faecalis*反硝化能力,且电子能量与反硝化能力相关(余萍等, 2013)。这说明一些非光合微生物虽然不能直接利用光能合成有机物质,却可以利用半导体矿物光催化产生的光电子作为生长代谢的能量来源。基于系统深入的研究,我国学者首次证实日光下半导体矿物光电子可被非光合微生物生长代谢所利用,提出微生物光电能营养能量代谢新途径(Lu et al., 2012b; 鲁安怀等, 2013)。

2 矿物与微生物交互作用的环境效应

在日光照射的地表半导体矿物-微生物体系中,微生物与矿物之间的协同作用可强化微生物和矿物各自拥有的某些环境功能。矿物-微生物界面电子转移过程不仅能够驱动矿物发生溶解、沉淀、转化等多种反应,而且对微生物的生长、代谢和互营协作都有重要作用,深刻影响着微生物、矿物及其与环境的共同演化,并在推动铁、碳、氮、硫等元素的地球化学循环,以及生物成矿、环境治理、新能源开发等方面都具有十分重要的意义(刘娟等, 2018)。

2.1 微生物与铁氧化物界面电子传递机制

研究表明,异化铁还原菌 *Geobacter metallireducens*、*Shewanella oneidensis* 等可将铁氧化物矿物中的Fe(III)作为终端电子受体进行胞外呼吸(Shi et al., 2016; 邱轩和石良, 2017)。*Hodopseudomonas palustris* TIE-1、*Sideroxydans lithotrophicus* ES-1等金属氧化菌能以多种形态的亚铁离子作为电子的能量来源,还原氧气、二氧化碳和硝酸盐,促进自身的生长代谢,同时诱导生物成矿过程(Liu et al., 2012, 2013c)。

在无氧/微氧环境中,微生物异化铁还原、含铁

矿物还原溶解等反应会释放亚铁离子,与高活性的磁铁矿、水铁矿等铁氧化物矿物反应。在地表环境氧化-还原状态发生波动时,磁铁矿可以作为天然蓄电池存储或者释放电子,调节环境的氧化-还原电势(任桂平等, 2017a)。新近研究揭示了磁铁矿-亚铁离子界面电子双向流动的动态变化过程以及磁铁矿表面被腐殖酸覆盖以后,其介导微生物种间电子传递机制发生显著变化的内在原因,明晰了磁铁矿作为天然蓄电池对环境氧化-还原电势的调控机制。磁铁矿主要依靠晶格中相邻Fe(II)-Fe(III)原子之间的电子跳跃传递电子,以促进不同微生物之间的电子传递;而磁铁矿表面的腐殖酸覆着层会抑制电子从微生物注入矿物晶格中,因此电子主要经由磁铁矿表面的腐殖酸进行传递,导致其促进微生物种间电子传递的效率和机制发生变化(Peng et al., 2018, 2019; You et al., 2019)。此外,亚铁离子与铁氧化物之间的界面电子传递还可能催化结晶度较低的水铁矿发生晶相转化。Sheng等(2020)利用与Fe(III)离子具有强络合能力的二甲酚橙,提取并定量测量Fe(II)催化水铁矿晶相转化过程中形成的中间体活性Fe(III),揭示了亚铁催化水铁矿相变过程。将不同条件下水铁矿复杂多变的相变过程用活性Fe(III)浓度作为唯一关键中间变量的晶相转化动力学模型进行定量描述,为进一步认识微生物介导的水铁矿相变过程提供了新的研究思路。

2.2 蛋白质与铁氧化物界面相互作用机制

蛋白质分子与矿物界面相互作用是一个复杂的动态过程,不仅与蛋白质本身的结构和性质有关,也显著受控于矿物的粒径、氧化-还原活性等性质。近年来的研究认为,嗜中性铁氧化菌 *Sideroxydans lithotrophicus* ES-1外膜细胞色素蛋白MtoA可以直接氧化磁铁矿晶格中的Fe(II)(Liu et al., 2012)。MtoA与磁铁矿的界面电子传递速率与磁铁矿晶格中Fe(II)/Fe(III)的比例,即磁铁矿的氧化-还原电位直接相关(Liu et al., 2013c)。模式铁还原菌希瓦氏菌的跨膜电子传递链(Mtr pathway)由细胞色素蛋白CymA、Fcc3、MtrA、MtrC、OmcA、STC及孔蛋白MtrB组成(Shi et al., 2016)。外膜蛋白OmcA还原不同粒径赤铁矿颗粒的速率并不是随着粒径的减小而增大,而是 $173\text{ nm} \gg 15\text{ nm} > 30\text{ nm} > 55\text{ nm}$ (Liu et al., 2016c)。173 nm赤铁矿颗粒显示出更大的反应速率,与15 nm赤铁矿颗粒表面能更易形成结构紧密的团聚体有关(Liu et al., 2016d)。

蛋白质吸附在矿物表面,不仅造成矿物颗粒表面电荷不均一,还可能导致颗粒之间产生空间位阻

力、排空作用等特殊作用力而改变矿物颗粒的团聚状态。当较低浓度的 OmcA 存在时,赤铁矿颗粒表面局部被 OmcA 覆盖。被 OmcA 覆盖的表面与暴露的矿物表面因带相反电荷而相互吸引,导致颗粒在高盐浓度下分散性增强的特殊现象(Sheng et al., 2016a)。当矿物颗粒浓度一定时,OmcA 比模式球蛋白牛血清蛋白 BSA 对赤铁矿颗粒分散状态的影响更明显(Sheng et al., 2016b)。

为达到热力学稳定状态即最小自由能,游离态蛋白质分子的多肽链会自发折叠形成一定的空间结构。与常见的有机小分子/重金属离子不同,蛋白质分子结构在矿物表面吸附过程中会发生调整,直接影响其生化活性和吸附行为。蛋白质分子在矿物表面的吸附是一个复杂的动态过程,受控于蛋白质-矿物相互作用、吸附态蛋白质空间结构变化、相邻蛋白质分子相互作用等多个因素,显著影响吸附态蛋白质的活性、矿物的表面性质及蛋白质-矿物界面电子传递等(Liu et al., 2019b)。

2.3 厌氧微生物分解铁氧化物和硫酸盐协同作用

受电子传递速率制约,厌氧体系中微生物分解铁氧化物的速率十分缓慢。近年来的一系列研究成果,揭示了铁氧化物与硫酸盐共存体系中微生物分解矿物的反应路径、产物、电子传递方式、增强有机物厌氧转化及固碳的协同作用机制(Chen et al., 2014a);体系中纳米磁赤铁矿-磁铁矿固相转化具有储存和释放电子的电池效应,能调控微生物代谢活性及其与矿物的交互作用(Zhou et al., 2019);其中的铁氧化物和硫酸盐分别增强和抑制二氯酚类有毒有害物质的厌氧转化,而一定浓度的二氯酚(2~5 mg/L)对硫酸盐还原菌代谢有增强作用(Tang et al., 2018)。基于这些研究结果,研究者提出了利用铁氧化物、硫酸盐矿物的协同作用调控有机物转化、控制污染、实现低成本碳封存的新原理,可用于指导人为调控土壤、河流和湖泊沉积物、地下水、有机废物中 C、N、S、P、As 元素循环以及有机废物转化为无机碳封存,在环境污染控制领域具有一定的应用前景。例如,在高浓度硫酸盐废水中添加赤铁矿,可促使废水中的 S^{2-} 以 FeS_2 形式固定,有效加速了废水厌氧消化进程,同时降低反应器中硫化氢的浓度,从而实现甲烷的高值化产出(黄绍福等, 2019)。

2.4 微生物与黏土矿物相互作用

微生物对矿物的影响,直观体现为对矿物成分、结构的改变。对胶质芽孢杆菌分解硅酸盐矿物的研究发现,微生物细胞作用于矿物晶面可导致矿物局部结构坍塌或畸变(朱云等, 2011; 杨晓雪等,

2013)。异化铁还原菌 *Shewanella putrefaciens* CN 32 和 *Shewanella oneidensis* MR-1 通过对天然蒙脱石结构中三价铁的还原促进矿物相转变(曹维政等, 2011)。厌氧条件下,异化铁还原菌 *Cronobacter sakazakii* 能够还原改变针铁矿晶体结构(Wang et al., 2017)。

黏土矿物与微生物相互作用对生物还原 Cr(VI) 和降解有机污染物的影响机制研究表明:高岭石和蛭石均可显著提高铜绿假单胞菌对电子供体葡萄糖的利用率,降低反应体系中 Cr(VI) 对铜绿假单胞菌的毒害性,增强铜绿假单胞菌对 Cr(VI) 的耐受性,提高细菌的增殖速率和生物量,延长细菌的生命周期(Kang et al., 2015);利用高岭石吸附固定和包埋法固定受污土壤筛选出的鞘胺醇单胞菌,提高了鞘胺醇单胞菌对苯酚的降解效率,且缩短降解周期,增强了鞘胺醇单胞菌对环境的适应能力(Gong et al., 2016; Ruan et al., 2018a);蒙脱石、改性蒙脱石与细菌形成矿物-微生物复合体,不仅能够促进细菌自身生长繁殖,提高污染物的降解效率,而且与鞘胺醇单胞菌相互作用后,蒙脱石及改性蒙脱石的团聚状态明显减弱,细菌活动增强了蒙脱石结构中主要元素向溶液培养基的释放;相比八面体片层中 Al 的溶出,来自矿物四面体片层中的 Si 优先溶出且溶出量更大(Ruan et al., 2018b, 2018c)。

黏土矿物的层板可以防止重金属和 DNA 酶进入层间域与 DNA 分子接触,从而保护 DNA 分子(Hou et al., 2014a, 2014b; Wu et al., 2014a)。高岭石对于暴露于亚抑菌浓度抗生素下的大肠杆菌具有一定的缓冲和保护作用,细菌与高岭石的相互作用增加了双功能天冬氨酸激酶、对氧不敏感的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸硝基还原酶和琥珀酸半醛脱氢酶的表达,促进了细菌的氧化还原代谢(Lai et al., 2019);蒙脱石对金黄杆菌有保护作用,可促进细菌的生长及其对镉的耐受性,蒙脱石通过刺激并调节与金黄杆菌转运、代谢氧化应激镉富集及其他通路相关过程的基因表达来提高镉抗性(Wang et al., 2020)。

2.5 微生物风化蛇纹石作用

在生物风化过程中,某些真菌可以通过酸化和络合反应促进硅酸盐矿物中元素的增溶和活化。矿山尾矿土壤中筛选的显著耐受高 Mg 和 Ni 的特定菌株 *Talaromyces* sp. 与利蛇纹石的相互作用研究显示,存在真菌细胞时,由于真菌在溶液中产生有机酸,包括草酸、葡萄糖酸、甲酸和富马酸,蛇纹石

的溶解会增强,Mg的释放速率和效率显著提高;蛇纹石的溶解也与温度和矿物粒径有关,溶解速率与颗粒表面积呈非线性关系。由于Mg的溶出,蛇纹石表面附着一层无定形镁白炭黑。本源黄曲霉菌促进蛇纹石溶解的研究显示,黄曲霉菌使蛇纹石中Mg和Si的释放量增加了2倍,而Fe和Ni的释放量增加了10倍以上,Fe和Ni的释放主要通过连接剂促进途径进行,铁载体和草酸分别对铁和镍的增溶起作用。有研究表明,硅酸盐在生物风化过程中元素释放的速率和机制具有配体特异性,可能涉及协同效应和抑制效应。研究结果既有助于人们进一步了解真菌在根际地球化学和生态学中的关键作用,筛选分离的特定菌株也是一种很有前途的生物制剂,又可以提高蛇纹石等矿物的阳离子释放效率,从而达到固碳和资源回收的目的(Li et al., 2015, 2019f; Liu et al., 2017d)。

2.6 矿物与微生物协同作用治理环境污染

目前已发现具有半导体性质的金属氧化物和硫化物矿物大多具有可见光波段的响应与吸收,在日光作用下可产生还原性光电子和氧化性自由基,能够不同程度地降解偶氮有机物与卤代烃、还原Cr(VI)、抑制有害微生物的活性等催化活性(Yang et al., 2011; Li et al., 2018a; Ren et al., 2018b; Li et al., 2019b)。在矿物-微生物协同作用系统中,天然闪锌矿光电子可还原降解亚甲基蓝和Cr(VI)(王鑫等,2011);纳米赤铁矿光电催化可降解苯酚(任桂平等,2017b);水钠锰矿光电催化氧化能降解甲基橙(任桂平等,2017c);表面沉淀形成的硫化土杆菌-硫化镉生物杂化物,可在光的驱动下促进甲基橙(MO)的生物还原(Huang et al., 2019a);腐殖质/铁氧化物可协同促进2,4-二氯苯氧乙酸的微生物厌氧脱氯降解(武春媛等,2012)。在传统MFC基础上,进一步利用太阳能电池耦合转化太阳能作用,研发出两类防治污染新系统(Ding et al., 2014):双阳极MFC复合系统,微生物氧化作用与半导体矿物光催化还原作用共同强化,实现Cr(VI)的高效阴极去除(Ren et al., 2018b);半导体矿物(水钠锰矿)-太阳能电池复合系统,显著提高光电催化有机废水脱色性能(Ren et al., 2017a; 任桂平等, 2017d)。

3 纳米矿物及其环境功能

3.1 黏土矿物改型改性作用的环境功能

地表系统中广泛存在的黏土矿物因具有颗粒小、比表面积大、吸附能力强等特性,历来是广受关

注的天然环境材料。下面简要回顾近十年来这方面的主要研究进展。

3.1.1 蒙脱石改性产物吸附降解污染物 蒙脱石及其热改性产物吸附性能研究表明,随着热处理温度的升高(小于650℃),蒙脱石层间结合水甚至结构水消失,对间二硝基苯的吸附能力增强(杨青霞等,2016)。蒙脱石中引入K⁺可营造有利的吸附场所、增加吸附点位,从而促进并强化蒙脱石对硝基苯的吸附(江强明等,2011)。以蒙脱石为基体,烷基季铵盐和中性胺为模板剂,正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,可合成具有更大比表面积和总孔容的多孔异质结构蒙脱石,对甲苯的平衡吸附量达到蒙脱石原土的5.4倍(Wang et al., 2015a, 2015b, 2016a, 2016b)。利用聚羟基铁、谷氨酸螯合铁等对蒙脱石无机柱撑改性后,比表面积和孔容增大,并具有优异的光催化性能降解有机污染物(Huang et al., 2014, 2016)。聚羟基铁-蒙脱石复合材料通过表面络合和阳离子的桥键作用增强吸附四环素(谢函芮等,2015; Wu et al., 2016)。可见光作用下,该复合矿物材料作为Fenton试剂可提高苯酚的降解速率(Wei et al., 2017a)。将聚羟基铁铝共同柱撑的蒙脱石负载在磁铁矿上,既能克服磁铁矿容易团聚的不足,又可提高柱撑蒙脱石的催化性能,从而快速去除水体中的苯酚(Wei et al., 2017b)。利用聚羟基铁和蛭石与二氧化锰复合,可提高二氧化锰对铈的去除率,实现同步吸附-氧化铈(Chen et al., 2017a, 2019)。Fe²⁺在蒙脱石和高岭石表面的吸附形态与吸附量是制约构筑的矿物界面结合系统还原转化邻硝基苯酚的关键因素(梁剑滔等,2019)。利用蒙脱石和蛭石等黏土矿物作为铁、银和钯等纳米颗粒的分散载体,可有效克服纳米颗粒容易团聚的不足,增强纳米颗粒对氯酚等卤代污染物的还原能力(Wu et al., 2014b)。其中有机蒙脱石作为纳米铁颗粒的载体,形成了由纳米铁颗粒与有机蒙脱石片层堆垛而成的“卡房”结构,使得纳米铁颗粒对Cr(VI)的还原能力提高(Wu et al., 2012c)。蒙脱石和针铁矿等矿物独特的“模板”效应,能促进吸附在矿物层间域或表面的有机物热解形成碳纳米材料,得到具有催化性能的纳米碳-矿物复合材料,它可以高效活化过硫酸盐催化降解有机污染物(Yang et al., 2017a, 2020b),表明矿物衍生碳纳米材料具有优异的电催化性能和活化过硫酸盐的能力(Yang et al., 2016a, 2020a)。利用热还原法制备的新型零价铁-黏土矿物复合材料,可实现环境中内分泌干扰物的快速去除(Yang et al., 2018a, 2018b)。

利用含有不同特征官能团的非离子型有机改性剂对蒙脱石和蛭石等黏土矿物进行有机改性,可增强黏土矿物与重金属之间的亲和力,提高黏土矿物对重金属的吸附去除能力(Wu et al., 2012b; Long et al., 2013, 2014; Tran et al., 2015a, 2015b)。用蒙脱石作为催化剂 BiOBr 的载体,可得到 BiOBr/蒙脱石复合材料,在可见光作用下高效降解罗丹明 B(Xu et al., 2014)。利用抗坏血酸和亚铁离子对蒙脱石改性,得到一种抗氧化型还原功能矿物材料,将重金属 Cr(VI)还原为低毒性的 Cr(III),Cr(III)可能形成氢氧化物或被蒙脱石吸附在表面而被固定(杜巍等, 2015)。两性表面活性剂的疏水碳链作用于黏土矿物能有效提高其疏水性,增强黏土矿物对有机污染物的吸附去除能力(Liu et al., 2017b, 2017c)。两性表面活性剂改性的黏土矿物还可作为吸附剂处理环境中重金属-有机物复合污染问题(Liu et al., 2016a, 2018a)。

3.1.2 黏土矿物复合材料的环境功能 不同浓度盐酸溶液热酸活化处理坡缕石,可显著提高其比表面积和总孔容,以及对苯和甲苯的动态吸附容量,且具有良好的再生性(Zhu et al., 2018a)。将铜锰同时负载于坡缕石表面形成的复合材料催化活性强,对甲醛的降解有显著效果(Liu et al., 2018b)。稀土盐类负载于高岭石和埃洛石表面制备的高岭石-碳酸氧镧-埃洛石-碳酸氧镧复合体,可大大增加对磷的吸附位点,对磷酸根的吸附量和吸附效率远高于碳酸氧镧及两种矿物(Wei et al., 2018, 2019)。具特殊管状结构的埃洛石可提供更多的负载空间,对氨基三唑客体分子的负载容量比高岭石大;但氨基三唑从改性高岭石上的释放速度更慢,造成这种差异的主要机制在于片状高岭石有更高比例的层间氨基三唑,而氨基三唑在大颗粒高岭石中扩散路径更长(Tan et al., 2015a)。

采用溶胶-凝胶法制备的 TiO₂-硅藻土光催化剂,使负载在硅藻土载体上的锐钛矿相转变温度显著提高到近 900 ℃,光催化活性更强(Xia et al., 2014)。采用水洗净化技术对有机硅藻土提纯,并在还原气氛中炭化,硅藻土中的有机物可以转化为吸附在其表面的无定形碳,对溶液中亚甲基蓝三水合物和甲基橙的吸附能力提高。炭化硅藻土中方石英结晶相形成与石英结晶相转变温度高于非炭化硅藻土,炭化硅藻土的硅藻壳热稳定性高于非炭化硅藻壳,经 900~1 100 ℃ 高温炭化的硅藻土表现出较强的吸附性能(郑权男等, 2013)。

3.2 纳米铁锰矿物及其环境功能

3.2.1 纳米黄铁矿环境功能 近年来的研究发现,表生自然环境中可形成天然纳米黄铁矿,如安徽铜陵地区的胶状黄铁矿。该矿区存在生物质残体包裹的磁黄铁矿,为四方硫铁矿向黄铁矿转化的中间产物,显示胶状黄铁矿的生物化学沉积成因,其中铁还原菌、硫酸盐还原菌在胶状黄铁矿-菱铁矿建造形成中发挥了重要作用(谢巧勤等, 2014; Xu et al., 2017; 徐亮等, 2017, 2019)。研究者揭示了胶状黄铁矿的纳米矿物学特征、相转变和化学反应纳米效应,发展了系列黄铁矿纳米结构化环境材料加工和应用技术(李平等, 2013; Chen et al., 2014b; Yang et al., 2016b, 2017b)。保护气氛下热处理胶状黄铁矿结构演化规律、产物的反应活性及其应用性能研究表明,随着温度升高,黄铁矿脱硫相变速度会越来越快,并且存在黄铁矿-单斜磁黄铁矿-六方磁黄铁矿-陨硫铁连续转变过程。在氮气中最佳温度下活化黄铁矿可获得主要由纳米单斜磁黄铁矿组成、具有纳米孔隙结构的功能材料。该材料回收工业、矿山含重金属废水中的铜、汞有良好效果(Chen et al., 2013, 2014b; Liao et al., 2016; Yang et al., 2017c; Lu et al., 2019b),也可用于城市生活污水、富营养化水体同步脱氮除磷深度处理等(Chen et al., 2015, 2016),在治理环境污染先进矿物工程材料方面显示出巨大潜力。

3.2.2 纳米褐铁矿、针铁矿和水铁矿环境功能 褐铁矿是表生环境中广泛存在的以纳米针铁矿为主要组成的细分散混合物。对铜陵及其周边地区广泛发育的褐铁矿矿床的系统研究(Chen et al., 2017b, 2018; 陈平, 2019)发现,褐铁矿的矿物组成、特征元素因成因不同而呈规律性变化,针铁矿中 Al、Mn 类质同象替代以及表面吸附硅酸根、磷酸根离子影响和制约针铁矿的晶体生长、表面物理化学特性(Li et al., 2019c; Zhang et al., 2019)。主要由粒径 10~90 nm 针铁矿组成的褐铁矿,针铁矿堆积还形成粒间 10~80 nm 空隙,是重要的纳米矿物资源,具有非常高的化学活性、热活性、生物活性;在空气气氛下热活化演变为不同结晶度的赤铁矿,还原气氛下演变为磁赤铁矿、磁铁矿、零价铁(Liu et al., 2013a, 2013b, 2015)。褐铁矿具有一定的强度,通过破碎筛分可以得到所需粒径的颗粒材料,进一步热活化可以得到具有赤铁矿、磁赤铁矿、磁铁矿、零价铁等不同物相的三级孔结构化材料(Bao et al., 2014, 2017)。褐铁矿及其衍生的系列材料可用于地下水除砷、锰、铁,废水、水体深度除磷,催

化氮还原烟气脱硝(Zhang et al., 2018),室温下催化净化室内空气中的甲醛,生物质气化脱焦油(Zou et al., 2016, 2018),催化热化学氧化废气中 VOCs(Chen et al., 2017c; Xiang et al., 2019)等。

利用 Fe^{2+} 对针铁矿掺杂改性,部分阳离子进入针铁矿晶格,可提高针铁矿对邻硝基苯酚和橙黄 G 的还原能力(赵丹等, 2015; 杜可清等, 2016)。针铁矿还可作为 H_2O_2 的催化剂,实现对橙黄 G 的脱色与降解(Wu et al., 2012a)。水铁矿/二氧化钛复合材料基于光催化和 Fenton 体系可高效降解抗生素头孢噻肟(Jiang et al., 2019)。负载于水铁矿表面的 Ag/AgBr 和 Ag/AgCl 产生的光生电子既能促进水铁矿中的 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原为 $\text{Fe}(\text{II})$,又能通过减少用于还原 $\text{Fe}(\text{III})$ 的 H_2O_2 消耗量,提高 H_2O_2 的有效利用率(Zhu et al., 2018b, 2018c)。

传统观点认为,在河流、湖泊、海洋沉积物及水稻田等厌氧环境中,铁氧化物属于电子受体并与产甲烷菌竞争电子而抑制甲烷产生。有研究发现,纳米铁氧化物矿物被发现在富有机物体系中能促进甲烷的产生(姚敦璠等, 2013; Zhang et al., 2019),表现为添加针铁矿、赤铁矿、水铁矿等纳米铁氧化物矿物均可提高富有机物厌氧体系甲烷的产出速率、产率、产气中甲烷浓度、产气热值和底物利用率,降低有机物残余浓度及产气中二氧化碳和硫化氢浓度,促进体系中碳、硫固定。原因在于,在富营养并以较稳定有机物为主的厌氧体系中,有机物电子供体充足、铁氧化物反应动力学制约明显,即铁氧化物还原分解消耗电子流量相比产甲烷过程消耗的电子流量可以忽略不计,铁氧化物抑制产甲烷的作用无从表现(Peng et al., 2014; Tan et al., 2015b; Yue et al., 2015a, 2015b, 2016; Zhu et al., 2015; Yao et al., 2016, 2017)。这些研究对推动铁氧化物纳米矿物资源在生物质可再生能源领域应用和提高生物质能源转化效率上有重要的理论和实际意义,可望应用于垃圾发电厂和垃圾填埋场产生的垃圾渗滤液、养殖粪污、餐厨垃圾等厌氧发酵沼化工程。

3.2.3 纳米磁铁矿、磁赤铁矿和绿锈环境功能 共沉淀方法合成不同锰掺杂量磁铁矿随掺杂量从 0 增加到 1.0,氧化还原性能增强,90%的甲醛去除率所需最低温度由 297 $^{\circ}\text{C}$ 降低至 199 $^{\circ}\text{C}$ (Liu et al., 2016e)。不同温度下热处理锰掺杂磁铁矿(掺杂量为 0.5)结果显示,400 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧,磁赤铁矿表面 Mn^{4+} 含量和 Mn/Fe 原子比最高,甲醛催化效果最好,90%的甲醛去除率所需最低温度为 232 $^{\circ}\text{C}$ (Liang et

al., 2016)。几种过渡金属离子置换的磁铁矿对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附研究表明,其表面羟基是主要吸附位点, $\text{Pb}(\text{II})$ 通过形成双核三齿内圈络合物吸附于磁铁矿表面,类质同象替代制约着磁铁矿对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附(Liang et al., 2017)。合成锌置换磁铁矿具有高的硝基苯还原性(Li et al., 2018b)。将水铁矿包裹在磁铁矿表面并将镧吸附于其表面,可制备一种具有高磷酸根吸附能力的易回收矿物材料(Fu et al., 2018)。

硫酸盐绿锈转化过程的吸附和共沉淀作用对 $\text{As}(\text{V})$ 有极强的去除能力,随 $\text{As}(\text{V})$ 浓度增加,绿锈氧化转化由溶解-氧化-沉淀机制向固态氧化机制过渡,产物由针铁矿和纤铁矿混合相向纤铁矿、水铁矿和高铁绿锈混合相转变,高 pH 或高空气流速或低温有利于高铁绿锈和水铁矿形成,高温有利于针铁矿形成(王小明等, 2017)。

3.2.4 纳米锰氧化物环境功能 表生环境下常见的锰氧化物矿物参与土壤溶液中水溶性硫化物的氧化反应,影响硫化物的迁移、转化和归趋。缺氧环境中,水锰矿氧化水溶性硫化物主要形成单质 S,初始 pH 值降低可加速 S^{2-} 的氧化反应;有氧环境中,氧气能将单质 S 进一步氧化为高价硫酸根离子,如 SO_4^{2-} ,而水锰矿表现出良好的催化作用与化学稳定性,在溶液体系中保持较好的晶体结构和微观形貌(罗瑶等, 2016)。常温碱性条件下,锰钾矿氧化 Na_2S 溶液中 S^{2-} 的主要产物是单质硫,另含少量 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ;氧化速率随着温度升高、pH 降低和矿物用量增加而增大;锰氧化度越低,即 $\text{Mn}(\text{III})$ 含量高,锰钾矿的氧化能力越高;随着 S^{2-} 的氧化,锰钾矿首先被还原生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$,后者在空气中与 O_2 作用转化成 Mn_3O_4 和 H_2O , Mn_3O_4 可进一步转化生成 MnOOH (李倩等, 2011)。

生长过程中进入六方水钠锰矿中的 Ni^{2+} 大部分以 $[\text{NiO}_6]$ 八面体形式存在于水钠锰矿层内,仅有小部分存在于八面体空位上方。含 Ni 水钠锰矿层片状晶体逐渐变薄,比表面积显著增大。随着 Ni 含量增加,结构中锰氧八面体空位数减少,而层边吸附位点数基本保持不变,其对重金属离子($\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$)的吸附去除能力逐渐降低(殷辉等, 2012)。水钠锰矿少量掺 Co 不改变其层状结构和微观形貌,但结晶度降低;随 Co 含量增加,水钠锰矿平均氧化度降低, Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 含量分别与 Co 含量呈正相关和负相关;Co 主要以 $\text{Co}^{\text{III}}\text{OOH}$ 的形式存在于矿物结构中;掺 Co 水钠锰矿对 Pb 的吸附能力和 As 的氧化

能力显著增强(殷辉等, 2011)。

3.3 纳米水铝英石环境属性

水铝英石是广泛产出于火山灰风化壤、风化壳淋积层等表生风化环境的铝硅酸盐纳米矿物,是典型的环境指示矿物,其生成和演化记录了相应的地质环境特征。水铝英石及其管状多型矿物伊毛缟石形成生长过程中不同阶段产物的结构特征和形成机理研究表明,水铝英石/伊毛缟石形成初期发生的原水铝英石向原伊毛缟石的转化率,是影响地球表生风化体系中水铝英石和伊毛缟石比例的重要因素;研究提出了水铝英石/伊毛缟石的成因模式,探明了自然环境条件下原水铝英石和原伊毛缟石向水铝英石和伊毛缟石转化的机制,为理解水铝英石和伊毛缟石的广泛共生现象提供了理论依据(Du et al., 2017)。在火山喷发等热环境下水铝英石的物相结构、微区形貌和孔性等的精细变化及其机理的系统研究中,发现了水铝英石在热作用下向莫来石转化的矿物学演化特征(Du et al., 2018)。这些认识为利用水铝英石结构反演其生成环境等提供了依据。

4 生物矿化作用及其环境效应

4.1 碳酸盐生物矿化作用的环境效应

微生物诱导的碳酸盐矿化对全球气候变化、元素地球化学循环和环境变化有着深远影响。近年来,围绕微生物在碳酸盐矿物形成过程中的作用,国内学者开展一系列深入研究,取得了显著的进展。例如,有研究者通过构建细菌原位矿化和仿生矿化相结合的特色、方法,定向研究了不同细菌组元[细菌菌体、裸菌、结合态胞外聚合物(EPS)、溶解态EPS以及小分子有机物]对碳酸钙变体形成及结构的影响,从分子水平揭示了不同细菌组元在生物成因碳酸钙变体形成和生长过程中的作用(Li et al., 2019a)。大量研究显示,低温白云石的形成可能与微生物之间存在一定联系。研究者特别地选择与白云石形成环境相关的微生物作为模式菌株,开展不同细菌组元对钙镁碳酸盐形成影响的仿生矿化实验研究。结果显示,不同的细菌组元对Ca-Mg碳酸盐矿化有不同影响,细菌细胞在无序白云石的形成过程中发挥了决定作用;除了细菌代谢活动,无生物活性的细菌生物质也能促进无序白云石和高镁方解石的形成。这些研究不仅加深了人们对微生物诱导无序白云石及高镁方解石矿化机制的了解,也为认识自然界无代谢活性菌席中的低温白云石来源提供了实验依据,并对了解现代沉积环

境和地质历史时期中无序白云石或白云石的形成具有重要指示意义(Huang et al., 2019b)。

4.2 生物矿化鸟粪石环境功能

在污水中利用微生物矿化作用回收鸟粪石($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),不仅能同时去除污水中的氮和磷,而且矿化产生的鸟粪石还可作为一种理想的缓释肥料,是当前水处理和环境矿物学研究的热点。研究者利用 *Shewanella oneidensis* MR-1 在仅含有机氮、磷源的模拟废水中成功矿化鸟粪石,并且首次实现了高达70%的镁离子转化率;同时也证实了微生物能将有机氮、磷直接转化为鸟粪石,从而克服了化学沉淀鸟粪石只能回收废水中无机氮、磷的局限(Li et al., 2017a)。在此基础上,研究者进一步利用菌株 *Shewanella oneidensis* MR-1 和海洋放线菌 *Microbacterium marinum* H207,分别在以廉价矿物方镁石和模拟海水作为镁源的情况下,实现了鸟粪石的矿化,这为鸟粪石生物矿化回收提供了更加经济有效的途径(Luo et al., 2018; Zhao et al., 2019)。这些工作不仅为实现污水不同种型氮、磷的生物去除,优化和发展鸟粪石的生物回收工艺提供了生物矿化作用指导,同时对治理水体富营养化、防止污水处理管道结垢、降低污水处理厂的氮、磷负荷等难题的解决也具有重要意义。

4.3 生物矿化及其改性蛋白石环境功能

硅藻矿化作用可形成硅藻蛋白石矿物,属于典型的生物成因矿物,具有优良的环境属性。研究表明,湖泊硅藻生物硅是地球的重要“铝汇”,揭示了“硅藻-生物硅-溶解铝”之间的独特界面反应机制,为研究硅藻驱动的Si-C-Al元素循环、硅藻沉积固碳作用提供了依据,对深入理解硅藻生物地球化学行为及其环境效应具有重要意义(Liu et al., 2019a)。硅藻蛋白石的成岩过程记录了当时的地质过程和环境特征,其表面覆有厚几十纳米的并非源于共生黏土矿物的天然富铝铁氧化物薄膜(Yuan et al., 2019)。模拟研究(Liu et al., 2016b)显示,硅藻蛋白石通过羟基缩合与其表面吸附铝原位形成Si-O-Al键,进而作为基底通过一系列界面作用形成了这层金属氧化物薄膜。研究结果“更新”了硅藻土矿物性质的认识。

研究者曾采用碱刻蚀法、气固相转晶法、表面改性+原位低温回流反应法等方法成功制备出吸附性能优异的硅藻蛋白石与沸石复合孔道材料(Yu et al., 2015a, 2015b, 2015c; Yuan et al., 2015, 2016a)。通过原位负载法将高比表面积、微孔结构丰富的水铝英石纳米颗粒均匀负载于硅藻蛋白石

表面,制得具有独特多级孔道结构的、苯吸附性能良好的硅藻蛋白石-水铝英石复合材料(Deng et al., 2019)。用苯基三乙氧基硅烷对硅藻蛋白石改性,获得对苯具有强吸附作用的改性硅藻蛋白石,与水的接触角由0°增加至120°,对苯的Langmuir吸附容量比改性前提高了4.5倍(Yu et al., 2015b)。采用尿素-沉淀法将前驱体MnCO₃负载到硅藻蛋白石表面,经焙烧活化获得硅藻蛋白石负载型复合物,随着锰负载量的增加对甲苯的催化性能逐渐提高(Liu et al., 2017a)。采用“硅藻蛋白石表面扩孔-离子掺杂”法制备的具多级孔结构的新型硅藻蛋白石基复合光催化材料,对亚甲基蓝的去除率最高可达99.1%(Yuan et al., 2016b)。表面负载氧化铝和氧化锰的硅藻蛋白石不仅保留了硅藻蛋白石的大孔结构,还存在微孔和介孔结构,具有较高的磷吸附容量(Song et al., 2019)。

5 人体病理性矿化作用

人体内的矿化是生命体系的一个子系统,是构成人体生命过程的若干事件之一。与人体的某些特定功能有关的功能性矿化是在人体内的特定部位发生的,并严格按特定的组成、结构和程度完成的受控过程,形成的矿物具有特殊的高级结构与组装方式(鲁安怀等,2012)。病理性矿化,也称异常矿化,属于失控过程,常常与疾病密切相关,矿化出现于不应发生的部位(即异位矿化)或在正常矿化部位矿化程度过高或过低。

软组织矿化是伴随病变出现的软组织内的矿物质沉着,是一种典型的异位病理性矿化。十余年来,乳腺、卵巢、甲状腺、心血管系统病变以及脑膜瘤等伴随的矿化得到关注与系统研究。这些发生于软组织的病理型矿化表现出许多共同特征。绝大多数的矿化产物为钙磷酸盐,少数情况如一些乳腺疾病、卵巢癌中出现钙的草酸盐矿物——草酸钙石或水草酸钙石。在钙的磷酸盐中,矿化产物主要是碳羟磷灰石(CHAP),而无定形磷酸钙(ACP)、磷酸八钙(OCP)、二羟焦磷酸钙(CPPD)和白磷钙石(WH)见于矿化初期或富镁的体液环境中,这些钙的磷酸盐矿物最终往往会转变为CHAP。矿化的归趋CHAP是有钙缺陷的B型碳羟磷灰石,即成分中的碳酸根主要取代磷酸根(Wang et al., 2011; 王长秋等, 2011; 熊翠娥等, 2011a, 2011b; Meng et al., 2015, 张岩等, 2017)。成分分析显示,这些矿化物的主要化学组成为Ca、P、O、C,并含Na、Mg、Zn、Sr等次要或微量元素(孟繁露等, 2015)。这些钙磷酸

盐矿物组成纳米多晶集合体,其中混有少量蛋白质等有机物。形态上,矿化物主要有球状和块状两种集合体形态。球状集合体有时具同心环或同心放射状构造,呈典型的砂粒体状,有时则为无圈层结构的致密球体,即类砂粒体。集合体大小不等,一般为微米级,个别可达毫米级(Li et al., 2014)。草酸钙往往具有较好的结晶,甚至形成具有良好四方晶系外形的草酸钙石单晶。

矿化物与胶原关系密切,一般依附胶原沉淀生长。在心血管系统及乳腺、卵巢、甲状腺等病变部位,矿化初始形成前驱相ACP或OCP纳米小球,这些小球会随时间推移而脱玻化或转变为更稳定的CHAP纳米晶体集合体,同时新生的ACP或OCP还会逐渐沉淀包裹在先形成的纳米小球外,形成具同心环结构的微米级矿化球。微米级矿化球内可以有数个纳米小球,纳米球体之间由ACP或OCP充填,而微米级矿化球团聚体外部也可有一层ACP或OCP。随着时间的推移,矿化沉淀量逐渐增加,分散的球状钙化集合体融合成团块状,同时,由于重结晶作用,前驱相逐渐转变为CHAP,最终形成均一的致密块状钙化(李源等, 2015)。体液环境较富镁时,可先形成WH球体;随着WH的沉淀,环境的镁含量将趋于正常,进而转化为CHAP沉淀;而在缺乏足够磷的体液环境里,也会出现少见的草酸钙、甚至碳酸钙沉淀。人体其他部位的矿化集合体发生发展过程存在相似性。如颈椎黄韧带,矿化初期,首先形成柱状和粒状CPPD晶体;矿化后期,矿化集合体发生CPPD的分解和CHAP沉淀,前者为后者提供物质来源;CHAP沉积过程中,先由纳米级钙化物形成絮状矿化,后形成球状矿化(刘偲麟等, 2017)。

金属元素在人体病理性矿物中的赋存状态及与外环境的离子交换关系有助于探究病理性矿化与疾病的发生发展关系。研究发现,Zn在人体乳腺组织矿化中的含量高达 $100\times10^{-6}\sim1000\times10^{-6}$ 量级;乳腺癌中Zn/Ca质量分数比值明显高于乳腺纤维腺瘤矿化,矿化中Zn主要占据具有Ca缺陷的碳羟磷灰石的Ca₂位点;人体乳腺组织矿化可通过对Zn元素的富集对人体产生重要影响(孟繁露等, 2013)。

受篇幅限制,本文没有完全反映我国同行近十年来取得的环境矿物学研究成果。应该说,环境矿物学研究学科交叉性突出,在理论、方法和技术研究方面内容丰富,特别是在大气、水体和土壤等污染治理领域特色鲜明,尤其在“十三五”期间

国家出台的土壤重金属防治专项研究工作中,环境矿物学研究得到充分体现,发挥着不可或缺的巨大作用。

6 结语

环境矿物学已经成为矿物科学中一个重要的分支交叉学科。目前地球表层岩石圈与水圈、大气圈和生物圈交互作用产物中,具有环境响应的无机矿物及其形成过程,正在成为环境矿物学主要研究对象。地球关键带多个圈层交互作用中,无机矿物形成、发展与变化过程中所禀赋的生态生理效应,成为环境矿物学主要研究目标。环境矿物学又是一个多学科交叉的研究领域,矿物学、环境科学、材料科学等传统学科早已深刻地渗透其中并成为环境矿物学发展的重要基础。近年来,环境矿物学与现代生命科学的紧密融合,更从无机和有机地球系统层面上为环境矿物学发展提供了新的研究思路 and 手段,开辟了更为广阔的发展空间。

矿物作为反映环境变化的信息载体研究、矿物影响环境质量的本质及其防治方法研究、矿物评价环境质量的机制与方法研究、开发矿物治理环境污染与修复环境质量的重要功能研究、矿物与生物交互作用的精细过程与微观机制研究以及人体系统中矿化作用精细特征及其生理病理效应研究等,仍然是当前环境矿物学主要研究方向,可为地球环境质量提供矿物学方法及技术。优先开展水气土污染防治矿物环境功能研究、环境矿物材料开发应用研究、矿物半导体理论与应用研究、矿物与微生物交互作用研究、人体矿物病理与生理性研究以及矿物大数据与地球环境演化研究等。

发展矿物化学性质研究,深化矿物物理性质研究,揭示自然界中矿物与生物的内在联系,可成为今后矿物环境属性重点发展方向。矿物享有光电效应的特性,地表“矿物膜”具有明显的可见光光电响应,产生矿物光电子能量;矿物拥有非经典光合作用的性能,自然界无机矿物转化太阳能系统,矿物非经典光合作用具有光催化分解水产氧产氢作用以及固定二氧化碳作用,拓展自然界中有机界与无机界所共同拥有的光合作用模式;矿物具有促进生物光合作用的功能,生物光合作用中心 Mn_4CaO_5 在裂解水产氧过程中产生成分和结构类似水钠锰矿的结构中间体,探索矿物促进生物光合作用机理;均有待今后加强重点研究。地球表生系统中矿物与微生物共演化的微观机制及其环境效应研究,天然有机质和生物大分子调控矿物的形成及转化

过程影响地表元素循环的机制与效应研究,地表日光照下“矿物膜”上发生的矿物光电子传递与能量转化促进地球物质循环与环境演变以及地球生命起源与进化的微观过程与动力学机制研究等,充满着环境矿物学理论突破与技术发展的重要机遇。

参考文献 (References):

- Bao T, Chen T H, Ezzatahmadi N, Rathnayake S I, Chen D, Wille M L, Frost R. 2017. A performance evaluation of a new iron oxide-based porous ceramsite (IPC) in biological aerated filters. *Environmental Technology*, 38(7): 827-834
- Bao T, Chen T H, Liu H B, Chen D, Qing C S, Frost R L. 2014. Preparation of magnetic porous ceramsite and its application in biological aerated filters. *Journal of Water Process Engineering*, 4: 185-195
- Chen M Q, Wu P X, Li S S, Yang S S, Lin Z, Dang Z. 2019. The effects of interaction between vermiculite and manganese dioxide on the environmental geochemical process of thallium. *Science of the Total Environment*, 669: 903-910
- Chen M Q, Wu P X, Yu L F, Liu S, Ruan B, Hu H H, Zhu N W, Lin Z. 2017a. FeOOH-loaded MnO_2 nano-composite: An efficient emergency material for thallium pollution incident. *Journal of Environmental Management*, 192: 31-38
- Chen P, Chen T H, Xie Q Q, Xu L, Liu H B, Zhou Y F. 2018. Mineralogy and geochemistry of limonite as a weathering product of ilvaite in the Yeshan iron Deposit, Tongling, China. *Clays and Clay Minerals*, 66(2): 190-207
- Chen P, Chen T H, Xu L, Liu H B, Xie Q Q. 2017b. Mn-rich limonite from the Yeshan Iron Deposit, Tongling district, China: A natural nanocomposite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6931-6935
- Chen R, Lu J, Xiao J, Zhu C Z, Peng S C, Chen T H. 2017c. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ supported Bi_2WO_6 for photocatalytic degradation of gaseous benzene. *Solid State Sciences*, 71: 14-21
- Chen T H, Shi Y D, Liu H B, Chen D, Li P, Yang Y, Zhu X. 2016. A novel way to prepare pyrrhotite and its performance on removal of phosphate from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(50): 23864-23872
- Chen T H, Wang J Z, Wang J, Xie J J, Zhu C Z, Zhan X M. 2015. Phosphorus removal from aqueous solutions containing low concentration of phosphate using pyrite calcinate sorbent. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(3): 885-892
- Chen T H, Wang J, Zhou Y F, Yue Z B, Xie Q Q, Pan M. 2014a. Synthetic effect between iron oxide and sulfate mineral on the anaerobic transformation of organic substance. *Bioresource Technology*, 151: 1-5
- Chen T H, Yang Y, Chen D, Li P, Shi Y D, Zhu X. 2013. Structural evolution of heat-treated colloidal pyrite under inert atmosphere and its application for the removal of Cu(II) ion from wastewater. *Environmental Engineering & Management Journal*, 12(7): 1411-1416
- Chen T H, Yang Y, Li P, Liu H B, Xie J J, Xie Q Q, Zhan X M.

- 2014b. Performance and characterization of calcined colloidal pyrite used for copper removal from aqueous solutions in a fixed bed column. *International Journal of Mineral Processing*, 130: 82–87
- Deng L L, Du P X, Yu W B, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Liu D, Zhou J M. 2019. Novel hierarchically porous allophane/diatomite nanocomposite for benzene adsorption. *Applied Clay Science*, 168: 155–163
- Ding H R, Li Y, Lu A H, Wang X, Wang C Q. 2014. Promotion of anodic electron transfer in a microbial fuel cell combined with a silicon solar cell. *Journal of Power Sources*, 253: 177–180
- Du P X, Yuan P, Liu D, Wang S, Song H Z, Guo H Z. 2018. Calcination-induced changes in structure, morphology, and porosity of allophane. *Applied Clay Science*, 158: 211–218
- Du P X, Yuan P, Thill A, Annabi-Bergaya F, Liu D, Wang S. 2017. Insights into the formation mechanism of imogolite from a full-range observation of its sol-gel growth. *Applied Clay Science*, 150: 115–124
- Fu H Y, Yang Y X, Zhu R L, Liu J, Usman M, Chen Q Z, He H P. 2018. Superior adsorption of phosphate by ferrihydrite-coated and lanthanum-decorated magnetite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 530: 704–713
- Gong B N, Wu P X, Huang Z J, Li Y W, Dang Z, Ruan B, Kang C X, Zhu N W. 2016. Enhanced degradation of phenol by *Sphingomonas* sp. GY2B with resistance towards suboptimal environment through adsorption on kaolinite. *Chemosphere*, 148: 388–394
- Hou Y K, Wu P X, Huang Z J, Ruan B, Liu P Y, Zhu N W. 2014a. Successful intercalation of DNA into CTAB-modified clay minerals for gene protection. *Journal of Materials Science*, 49(20): 7273–7281
- Hou Y K, Wu P X, Zhu N W. 2014b. The protective effect of clay minerals against damage to adsorbed DNA induced by cadmium and mercury. *Chemosphere*, 95: 206–212
- Huang S F, Tang J H, Liu X, Dong G W, Zhou S G. 2019a. Fast light-driven biodecolorization by a *Geobacter sulfurreducens*-CdS biohybrid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(18): 15427–15433
- Huang Y R, Yao Q Z, Li H, Wang F P, Zhou G T, Fu S Q. 2019b. Aerobically incubated bacterial biomass-promoted formation of disordered dolomite and implication for dolomite formation. *Chemical Geology*, 523: 19–30
- Huang Z J, Wu P X, Gong B N, Yang S S, Li H L, Zhu Z A, Cui L H. 2016. Preservation of glutamic acid-iron chelate into montmorillonite to efficiently degrade Reactive Blue 19 in a Fenton system under sunlight irradiation at neutral pH. *Applied Surface Science*, 370: 209–217
- Huang Z J, Wu P X, Li H L, Li W, Zhu Y J, Zhu N W. 2014. Synthesis and catalytic properties of La or Ce doped hydroxy-FeAl intercalated montmorillonite used as heterogeneous photo Fenton catalysts under sunlight irradiation. *RSC Advances*, 4(13): 6500–6507
- Jiang Q, Zhu R L, Zhu Y P, Chen Q Z. 2019. Efficient degradation of cefotaxime by a UV+ferrihydrite/TiO₂+H₂O₂ process: The important role of ferrihydrite in transferring photo-generated electrons from TiO₂ to H₂O₂. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(8): 2512–2521
- Kang C X, Wu P X, Li Y W, Ruan B, Li L P, Tran L, Zhu N W, Dang Z. 2015. Understanding the role of clay minerals in the chromium(VI) bioremoval by *Pseudomonas aeruginosa* CCTCC AB93066 under growth condition: Microscopic, spectroscopic and kinetic analysis. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 31(11): 1765–1779
- Lai X L, Wu P X, Ruan B, Liu J, Liu Z H, Zhu N W, Dang Z. 2019. Inhibition effect of kaolinite on the development of antibiotic resistance genes in *Escherichia coli* induced by sublethal ampicillin and its molecular mechanism. *Environmental Chemistry*, 16(5): 347–359
- Li H, Yao Q Z, Wang F P, Huang Y R, Fu S Q, Zhou G T. 2019a. Insights into the formation mechanism of vaterite mediated by a deep-sea bacterium *Shewanella piezotolerans* WP3. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 35–48
- Li H, Yao Q Z, Yu S H, Huang Y R, Chen X D, Fu S Q, Zhou G T. 2017a. Bacterially mediated morphogenesis of struvite and its implication for phosphorus recovery. *American Mineralogist*, 102(2): 381–390
- Li L H, Li Y, Li Y Z, Lu A H, Ding H R, Wong P K, Sun H L, Shi J X. 2019b. Natural wolframite as a novel visible-light photocatalyst towards organics degradation and bacterial inactivation. *Catalysis Today*, doi: 10.1016/j.cattod.2019.12.013
- Li M X, Liu H B, Chen T H, Wei L, Wang C, Hu W, Wang H L. 2019c. The transformation of α -(Al, Fe)OOH in natural fire: Effect of Al substitution amount on fixation of phosphate. *Chemical Geology*, 524: 368–382
- Li Y Z, Li Y, Xu X M, Ding C, Chen N, Ding H R, Lu A H. 2019e. Structural disorder controlled oxygen vacancy and photocatalytic activity of spinel-type minerals: A case study of ZnFe₂O₄. *Chemical Geology*, 504: 276–287
- Li Y, Li Y Z, Yin Y D, Xia D H, Ding H R, Ding C, Wu J, Yan Y H, Liu Y, Chen N, Wong P K, Lu A H. 2018a. Facile synthesis of highly efficient ZnO/ZnFe₂O₄ photocatalyst using earth-abundant sphalerite and its visible light photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 226: 324–336
- Li Y, Li Y, Ding H R, Lu A H, Wang H R, Yang X X, Xu X M. 2017b. Mineralogical characteristics of Fe-Mn cutans in yellow brown earth of Wuhan, China. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6873–6880
- Li Y, Liu F F, Xu X M, Liu Y W, Li Y Z, Ding H R, Chen N, Yin H, Lin H, Wang C Q, Lu A H. 2019d. Influence of heavy metal sorption pathway on the structure of biogenic birnessite: Insight from the band structure and photostability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 116–134
- Li Y, Wang X, Zhu M Q, Yang C Q, Lu A H, Li K, Meng F L, Wang C Q. 2014. Mineralogical characterization of calcification in cardiovascular aortic atherosclerotic plaque: A case study. *Mineralogical Magazine*, 78(4): 775–786
- Li Y, Wei G L, He H P, Liang X L, Chu W, Huang D Y, Zhu J X, Tan W, Huang Q X. 2018c. Improvement of zinc substitution in the reactivity of magnetite coupled with aqueous Fe(II) towards nitrobenzene reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 517:

104–112

- Li Y, Xu X M, Li Y Z, Ding C, Wu J, Lu A H, Ding H R, Qin S, Wang C Q. 2018b. Absolute band structure determination on naturally occurring rutile with complex chemistry: Implications for mineral photocatalysis on both Earth and Mars. *Applied Surface Science*, 439: 660–671
- Li Z B, Lu X C, Teng H H, Chen Y, Zhao L, Ji J F, Chen J, Liu L W. 2019f. Specificity of low molecular weight organic acids on the release of elements from lizardite during fungal weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 20–34
- Li Z B, Xu J, Teng H H, Liu L W, Chen J, Chen Y, Zhao L, Ji J F. 2015. Bioleaching of lizardite by magnesium- and nickel-resistant fungal isolate from serpentinite soils-implication for carbon capture and storage. *Geomicrobiology Journal*, 32(2): 181–192
- Liang X L, Liu P, He H P, Wei G L, Chen T H, Tan W, Tan F D, Zhu J X, Zhu R L. 2016. The variation of cationic microstructure in Mn-doped spinel ferrite during calcination and its effect on formaldehyde catalytic oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 306: 305–312
- Liang X L, Wei G L, Xiong J, Tan F D, He H P, Qu C C, Yin H, Zhu J X, Zhu R L, Qin Z H, Zhang J. 2017. Adsorption isotherm, mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals. *Chemical Geology*, 470: 132–140
- Liao Y, Chen D, Zou S J, Xiong S C, Xiao X, Dang H, Chen T H, Yang S J. 2016. Recyclable naturally derived magnetic pyrrhotite for elemental mercury recovery from flue gas. *Environmental Science & Technology*, 50(19): 10562–10569
- Liu C M, Wu P X, Tran L, Zhu N W, Dang Z. 2018a. Organo-montmorillonites for efficient and rapid water remediation: Sequential and simultaneous adsorption of lead and bisphenol A. *Environmental Chemistry*, 15(5): 286–295
- Liu C M, Wu P X, Zhu Y J, Tran L. 2016a. Simultaneous adsorption of Cd²⁺ and BPA on amphoteric surfactant activated montmorillonite. *Chemosphere*, 144: 1026–1032
- Liu D, Yu W B, Deng L L, Yuan W W, Ma L Y, Yuan P, Du P X, He H P. 2016b. Possible mechanism of structural incorporation of Al into diatomite during the deposition process I. Via a condensation reaction of hydroxyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, 461: 64–68
- Liu D, Yuan P, Tian Q, Liu H C, Deng L L, Song Y R, Zhou J M, Losic D, Zhou J Y, Song H Z, Guo H Z, Fan W X. 2019a. Lake sedimentary biogenic silica from diatoms constitutes a significant global sink for aluminium. *Nature Communications*, 10(1): 4829
- Liu F, Li X X, Sheng A X, Shang J Y, Wang Z M, Liu J. 2019b. Kinetics and mechanisms of protein adsorption and conformational change on hematite particles. *Environmental Science & Technology*, 53(17): 10157–10165
- Liu H B, Chen T H, Xie Q Q, Zou X H, Chen C, Frost R L. 2015. The functionalization of limonite to prepare NZVI and its application in decomposition of *p*-nitrophenol. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(9): 374
- Liu H B, Chen T H, Zou X H, Qing C S, Frost R L. 2013a. Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta*, 568: 115–121
- Liu H B, Chen T H, Zou X H, Xie Q Q, Qing C S, Chen D, Frost R L. 2013b. Removal of phosphorus using NZVI derived from reducing natural goethite. *Chemical Engineering Journal*, 234: 80–87
- Liu J, Pearce C I, Liu C X, Wang Z M, Shi L, Arenholz E, Rosso K M. 2013c. Fe_{3-x}Ti_xO₄ nanoparticles as tunable probes of microbial metal oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 135(24): 8896–8907
- Liu J, Pearce C I, Shi L, Wang Z M, Shi Z, Arenholz E, Rosso K M. 2016c. Particle size effect and the mechanism of hematite reduction by the outer membrane cytochrome OmcA of *Shewanella oneidensis* MR-1. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 193: 160–175
- Liu J, Wang Z M, Belchik S M, Edwards M J, Liu C X, Kennedy D W, Merkley E D, Lipton M S, Butt J N, Richardson D J, Zachara J M, Fredrickson J K, Rosso K M, Shi L. 2012. Identification and characterization of MtoA: A decaheme *c*-type cytochrome of the neutrophilic Fe(II)-oxidizing bacterium *Sideroxydans lithotrophicus* ES-1. *Frontiers in Microbiology*, 3: 37
- Liu J, Wang Z W, Sheng A X, Liu F, Qin F Y, Wang Z L. 2016d. In situ observation of hematite nanoparticle aggregates using liquid cell transmission electron microscopy. *Environmental Science & Technology*, 50(11): 5606–5613
- Liu P, He H P, Wei G L, Liang X L, Qi F H, Tan F D, Tan W, Zhu J X, Zhu R L. 2016e. Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182: 476–484
- Liu P, He H P, Wei G L, Liu D, Liang X L, Chen T H, Zhu J X, Zhu R L. 2017a. An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation: Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship. *Microporous and Mesoporous Materials*, 239: 101–110
- Liu P, Wei G L, Liang X L, Chen D, He H P, Chen T H, Xi Y F, Chen H L, Han D H, Zhu J X. 2018b. Synergetic effect of Cu and Mn oxides supported on palygorskite for the catalytic oxidation of formaldehyde: Dispersion, microstructure, and catalytic performance. *Applied Clay Science*, 161: 265–273
- Liu S, Wu P X, Chen M Q, Yu L F, Kang C X, Zhu N W, Dang Z. 2017b. Amphoteric modified vermiculites as adsorbents for enhancing removal of organic pollutants: Bisphenol A and Tetrabromobisphenol A. *Environmental Pollution*, 228: 277–286
- Liu S, Wu P X, Yu L F, Li L P, Gong B N, Zhu N W, Dang Z, Yang, C. 2017c. Preparation and characterization of organo-vermiculite based on phosphatidylcholine and adsorption of two typical antibiotics. *Applied Clay Science*, 137: 160–167
- Liu Y Y, Liu C X, Nelson W C, Shi L, Xu F, Liu Y D, Yan A L, Zhong L R, Thompson C, Fredrickson J K, Zachara J M. 2017d. Effect of water chemistry and hydrodynamics on nitrogen transformation activity and microbial community functional potential in hyporheic zone sediment columns. *Environmental Science & Technology*, 51(9): 4877–4886
- Long H, Wu P X, Yang L, Huang Z J, Zhu N W, Hu Z X. 2014. Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of en-

- hanced adsorption property through surface modification by ethylamine. *Journal of Colloid and Interface Science*, 428: 295–301
- Long H, Wu P X, Zhu N W. 2013. Evaluation of Cs^+ removal from aqueous solution by adsorption on ethylamine-modified montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 225: 237–244
- Lu A H, Li Y, Ding H R, Xu X M, Li Y Z, Ren G P, Liang J, Liu Y W, Hong H, Chen N, Chu S Q, Liu F F, Li Y, Wang H R, Ding C, Wang C Q, Lai Y, Liu J, Dick J, Liu K H, Hochella Jr M F. 2019a. Photoelectric conversion on Earth's surface via widespread Fe- and Mn-mineral coatings. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(20): 9741–9746
- Lu A H, Li Y, Jin S, Wang X, Wu X L, Zeng C P, Li Y, Ding H R, Hao R X, Lv M, Wang C Q, Tang Y Q, Dong H L. 2012b. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis. *Nature Communications*, 3: 768
- Lu A H, Li Y, Jin S. 2012a. Interactions between semiconducting minerals and bacteria under light. *Elements*, 8(2): 125–130
- Lu A H, Li Y, Wang X, Ding H R, Zeng C P, Yang X X, Hao R X, Wang C Q, Santosh M. 2013. Photoelectrons from minerals and microbial world: A perspective on life evolution in the early Earth. *Precambrian Research*, 231: 401–408
- Lu A H, Li Y. 2012. Light Fuel Cell (LFC): A novel device for interpretation of microorganisms-involved mineral photochemical process. *Geomicrobiology Journal*, 29(3): 236–243
- Lu P, Chen T H, Liu H B, Li P, Peng S C, Yang Y. 2019b. Green preparation of nanoporous pyrrhotite by thermal treatment of pyrite as an effective Hg(II) adsorbent: Performance and mechanism. *Minerals*, 9(2): 74
- Luo Y, Li H, Huang Y R, Zhao T L, Yao Q Z, Fu S Q, Zhou G T. 2018. Bacterial mineralization of struvite using MgO as magnesium source and its potential for nutrient recovery. *Chemical Engineering Journal*, 351: 195–202
- Meng F L, Wang C Q, Li Y, Lu A H, Mei F, Liu J Y, Du J Y, Zhang Y. 2015. Psammoma bodies in two types of human ovarian tumours: A mineralogical study. *Mineralogy and Petrology*, 109(3): 357–365
- Peng H, Pearce C I, Huang W F, Zhu Z L, N' Diaye A T, Rosso K M, Liu J. 2018. Reversible Fe(II) uptake/release by magnetite nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 5(7): 1545–1555
- Peng H, Pearce C I, N' Diaye A T, Zhu Z L, Ni J R, Rosso K M, Liu J. 2019. Redistribution of electron equivalents between magnetite and aqueous Fe^{2+} induced by a model quinone compound AQDS. *Environmental Science & Technology*, 53(4): 1863–1873
- Peng S C, Xue J, Shi C B, Wang J, Chen T H, Yue Z B. 2014. Iron-enhanced anaerobic digestion of cyanobacterial biomass from Lake Chao. *Fuel*, 117(1): 1–4
- Ren G P, Ding H R, Li Y, Lu A H. 2016. Natural hematite as a low-cost and earth-abundant cathode material for performance improvement of microbial fuel cells. *Catalysts*, 6(10): 157
- Ren G P, Sun M Y, Sun Y, Li Y, Wang C Q, Lu A H, Ding H R. 2017a. A cost-effective birnessite-silicon solar cell hybrid system with enhanced performance for dye decolorization. *RSC Advances*, 7(76): 47975–47982
- Ren G P, Sun Y, Ding Y, Lu A H, Li Y, Wang C Q, Ding H R. 2018a. Enhancing extracellular electron transfer between *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 and light driven semiconducting birnessite. *Bioelectrochemistry*, 123: 233–240
- Ren G P, Sun Y, Lu A H, Li Y, Ding H R. 2018b. Boosting electricity generation and Cr(VI) reduction based on a novel silicon solar cell coupled double-anode (photoanode/bioanode) microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 408: 46–50
- Ren G P, Sun Y, Sun M Y, Li Y, Lu A H, Ding H R. 2017b. Visible light enhanced extracellular electron transfer between a hematite photoanode and *Pseudomonas aeruginosa*. *Minerals*, 7(12): 230
- Ren G P, Yan Y C, Nie Y, Lu A H, Wu X L, Li Y, Wang C Q, Ding H R. 2019. Natural extracellular electron transfer between semiconducting minerals and electroactive bacterial communities occurred on the rock varnish. *Frontiers in Microbiology*, 10: 293
- Ren G P, Yan Y C, Sun M Y, Wang X, Wu X L, Li Y, Lu A H, Ding H R. 2018c. Considerable bacterial community structure coupling with extracellular electron transfer at karst area stone in Yunnan, China. *Geomicrobiology Journal*, 35(5): 424–431
- Ruan B, Wu P X, Chen M Q, Lai X L, Chen L Y, Yu L F, Gong B N, Kang C X, Dang Z, Shi Z Q, Liu Z H. 2018a. Immobilization of *Sphingomonas* sp. GY2B in polyvinyl alcohol-alginate-kaolin beads for efficient degradation of phenol against unfavorable environmental factors. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162: 103–111
- Ruan B, Wu P X, Lai X L, Wang H M, Li L P, Chen L Y, Kang C X, Zhu N W, Dang Z, Lu G N. 2018b. Effects of *Sphingomonas* sp. GY2B on the structure and physicochemical properties of stearic acid-modified montmorillonite in the biodegradation of phenanthrene. *Applied Clay Science*, 156: 36–44
- Ruan B, Wu P X, Wang H M, Li L P, Yu L F, Chen L Y, Lai X L, Zhu N W, Dang Z, Lu G N. 2018c. Effects of interaction between montmorillonite and *Sphingomonas* sp. GY2B on the physical and chemical properties of montmorillonite in the clay-modulated biodegradation of phenanthrene. *Environmental Chemistry*, 15(5): 296–305
- Sheng A X, Liu F, Shi L, Liu J. 2016b. Aggregation kinetics of hematite particles in the presence of outer membrane cytochrome OmcA of *Shewanella oneidensis* MR-1. *Environmental Science & Technology*, 50(20): 11016–11024
- Sheng A X, Liu F, Xie N, Liu J. 2016a. Impact of proteins on aggregation kinetics and adsorption ability of hematite nanoparticles in aqueous dispersions. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2228–2235
- Sheng A X, Liu J, Li X X, Qafoku O, Collins R N, Jones A M, Pearce C I, Wang C M, Ni J R, Lu A H, Rosso K M. 2020. Labile Fe(III) from sorbed Fe(II) oxidation is the key intermediate in Fe(II)-catalyzed ferrihydrite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 272: 105–120
- Shi L, Dong H L, Reguera G, Beyenal H, Lu A H, Liu J, Yu H Q, Fredrickson J K. 2016. Extracellular electron transfer mechanisms between microorganisms and minerals. *Nature Reviews Microbiology*, 14(10): 651–662
- Song Y R, Yuan P, Wei Y F, Liu D, Tian Q, Zhou J M, Du P X,

- Deng L L, Chen F R, Wu H H. 2019. Constructing Hierarchically porous nestlike $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ @ diatomite composite with high specific surface area for efficient phosphate removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(51): 23166–23174
- Tan D Y, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Liu D, He H P. 2015a. Methoxy-modified kaolinite as a novel carrier for high-capacity loading and controlled-release of the herbicide amitrole. *Scientific Reports*, 5: 8870
- Tan J, Wang J, Xue J, Liu S Y, Peng S C, Ma D, Chen T H, Yue Z B. 2015b. Methane production and microbial community analysis in the goethite facilitated anaerobic reactors using algal biomass. *Fuel*, 145: 196–201
- Tang T, Yue Z B, Wang J, Chen T H, Qing C S. 2018. Goethite promoted biodegradation of 2, 4-dinitrophenol under nitrate reduction condition. *Journal of Hazardous Materials*, 343: 176–180
- Tran L, Wu P X, Zhu Y J, Liu S, Zhu N W. 2015a. Comparative study of Hg(II) adsorption by thiol- and hydroxyl-containing bifunctional montmorillonite and vermiculite. *Applied Surface Science*, 356: 91–101
- Tran L, Wu P X, Zhu Y J, Yang L, Zhu N W. 2015b. Highly enhanced adsorption for the removal of Hg(II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 445: 348–356
- Wang C Q, Yang R C, Li Y, Xiong C E, Zhao W W, Liu J Y, Zhang B, Lu A H. 2011. A study on psammoma body mineralization in meningiomas. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 106(5): 229–234
- Wang H M, Wu P X, Liu J, Yang S S, Ruan B, Rehman S, Liu L T, Zhu N W. 2020. The regulatory mechanism of *Chryseobacterium* sp. resistance mediated by montmorillonite upon cadmium stress. *Chemosphere*, 240: 124851
- Wang H R, Ding H R, Li Y, Yang X X, Wang C Q, Lu A H. 2017. Mineral structure transformation of goethite in the bioreduction process by *Cronobacter sakazakii*. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 7055–7060
- Wang Y B, Lin X Q, Wen K, Zhu J X, He H P. 2015a. Effects of organic templates on the structural properties of porous clay heterostructures: A non-micellar template model for porous structure. *Journal of Porous Materials*, 22(1): 219–228
- Wang Y B, Su X L, Lin X Q, Zhang P, Wen K, Zhu J X, He H P. 2015b. The non-micellar template model for porous clay heterostructures: A perspective from the layer charge of base clay. *Applied Clay Science*, 116–117: 102–110
- Wang Y B, Su X L, Xu Z, Wen K, Zhang P, Zhu J X, He H P. 2016a. Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures *via* carbonization of soft-template and their adsorption performance for toluene. *Applied Surface Science*, 363: 113–121
- Wang Y B, Zhang P, Wen K, Su X L, Zhu J X, He H P. 2016b. A new insight into the compositional and structural control of porous clay heterostructures from the perspective of NMR and TEM. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 224: 285–293
- Wei X P, Wu H H, He G P, Guan Y F. 2017a. Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 321: 408–416
- Wei X P, Wu H H, Sun F. 2017b. Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a Fenton catalyst with efficient degradation of phenol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 504: 611–619
- Wei Y F, Yuan P, Liu D, Losic D, Tan D Y, Chen F R, Liu H C, Zhou J M, Du P X, Song Y R. 2019. Activation of natural halloysite nanotubes by introducing lanthanum oxycarbonate nanoparticles *via* co-calcination for outstanding phosphate removal. *Chemical Communications*, 55(14): 2110–2113
- Wei Y F, Yuan P, Song Y R, Liu D, Losic D, Tan D Y, Chen F R, Liu H C, Du P X, Zhou J M. 2018. Activating 2D nano-kaolinite using hybrid nanoparticles for enhanced phosphate capture. *Chemical Communications*, 54(82): 11649–11652
- Wu H H, Dou X W, Deng D Y, Guan Y F, Zhang L G, He G P. 2012a. Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution *via* a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite. *Environmental Technology*, 33(13–15): 1545–1552
- Wu H H, Xie H R, He G P, Guan Y F, Zhang Y L. 2016. Effects of the pH and anions on the adsorption of tetracycline on iron-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119: 161–169
- Wu P X, Dai Y P, Long H, Zhu N W, Li P, Wu J H, Dang Z. 2012b. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 191: 288–296
- Wu P X, Li S Z, Ju L T, Zhu N W, Wu J H, Li P, Dang Z. 2012c. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 219–220: 283–288
- Wu P X, Li W, Zhu Y J, Tang Y N, Zhu N W, Guo C L. 2014a. The protective effect of layered double hydroxide against damage to DNA induced by heavy metals. *Applied Clay Science*, 100: 76–83
- Wu P X, Liu C M, Huang Z J, Wang W M. 2014b. Enhanced dechlorination performance of 2, 4-dichlorophenol by vermiculite supported iron nanoparticles doped with palladium. *RSC Advances*, 4(49): 25580–25587
- Xia Y, Li F F, Jiang Y S, Xia M S, Xue B, Li Y J. 2014. Interface actions between TiO_2 and porous diatomite on the structure and photocatalytic activity of TiO_2 -diatomite. *Applied Surface Science*, 303: 290–296
- Xiang Y, Zhu Y, Lu J, Zhu C Z, Zhu M Y, Xie Q Q, Chen T H. 2019. $\text{Co}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyzed oxidative degradation of gaseous benzene: Preparation, characterization and its catalytic properties. *Solid State Sciences*, 93: 79–86
- Xiao Y X, Li Y Z, Ding H R, Li Y, Lu A H. 2018. The fine characterization and potential photocatalytic effect of semiconducting metal minerals in Danxia landforms. *Minerals*, 8: 554
- Xu C Q, Wu H H, Gu F L. 2014. Efficient adsorption and photocatalytic degradation of Rhodamine B under visible light irradiation over $\text{BiOBr}/\text{montmorillonite}$ composites. *Journal of Hazardous Materials*, 275: 185–192
- Xu L, Xie Q Q, Chen T H, Li P, Yang Y, Zhou Y F. 2017. Constraint

- of nanometer-sized pyrite crystals on oxidation kinetics and weathering products. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(9): 6962–6966
- Xu X M, Ding H R, Li Y, Lu A H, Li Y, Wang C Q. 2018. Mineralogical characteristics of Mn coatings from different weathering environments in China: Clues on their formation. *Mineralogy and Petrology*, 112(5): 671–683
- Xu X M, Li Y, Li Y Z, Lu A H, Qiao R X, Liu K H, Ding H R, Wang C Q. 2019. Characteristics of desert varnish from nanometer to micrometer scale: A photo-oxidation model on its formation. *Chemical Geology*, 522: 55–70
- Yang S S, Duan X D, Liu J Q, Wu P X, Li C Q, Dong X B, Zhu N W, Dionysiou D D. 2020a. Efficient peroxymonosulfate activation and bisphenol A degradation derived from mineral-carbon materials: Key role of double mineral-templates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267: 118701
- Yang S S, Huang Z Y, Wu P X, Li Y H, Dong X B, Li C Q, Zhu N W, Duan X D, Dionysiou D D. 2020b. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_{3-x}\text{@ Graphene@ Montmorillonite}$ catalyst with oxygen vacancies through peroxymonosulfate activation: Role of halogen and α -hydroxyalkyl radicals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 260: 118129
- Yang S S, Wu P X, Chen L Y, Li L G, Huang Z J, Liu S, Li L P. 2016a. A facile method to fabricate N-doped graphene-like carbon as efficient electrocatalyst using spent montmorillonite. *Applied Clay Science*, 132–133: 731–738
- Yang S S, Wu P X, Liu J Q, Chen M Q, Ahmed Z, Zhu N W. 2018a. Efficient removal of bisphenol A by superoxide radical and singlet oxygen generated from peroxymonosulfate activated with Fe^0 -montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*, 350: 484–495
- Yang S S, Wu P X, Yang Q L, Zhu N W, Lu G N, Dang Z. 2017a. Regeneration of iron-montmorillonite adsorbent as an efficient heterogeneous Fenton catalytic for degradation of Bisphenol A: Structure, performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 328: 737–747
- Yang S S, Wu P X, Ye Q Y, Li W, Chen M Q, Zhu N W. 2018b. Efficient catalytic degradation of bisphenol A by novel Fe^0 - vermiculite composite in photo-Fenton system: Mechanism and effect of iron oxide shell. *Chemosphere*, 208: 335–342
- Yang X G, Li Y, Lu A H, Yan Y H, Wang C Q, Wong P K. 2011. Photocatalytic reduction of carbon tetrachloride by natural sphalerite under visible light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7): 1915–1921
- Yang Y, Chen T H, Li P, Qing C S, Xie Q Q, Zhan X M. 2016b. Immobilization of copper under an acid leach of colloidal pyrite waste rocks by a fixed-bed column. *Environmental Earth Sciences*, 75(3): 205
- Yang Y, Chen T H, Li P, Xie Q Q, Zhan X M. 2017b. Cu removal from acid mine drainage by modified pyrite: Batch and column experiments. *Mine Water and the Environment*, 36(3): 371–378
- Yang Y, Chen T H, Morrison L, Gerrity S, Collins G, Porca E, Li R H, Zhan X M. 2017c. Nanostructured pyrrhotite supports autotrophic denitrification for simultaneous nitrogen and phosphorus removal from secondary effluents. *Chemical Engineering Journal*, 328: 511–518
- Yao D F, Wang J, Chen T H, Tan J, Wang G W. 2016. Methanogenic and carbon sequestration process facilitated by goethite and hematite in the presence of dissimilatory iron-reducing bacteria. *Fresenius Environmental Bulletin*, 25(6): 1883–1891
- Yao D F, Zhang X, Wang G W, Chen T H, Wang J, Yue Z B, Wang Y. 2017. A novel parameter for evaluating the influence of iron oxide on the methanogenic process. *Biochemical Engineering Journal*, 125: 144–150
- You Y S, Zheng S L, Zang H M, Liu F, Liu F H, Liu J. 2019. Stimulatory effect of magnetite on the syntrophic metabolism of *Geobacter* co-cultures: Influences of surface coating. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 82–96
- Yu W B, Deng L L, Yuan P, Liu D, Yuan W W, Chen F R. 2015a. Preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance for benzene adsorption: The effects of desilication. *Chemical Engineering Journal*, 270: 450–458
- Yu W B, Deng L L, Yuan P, Liu D, Yuan W W, Liu P, He H P, Li Z H, Chen F R. 2015b. Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448: 545–552
- Yu W B, Yuan P, Liu D, Deng L L, Yuan W W, Tao B, Cheng H F, Chen F R. 2015c. Facile preparation of hierarchically porous diatomite/MFI-type zeolite composites and their performance of benzene adsorption: The effects of NaOH etching pretreatment. *Journal of Hazardous Materials*, 285: 173–181
- Yuan P, Liu D, Zhou J M, Tian Q, Song Y R, Wei H H, Wang S, Zhou J Y, Deng L L, Du P X. 2019. Identification of the occurrence of minor elements in the structure of diatomaceous opal using FIB and TEM-EDS. *American Mineralogist*, 104(9): 1323–1335
- Yuan W W, Yuan P, Liu D, Deng L L, Zhou J M, Yu W B, Chen F R. 2016a. A hierarchically porous diatomite/silicalite-1 composite for benzene adsorption/desorption fabricated via a facile pre-modification *in situ* synthesis route. *Chemical Engineering Journal*, 294: 333–342
- Yuan W W, Yuan P, Liu D, Yu W B, Deng L L, Chen F R. 2015. Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 206: 184–193
- Yuan W W, Yuan P, Liu D, Yu W B, Laipan M, Deng L L, Chen F R. 2016b. *In situ* hydrothermal synthesis of a novel hierarchically porous TS-1/modified-diatomite composite for methylene blue (MB) removal by the synergistic effect of adsorption and photocatalysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 462: 191–199
- Yue Z B, Li Q, Li C C, Chen T H, Wang J. 2015a. Component analysis and heavy metal adsorption ability of extracellular polymeric substances (EPS) from sulfate reducing bacteria. *Bioresource Technology*, 194: 399–402
- Yue Z B, Ma D, Peng S C, Zhao X, Chen T H, Wang J. 2016. Integrated utilization of algal biomass and corn stover for biofuel production. *Fuel*, 168: 1–6
- Yue Z B, Ma D, Wang J, Tan J, Peng S C, Chen T H. 2015b. Goe-

thite promoted anaerobic digestion of algal biomass in continuous stirring-tank reactors. *Fuel*, 159: 883–886

Zeng C P, Li Y, Lu A H, Ding H R, Wang X, Wang C Q. 2012. Electrochemical interaction of a heterotrophic bacteria *Alcaligenes faecalis* with a graphite cathode. *Geomicrobiology Journal*, 29 (3): 244–249

Zhang C A, Chen T H, Liu H B, Chen D, Xu B, Qing C S. 2018. Low temperature SCR reaction over nano-structured Fe-Mn oxides: Characterization, performance, and kinetic study. *Applied Surface Science*, 457: 1116–1125

Zhang X, Zhou Y F, Xie Q Q, Gao Y, Yue Z B, Chen T H. 2019. Effects of adsorbed inorganic anions on the magnetic properties of calcination-prepared porous maghemite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 46(8): 751–758

Zhao T L, Li H, Huang Y R, Yao Q Z, Huang Y, Zhou G T. 2019. Microbial mineralization of struvite: Salinity effect and its implication for phosphorus removal and recovery. *Chemical Engineering Journal*, 358: 1324–1331

Zhou S G, Tang J H, Yuan Y, Yang G Q, Xing B S. 2018. TiO₂ nanoparticle-induced nanowire formation facilitates extracellular electron transfer. *Environmental Science & Technology Letters*, 5(9): 564–570

Zhou Y F, Gao Y, Xie Q Q, Wang J, Yue Z B, Wei L, Yang Y, Li L, Chen T H. 2019. Reduction and transformation of nanomagnetite and nanomaghemite by a sulfate-reducing bacterium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 66–81

Zhu D, Wang J, Chen T H, Tan J, Yao D F. 2015. Comparison of hematite-facilitated anaerobic digestion of acetate and beef extract. *Environmental Technology*, 36(18): 2295–2299

Zhu J X, Zhang P, Wang Y B, Wen K, Su X L, Zhu R L, He H P, Xi Y F. 2018a. Effect of acid activation of palygorskite on their toluene adsorption behaviors. *Applied Clay Science*, 159: 60–67

Zhu Y P, Zhu R L, Yan L X, Fu H Y, Xi Y F, Zhou H J, Zhu G Q, Zhu J X, He H P. 2018b. Visible-light Ag/AgBr/ferrihydrite catalyst with enhanced heterogeneous photo-Fenton reactivity via electron transfer from Ag/AgBr to ferrihydrite. *Applied Catalysis B: Environmental*, 239: 280–289

Zhu Y P, Zhu R L, Zhu G Q, Wang M M, Chen Y N, Zhu J X, Xi Y F, He H P. 2018c. Plasmonic Ag coated Zn/Ti-LDH with excellent photocatalytic activity. *Applied Surface Science*, 433: 458–467

Zou X H, Chen T H, Liu H B, Zhang P, Chen D, Zhu C Z. 2016. Catalytic cracking of toluene over hematite derived from thermally treated natural limonite. *Fuel*, 177: 180–189

Zou X H, Ma Z Y, Liu H B, Chen D, Wang C, Zhang P, Chen T H. 2018. Green synthesis of Ni supported hematite catalysts for syngas production from catalytic cracking of toluene as a model compound of biomass tar. *Fuel*, 217: 343–351

曹维政, 朱云, 鲁安怀, 李艳, 王清华, 张虢雷, 王浩然, 杨晓雪, 王长秋, 董海良. 2011. 两株异化铁还原菌与蒙脱石交互作用实验研究. *矿物岩石地球化学通报*, 30(3): 311–316

曾翠平, 鲁安怀, 李艳, 吴婧, 王鑫, 丁竑瑞, 颜云花. 2011. 红壤中微生物群落对半导体矿物日光催化作用的响应. *高校地质学报*, 17(1): 101–106

陈平, 陈天虎, 徐亮, 赵月领, 周跃飞, 徐晓春, 谢巧勤. 2019. 铜陵叶山铁矿赤铁矿微尺度矿物学研究及地质意义. *岩石学报*, 35(1): 177–192

丁聪, 李艳, 李岩, 鲁安怀. 2016. 同步辐射软 x 射线吸收谱与发射谱测定天然针铁矿能带结构. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 349–354

丁聪, 李艳, 鲁安怀. 2015. 掺杂 Fe、Cd 闪锌矿电子结构的第一性原理计算. *岩石矿物学杂志*, 34(3): 382–386

丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀, 王鑫, 曾翠平, 颜云花, 王长秋. 2011b. 微生物还原铁氧化物矿物的电化学研究. *矿物岩石地球化学通报*, 30(3): 299–303, 310

丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀, 王长秋. 2011a. 天然金红石可见光催化强化微生物还原作用的研究. *矿物学报*, 31(4): 629–633

丁竑瑞, 李艳, 鲁安怀. 2012. 双室电化学体系中产电微生物与黄铁矿单晶协同电子转移反应. *地球科学-中国地质大学学报*, 37(2): 313–318

杜可清, 吴宏海, 朱慧琳, 魏西鹏, 管玉峰, 蓝冰燕. 2016. Fe(II)/阳离子掺杂针铁矿矿物系统对 2-NP 的还原转化性能研究. *岩石矿物学杂志*, 35(6): 1075–1084

杜巍, 吴宏海, 魏西鹏, 管玉峰, 何广平, 张延霖. 2015. Fe(II)改性蒙脱石去除 Cr(VI) 的性能及其机理研究. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 47(6): 63–71

黄绍福, 叶捷, 周顺桂. 2019. 赤铁矿抑制硫酸盐废水厌氧消化产甲烷过程中硫化氢形成与机制. *环境科学*, 40(4): 1857–1864

江强明, 张姚娜, 吴宏海. 2011. 软阳离子钾改性蒙脱石矿物对硝基苯的强化吸附实验研究. *岩石矿物学杂志*, 30(6): 1074–1080

李平, 陈天虎, 杨燕, 谢巧勤, 谢晶晶. 2013. 氮气保护下热处理胶状黄铁矿的矿物特性演化. *硅酸盐学报*, 41(11): 1564–1570

李倩, 俞颖, 赵雅兰, 朱丽君, 冯雄汉, 刘凡, 邱国红. 2011. 锰铁矿氧化硫化物特性与动力学研究. *环境科学*, 32(7): 2102–2108

梁剑滔, 卢鹏澄, 寇卓瑶, 赵丹, 吴宏海. 2019. 黏土矿物界面吸附 Fe(II) 耦合对邻硝基苯酚还原转化的增强机理研究. *岩石矿物学杂志*, 38(6): 775–781

刘娟, 李晓旭, 刘枫, 张逸潇. 2018. 铁氧化物-微生物界面电子传递的分子机制研究进展. *矿物岩石地球化学通报*, 37(1): 39–47

刘偲麟, 姜亮, 李艳, 王长秋, 丁竑瑞, 李源, 鲁安怀. 2017. 人体颈椎黄韧带中二羟焦磷酸钙和碳羟磷灰石的矿物学成因探讨. *中国科学: 技术科学*, 47(6): 646–655

鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 王长秋, 许晓明, 刘菲菲, 刘雨薇, 朱莹, 黎晏彰. 2020. 天然矿物光电效应: 矿物非经典光合作用. *地学前缘*, 27, doi: 10.13745/j.esf.sf.2020.5.35

鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 王长秋. 2018. 矿物光电子能量及矿物与微生物协同作用. *矿物岩石地球化学通报*, 37(3): 1–15

鲁安怀, 李艳, 丁竑瑞, 王长秋. 2019. 地表“矿物膜”: 地球“新圈层”. *岩石学报*, 35(1): 119–128

鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁竑瑞, 曾翠平, 郝瑞霞, 王长秋. 2013. 半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径. *微生物学通报*, 40(1): 190–202

鲁安怀, 李艳, 王鑫, 丁竑瑞, 刘熠, 王长秋. 2014a. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用. *地学前缘*, 21(3): 256–264

鲁安怀,李艳,王鑫,丁竑瑞,刘熠,王长秋. 2014c. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用. 地学前缘, 21(3): 256-264

鲁安怀,王鑫,李艳,丁竑瑞,王长秋,曾翠平,郝瑞霞,杨晓雪. 2014b. 矿物光电子与地球早期生命起源及演化初探. 中国科学: 地球科学, 44(6): 1117-1123

鲁安怀,王长秋,李艳,等. 2015. 矿物学环境属性概论. 北京: 科学出版社

鲁安怀,王长秋,李艳. 2012. 生命活动过程中无机矿化作用现象及其环境效应. 科学, 64(4): 14-17

鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展. 高校地质学报, 6(2): 245-251

罗瑶,李珊,谭文峰,刘凡,蔡崇法,邱国红. 2016. 水锰矿氧化水溶性硫化物过程及其影响因素. 环境科学, 37(4): 1539-1545

孟繁露,李源,李艳,王长秋,鲁安怀,梅放. 2015. 人体乳腺癌矿化的同步辐射研究. 岩石矿物学杂志, 34(6): 957-962

孟繁露,王长秋,李艳,鲁安怀,梅放,柳剑英. 2013. 锌在人体病理性矿化灶中分布的地球化学讨论. 岩石矿物学杂志, 32(6): 789-796

邱轩,石良. 2017. 微生物和含铁矿物之间的电子交换. 化学学报, 75(6): 583-593

任桂平,鲁安怀,李艳,王长秋,丁竑瑞. 2020. 地表“矿物膜”半导体矿物光电子调控微生物群落结构演化特性研究. 地学前缘, 27, doi: 10.13745/j.esf.sf.2020.5.53

任桂平,孙曼仪,鲁安怀,丁竑瑞,李艳. 2017a. 天然赤铁矿促进红壤微生物胞外电子传递机制研究. 矿物岩石地球化学通报, 36(1): 92-97

任桂平,孙曼仪,鲁安怀,李艳,丁竑瑞. 2017b. 纳米赤铁矿电极光电催化特性及苯酚降解活性研究. 岩石矿物学杂志, 36(6): 825-832

任桂平,孙曼仪,鲁安怀,李艳,丁竑瑞. 2017c. 纳米水钠锰矿可见光光电化学响应与甲基橙降解活性. 矿物学报, 37(4): 373-379

任桂平,孙元,孙曼仪,鲁安怀,李艳,丁竑瑞. 2017d. 太阳能电池协同强化水钠锰矿光电催化染料降解研究. 岩石矿物学杂志, 36(6): 851-857

王小明,彭晶,徐欢欢,谭文峰,刘凡,黄巧云,冯雄汉. 2017. As(V)浓度和环境因子对硫酸盐绿锈转化的影响及其机制. 化学学报, 75(6): 608-616

王鑫,鲁安怀,李艳,颜云花,曾翠平,丁竑瑞,王长秋. 2011. 天然闪锌矿光催化协同 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 生长及抑制自身分解作用实验研究. 矿物学报, 31(4): 641-646

王长秋,赵文雯,鲁安怀,熊翠娥,梅放,柳剑英. 2011. 几种乳腺疾病矿化特征初步研究. 高校地质学报, 17(1): 29-38

武春媛,周顺桂,李芳柏. 2012. 腐殖质/铁氧化物协同促进 2, 4-D 微生物厌氧降解. 现代农药, 11(5): 15-19

肖育雄,黎晏彰,丁竑瑞,李艳,鲁安怀. 2019. 湖南新宁崑山丹霞红层天然半导体矿物的矿物学特征研究. 北京大学学报(自然科学版), 55(5): 915-923

谢函芮,吴宏海,管玉峰,何广平. 2015. 羟基铁聚合阳离子插层蒙脱石对盐酸四环素的吸附特性研究. 岩石矿物学杂志, 34(6): 873-879

谢巧勤,陈天虎,范子良,徐晓春,周跃飞,石文兵,谢晶晶. 2014. 铜陵新桥硫铁矿床中胶状黄铁矿微尺度观察及其成因探讨. 中国科学: 地球科学, 44(12): 2665-2674

熊翠娥,王长秋,鲁安怀,李艳,梅放,柳剑英,朱梅倩,张波. 2011b. 乳腺纤维腺瘤病灶中钙化的矿物学研究. 矿物学报, 31(4): 713-718

熊翠娥,王长秋,鲁安怀,李艳,梅放,柳剑英. 2011a. 乳腺炎症及增生症病灶中钙化的矿物学研究. 岩石矿物学杂志, 30(6): 1014-1020

徐亮,谢巧勤,陈天虎,周跃飞,徐晓春,庆承松,李平. 2017. 铜陵矿集区层状硫化物矿床成因——来自胶状黄铁矿-菱铁矿型矿石矿物学制约. 地质论评, 63(6): 1523-1534

徐亮,谢巧勤,周跃飞,陈平,孙少华,陈天虎. 2019. 安徽铜陵矿集区铜官山矿田胶状黄铁矿矿物学特征及其对成矿作用的制约. 岩石学报, 35(12): 3721-3733

许晓明,李艳,丁竑瑞,李岩,鲁安怀. 2017a. 3 种典型富锰沉积物的形貌学与矿物学特征. 岩石矿物学杂志, 36(6): 765-778

许晓明,李艳,李岩,丁竑瑞,王浩然,鲁安怀. 2017b. 中国干旱与湿润地区岩石漆光谱学特征研究. 矿物岩石地球化学通报, 36(2): 299-307

杨青霞,吴宏海,杨璐瑶,李观燕,管玉峰,何广平. 2016. 蒙脱石及其热改性产物对间二硝基苯的吸附性能对比. 矿物学报, 36(3): 391-396

杨晓雪,王浩然,李艳,朱云,丁竑瑞,鲁安怀. 2013. 胶质芽孢杆菌 3027 对钙基蒙脱石的矿物结构影响. 岩石矿物学杂志, 32(6): 767-772

姚敦璠,陈天虎,王进,周跃飞,岳正波. 2013. 天然和水热合成针铁矿对有机物厌氧分解释放 CH₄ 的影响. 环境科学, 34(2): 635-641

殷辉,冯雄汉,邱国红,谭文峰,刘凡. 2011. 掺钴水钠锰矿对铅的吸附及对砷的氧化. 环境科学, 32(7): 2092-2101

殷辉,谭文峰,冯雄汉,崔浩杰,邱国红,刘凡. 2012. 含 Ni 六方水钠锰矿的表征及其对 Pb²⁺(Zn²⁺) 环境行为的影响. 土壤学报, 49(3): 417-427

余萍,李艳,鲁安怀,曾翠平,王鑫,丁竑瑞. 2013. 光电子作用下土壤微生物粪产碱杆菌反硝化性能研究. 岩石矿物学杂志, 32(6): 761-766

张岩,李艳,鲁安怀,王长秋,梅放,柳剑英,杨重庆,李康. 2017. 人体几种典型病理性钙化物中碳羟磷灰石的红外光谱研究. 岩石矿物学杂志, 36(6): 909-915

赵丹,肖丹玲,何广平,吴宏海. 2015. Fe(II)/针铁矿复合系统对水中橙黄 G 的吸附-还原脱色研究. 岩石矿物学杂志, 34(1): 97-102

郑权男,薛兵,徐少南,赵以辛,蒋引珊. 2013. 硅藻土中伴生有机质的炭化与吸附性能. 硅酸盐学报, 41(2): 230-234, 239

朱云,曹维政,鲁安怀,王清华,李艳,张虢雷,王长秋. 2011. 胶质芽孢杆菌-蒙脱石相互作用实验研究. 岩石矿物学杂志, 30(1): 121-126