

目次

中国城市碳排放强度的时空演变、动态跃迁及收敛趋势 ..... 杨清可, 王磊, 朱高立, 李颖, 范业婷, 王雅竹 (1869)

交通运输业碳排放效率时空演变及趋势预测 ..... 郑琰, 蒋雪梅, 肖玉杰 (1879)

基于扩展STIRPAT模型LMDI分解的碳排放脱钩因素 ..... 张江艳 (1888)

基于LEAP模型的工业园区碳达峰路径:以南京某国家级开发区为例 ..... 李慧鹏, 李荔, 殷茵, 何文大, 宿杰, 赵秋月 (1898)

高校碳排放核算与分析:以北京A高校为例 ..... 曹睿, 封莉, 张立秋 (1907)

北京市制造业减排降碳协同效应分析和驱动因素 ..... 俞珊, 韩玉花, 牟洁, 张双, 张增杰 (1917)

碳排放权交易价格与全要素生产率:来自中国的证据 ..... 吴雪萍 (1926)

中国城市PM<sub>2.5</sub>和PM<sub>10</sub>时空分布特征和影响因素分析 ..... 李江苏, 段良荣, 张天娇 (1938)

2017~2021年苏皖鲁豫交界区域PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>时空变化特征及影响因素 ..... 陈伟, 徐学哲, 刘文清 (1950)

疫情管控期西安PM<sub>2.5</sub>和O<sub>3</sub>污染特征及成因分析 ..... 原晓红, 张强, 李琦, 谢文豪, 刘跃廷, 樊亭亭, 姜旭朋 (1963)

苏南五市秋冬季PM<sub>2.5</sub>化学组成特征和空间差异 ..... 冯蔚, 丁峰, 尚玥, 谢鸣捷 (1975)

湖北咸宁细颗粒物PM<sub>2.5</sub>来源 ..... 罗怡, 朱宽广, 陈璞琬, 田军, 谢旻, 战杨志豪, 赵润琪 (1983)

邢台氨减排对京津冀PM<sub>2.5</sub>改善的溢出效益 ..... 边泽君, 闻超玉, 郎建垒, 范晓茜, 夏祥晨, 周颖 (1994)

聊城市冬季PM<sub>2.5</sub>载带金属元素污染特征、风险评价及来源分析 ..... 张敬巧, 朱瑶, 曹婷, 燕丽, 王淑兰, 刘铮 (2003)

高原城市拉萨典型VOCs排放源成分谱特征 ..... 郭淑政, 叶春翔, 林伟立, 陈熠, 曾立民, 尹晴晴, 刘雪莉 (2011)

北京市工业园区VOCs污染特征及健康风险评估案例:高新技术产业的环境影响 ..... 王洁, 姚震, 王敏燕, 陈速敏, 龙腾, 王海滨, 李红, 郭秀锐, 郝江虹, 聂磊 (2019)

高温极端天气影响下的成都平原一次典型臭氧污染过程分析 ..... 雷丽娟, 张懿, 罗伊娜, 张潇, 冯森 (2028)

水环境中抗病毒毒物的存在、行为与风险 ..... 葛林科, 李璇艳, 曹胜凯, 郑金帅, 张蓬, 朱超, 马宏瑞 (2039)

黄河小浪底水库地表水中重金属的时空变化与概率健康风险 ..... 王亮, 邓雪娇, 王潇磊, 李明, 刘奕尧, 姜亚敏, 涂响, 张坤锋 (2054)

藏东多曲河流域总富集水化学特征及控制因素 ..... 李敬杰, 连晟, 王明国, 张智印, 张涛 (2067)

西北内陆区降水稳定同位素时空分布特征及其水汽来源 ..... 张炎炎, 辛存林, 郭小燕, 张博, 陈宁, 史延飞 (2080)

基于水化学和氢氧同位素的泰安城区岩溶地下水补给来源及演化过程 ..... 孟令华 (2096)

丹江流域山区地表水-地下水水化学特征及其影响因素 ..... 张子燕, 伏永朋, 王宁涛, 谭建民, 刘亚磊 (2107)

金塔盆地鸳鸯池灌区地下水水化学特征及控制因素 ..... 王晓燕, 韩双宝, 张梦南, 尹德超, 吴呈, 安永会 (2118)

德阳市平原区浅层地下水水化学特征与健康风险评价 ..... 刘楠, 陈盟, 高东东, 吴勇, 王楠楠 (2129)

典型城市河网沉积物微塑料时空分布特征 ..... 许万璐, 范一凡, 钱新 (2142)

抚仙湖流域尺度氮排放清单构建及关键源解析 ..... 王延杰, 梁启斌, 王艳霞, 侯磊, 陈奇伯, 王伟, 李晓琳, 高俊淑 (2150)

过氧化钙/海泡石海藻酸钠缓释凝胶复合材料的制备及其对内源磷的控制性能 ..... 曲思彤, 单苏洁, 王崇铭, 吴玲子, 李大鹏, 黄勇 (2160)

矿物超细颗粒的形成机制、结构特征及其环境行为和效应 ..... 刘振海, 张展华, 袁语欣, 朱盼盼, 陈威, 张彤 (2171)

生物炭固定化菌复合材料在环境修复中的应用研究进展 ..... 孙淑玉, 黄梦鑫, 孔强, 张焕新, 刘继伟 (2185)

微塑料对沸石吸附水体氨氮的影响及其机制 ..... 练建军, 谢诗婷, 吴培, 孟冠军, 陈波 (2195)

紫外老化作用对纳米生物炭吸附环丙沙星的影响机制 ..... 马锋锋, 薛之一, 赵保卫 (2203)

土地利用影响下永定河流域浮游植物群落与环境因子响应 ..... 郭善嵩, 胡恩, 丁一桐, 张嘉渭, 孙长顺, 卢悦, 潘保柱 (2211)

鄱阳湖湿地细菌群落多样性和可培养细菌功能基因丰度 ..... 喻江, 王淳, 龙永, 刘贵花, 李春杰, 范国权, 于镇华 (2223)

典农河沉积物细菌群落结构特征及其与重金属的关系 ..... 刘双羽, 蒙俊杰, 邱小琼, 周瑞娟, 李霖 (2233)

污水处理厂尾水排放对受纳河流细菌和真菌微生物群落的影响 ..... 郭有顺, 余仲, 郝文彬, 孟凡刚 (2246)

宏基因组学分析深度处理阶段污水中细菌的赋存特征及其功能 ..... 胡健双, 王燕, 周政, 汪雅琴, 王秉政, 李激 (2259)

大别山区生境质量时空特征及自然-人为因素驱动机制 ..... 郑亚平, 张俊华, 田惠文, 朱航成, 刘舒, 丁亚鹏 (2268)

基于连续小波变换、SHAP和XGBoost的土壤有机质含量高光谱反演 ..... 叶森, 朱琳, 刘旭东, 黄勇, 陈蓓蓓, 李欢 (2280)

秸秆还田、覆膜和施氮对旱地麦田土壤质量的影响 ..... 叶子壮, 王松燕, 陆潇, 史多鹏, 吕慎强, 李嘉, 杨泽宇, 王林科 (2292)

长期施用有机肥对土壤微塑料赋存及迁移特征的影响 ..... 王长远, 马啸驰, 郭德杰, 刘新红, 马艳, 罗佳 (2304)

土壤盐分变化对N<sub>2</sub>O排放影响:基于Meta分析 ..... 黄艺华, 余冬立, 史祯琦, 胡磊, 潘永春 (2313)

基于土地利用/覆被动态变化的粤港澳大湾区碳储量评价与预测 ..... 郑慧玲, 郑辉峰 (2321)

基于InVEST模型的伏牛山地区生态系统碳储量时空变化模拟 ..... 张哲, 时振钦, 朱文博, 孙梓欣, 赵体侠, 邓文萍, 刘志强 (2332)

防护林建设过程中土壤微生物养分限制与有机碳组分之间的关系 ..... 徐凤璟, 黄懿梅, 黄倩, 申继凯 (2342)

长期秸秆还田褐土有机碳矿化特征及其驱动力 ..... 赵宇航, 殷浩凯, 胡雪纯, 解文艳, 刘志平, 周怀平, 杨振兴 (2353)

冬绿肥覆盖对土壤团聚体及有机碳和AMF多样性的影响 ..... 鲁泽让, 陈佳钰, 李智贤, 李永梅, 罗志章, 杨锐, 田明洋, 赵吉霞, 范茂攀 (2363)

辽河流域氮素时空分布及其对土地利用和降雨的响应 ..... 周波, 李晓光, 童思陈, 吕旭波, 郭朝臣, 雷坤 (2373)

高强度农业种植区不同景观池塘氧化亚氮排放特征 ..... 张欣悦, 肖启涛, 谢晖, 刘臻婧, 邱银国, 罗菊花, 徐向华, 段洪涛 (2385)

生物炭与不同类型氮肥施肥对菜地土壤反硝化细菌群落的影响 ..... 柳晓婉, 刘杏认, 高尚洁, 李贵春 (2394)

大岳山不同林龄人工油松林土壤微生物特征 ..... 马义淑, 曹亚鑫, 牛敏, 张明昱, 程曼, 文永莉 (2406)

基于稀疏样点的土壤重金属含量模拟方法 ..... 张佳琦, 潘瑜春, 高世臣, 赵亚楠, 景胜强, 周艳兵, 郇允兵 (2417)

基于特定源-风险评估模型的兰州黄河风情线绿地土壤重金属污染优先控制源分析 ..... 李军, 李旭, 李开明, 焦亮, 台喜生, 臧飞, 陈伟, 脱新颖 (2428)

西南不同类型紫色土pH变化、重金属累积与潜在生态风险评估 ..... 张海琳, 张雨, 王顶, 谢军, 张跃强, 张宇亭, 王洁, 石孝均 (2440)

重庆某铁矿周边耕地土壤重金属污染评价及来源解析 ..... 廖泽源, 李杰芹, 沈智杰, 李彩霞, 罗程钟, 梅楠, 张成, 王定勇 (2450)

金属矿区周边农田土壤与农作物重金属健康风险评估 ..... 魏洪斌, 罗明, 向奎, 查理思 (2461)

赤泥基纳米零价铁对多金属污染土壤修复效果 ..... 刘龙宇, 杨世利, 赵黄诗雨, 常凯威, 余江 (2473)

施锌对碱性土壤-小麦幼苗体系累积镉的影响 ..... 张瑶, 王天齐, 牛硕, 杨阳, 陈卫平 (2479)

# 矿物超细颗粒的形成机制、结构特征及其环境行为和效应

刘振海, 张展华, 袁语欣, 朱盼盼, 陈威, 张彤\*

(南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300350)

**摘要:** 矿物超细颗粒在自然环境中普遍存在, 具有独特的环境行为和效应, 对元素地球化学循环、污染物迁移转化和生态环境演变等有重要影响. 矿物超细颗粒的环境行为和效应与其形成过程和结构特征密切相关. 综述了物理、化学和生物过程驱动的矿物超细颗粒的形成机制, 介绍了用于表征矿物超细颗粒结构特征的显微镜、光谱、质谱和同步辐射技术, 分析了矿物超细颗粒在环境中的迁移转化及其与污染物的吸附、氧化还原和催化转化作用, 总结了矿物超细颗粒的食物链积累、生物和生态毒性等环境效应, 并对颗粒结晶路径、风险管控和微纳界面调控等重要研究方向进行了展望. 超细颗粒是连接微观物质与宏观矿物晶体之间的桥梁, 全面认识复杂基质中矿物颗粒的环境属性及其与污染物的微观作用机制, 有助于指导矿物超细颗粒在环境污染修复中的应用, 从而优化功能材料的设计, 促进绿色低碳纳米技术的发展.

**关键词:** 矿物超细颗粒; 形成机制; 结构特征; 表征技术; 环境行为和效应; 环境修复

中图分类号: X131; X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2024)04-2171-14 DOI: 10.13227/j.hjxx.202305182

## Formation Mechanism, Structural Characteristics of Ultrafine Mineral Particles, and Their Environmental Effects

LIU Zhen-hai, ZHANG Zhan-hua, YUAN Yu-xin, ZHU Pan-pan, CHEN Wei, ZHANG Tong\*

(Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** Ultrafine mineral particles with unique physical and chemical properties are commonly and widely distributed throughout the environment, affecting the geochemical cycle of elements, environmental fate, migration and transformation of pollutants, and evolution of ecological environments. The environmental behavior and effects of ultrafine mineral particles are closely related to their formation process and structural characteristics. This study reviewed the formation mechanism of ultrafine mineral particles driven by physical, chemical, and biological processes and introduced the microscope, spectrum, mass spectrometry, and synchrotron radiation techniques used to characterize the structure of ultrafine mineral particles (e.g., chemical composition, size, morphology, agglomeration, and crystal facet). Moreover, the migration, transformation, interactions with pollutants (including adsorption, precipitation, oxidation, reduction, and catalysis), and environmental effects (e.g., food chain accumulation and biological and ecological toxicity) were also summarized in this review. Finally, the article highlighted key research directions for the future, such as investigating the crystallization path, risk control, and interfacial regulation. Ultrafine particles serve as a bridge that links atoms/molecules to bulk materials. Filling these critical knowledge gaps can be highly beneficial not only for understanding the environmental properties of ultrafine mineral particles and investigating microscopic mechanisms of macroscopic phenomena involving minerals but also for guiding the application of ultrafine mineral particles in environmental remediation. Additionally, such knowledge can aid in optimizing the design of functional materials, promoting the development of green and low-carbon nanotechnology.

**Key words:** ultrafine mineral particles; formation mechanism; structural characteristics; characterization methods; environmental effects; environmental remediation

矿物超细颗粒是指环境中颗粒粒径处于微纳尺度(1-200 nm)的矿物<sup>[1,2]</sup>. 天然矿物超细颗粒在自然环境中普遍存在, 作为地球系统的重要组成部分在地球生化循环过程中扮演重要角色<sup>[3]</sup>. 随着环境纳米技术的发展和纳米产业的升级换代, 使得工程矿物超细颗粒在工业生产、能源储备、医疗、电子产品和环境治理等领域得到广泛应用, 显著增加了其环境释放<sup>[4]</sup>. 近年来研究发现, 矿物超细颗粒在自然环境中无处不在, 广泛存在于大气、海洋、土壤、地表水、湖泊、地下水、生物体以及陨石等介质中, 例如, 有研究在冰川中证实了直径为 5~20 nm 的水合氧化铁的存在, 在月壤中发现了亚微米级的磁铁矿<sup>[5-7]</sup>. 据估计, 矿物超细颗粒仅在陆地上的储量就能达到  $10^{16}$ ~ $10^{17}$  t, 每年由生物地球

化学或机械过程形成的矿物超细颗粒就有约  $10^{12}$  t<sup>[8]</sup>, 矿物超细颗粒已成为地球生态系统的关键组成部分.

与相同化学成分的大尺寸矿物晶体相比, 超细颗粒最本质的特征在于具有依赖于尺寸的独特物理与化学性质<sup>[9]</sup>. 随着晶体尺寸从宏观向微纳尺度转变, 颗粒的比表面积和表面能显著增大. 另外, 颗粒表面原子所占比例、原子排布、非饱和

收稿日期: 2023-05-20; 修订日期: 2023-07-06

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(22125603); 国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目(22020102004); 天津市杰出青年科学基金项目(21JCJQJC00060)

作者简介: 刘振海(1993~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为纳米材料微观形成机制与污染控制应用. E-mail: hiram0823@163.com

\* 通信作者, E-mail: zhangtong@nankai.edu.cn

原子配位数、表面电荷密度和缺陷密度也会随着颗粒粒径减小而明显变化,使得矿物超细颗粒具有特殊的热力学性质和丰富的表/界面反应特性<sup>[10-12]</sup>.对于半导体超细颗粒,颗粒粒径减小至纳米尺度时,量子限域效应会显著增加其带隙能量,导致接近费米能级的准连续电子能级转变为离散能级,进而改变矿物界面反应中的电子传递速率<sup>[13,14]</sup>.这些微纳尺度上的变化使得矿物超细颗粒体现出与大尺寸矿物晶体显著不同的环境行为和效应,对元素地球化学循环、污染物迁移转化和生态环境演变等产生重要影响,但这些矿物超细颗粒的环境化学行为无法通过已有的理论模型进行预测和预判.

矿物超细颗粒特殊的物理化学性质和界面结构通过原子水平上的理性设计进行精确调控,有助于提升材料的电子利用率、结构稳定性、反应活性和选择性<sup>[15-20]</sup>,使其在突破环境修复瓶颈中展现出巨大潜力,但修复过程中残留于环境中的超细颗粒可能引发次生污染,其环境释放对生态环境的效应和潜在影响不容忽视.矿物超细颗粒的环境行为和效应与其尺寸形貌、团聚状态、晶型晶面等结构特征密切相关,而其结构又与颗粒的结晶过程等有关.本文综述了矿物超细颗粒的形成机制、结构特征及其环境行为和效应,并对其研究面临的挑战及未来发展趋势进行了展望,有助于全面理解环境中普遍存在的矿物颗粒在地球生物化学过程中扮演的重要角色.另外,正确认识矿物颗粒的环境属性和颗粒形成过程中结构演变分子机制,有助于指导矿物超细颗粒在环境污染修复中的应用,从而优化功能材料的设计与调控.

## 1 矿物超细颗粒的来源和形成机制

### 1.1 矿物超细颗粒的来源

环境中矿物超细颗粒按其来源可以分为:天然矿物超细颗粒、次生矿物超细颗粒和工程矿物超细颗粒<sup>[3,6]</sup>(图1).天然矿物超细颗粒主要是通过生物地球化学或机械过程形成的矿物颗粒,与人类活动或人为过程没有直接或间接的联系,包括生物或非生物产生的、板块运动和火山爆发等产生的矿物颗粒<sup>[21]</sup>.次生矿物超细颗粒是指由于任何形式的直接或间接人类影响,或人为活动产生,意外排放的矿物颗粒,其来源包括工业生产、采矿、汽车排气、燃烧和废物处理等<sup>[22]</sup>.工程矿物超细颗粒是指由人类构思、设计并有意制造的矿物颗粒,其来源主要包括能源储备、医疗、电子产品、环境治理和涂料颜料等<sup>[23,24]</sup>.

### 1.2 矿物超细颗粒的形成机制

#### 1.2.1 物理过程

矿物的风化作用是环境中天然矿物超细颗粒的重要成因(图1),如大颗粒的角闪石在风化过程中形成蒙脱石等黏土矿物超细颗粒<sup>[3]</sup>,风化岩风化成土壤、尘埃颗粒和沉积物的“纳米腐蚀”,沉积物融合生成岩石的循环过程均涉及到矿物超细颗粒的形成<sup>[14,21]</sup>.其次,地壳运动、火山喷发等地质作用也会天然形成矿物超细颗粒,板块运动引起板块岩石间的滑动、断裂等过程常常会产生巨大的机械应力,将矿物或岩石碎屑磨碎成超细颗粒,如地壳地震断层相关的机械研磨产生金属氧化物超细颗粒(铁和锰的氧化物)<sup>[3,22]</sup>.此外,嫦娥五号月壤中发现了硫化物撞击诱导成因的亚微米磁铁晶体和单质金属铁,这为月壤中可能普遍存在原生磁铁矿的设想提供了关键证据<sup>[5]</sup>.

#### 1.2.2 化学过程

##### 1.2.2.1 沉淀

化学沉淀是天然和工程矿物超细颗粒的主要形成方式(图1),颗粒的结晶会经历成核和生长两个阶段(图2),该过程在很大程度上决定了颗粒的物理化学性质.传统的经典成核理论(CNT)认为,颗粒的形成是通过附着基本原子、离子或分子进行的,即结晶过程直接形成稳定的结晶相,包括均相和异相成核,均相成核发生在溶液过饱和度较高,无杂质参与的环境中,而异相成核的结晶发生于环境界面<sup>[25-30]</sup>.CNT将成核过程的宏观和微观层面联系起来,从宏观来看,成核自发于溶液中浓度的过饱和,从微观来看,成核源于凝聚结晶相间的能量势垒差,CNT是解释成核过程最简单的理论模型,为颗粒结晶和结构分析提供了一定的理论依据<sup>[31]</sup>.然而,近年来随着微观研究手段的发展,许多研究发现在晶体结晶前存在粒径小于临界成核尺寸的无定形相、纳米晶和幻数团簇等亚稳态前驱相,挑战了晶体成核的经典理论,这类与CNT不符的结晶路径被称为非经典成核理论,该理论拓宽了对结晶路径的新视角,包括预成核团簇和颗粒团聚成核路径等.预成核团簇路径认为晶体成核前会形成大量具有链状结构和热力学稳定性的液相预成核团簇,当反应达到平衡离子活度后,预成核团簇中化学势的变化会导致团簇团聚形成聚集体直接成核,或是聚集体通过脱水固化转变为无定形后再成核<sup>[32-34]</sup>.颗粒团聚成核路径认为反应体系中首先会形成一些小晶核,这些小晶核会聚集形成更大更稳定的晶核,当系统过饱和度较低且成核前产生的纳米粒子数量较多时,通常会发生粒子团聚成核<sup>[35-37]</sup>.

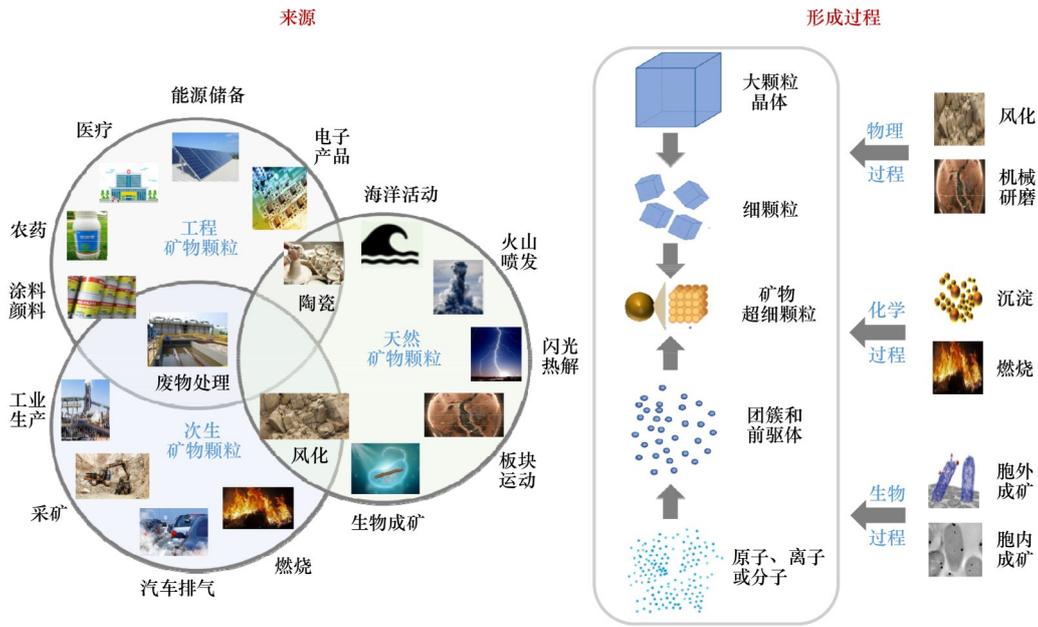


图 1 环境中矿物超细颗粒的来源和形成过程

Fig. 1 Sources and formation processes of ultrafine mineral particles

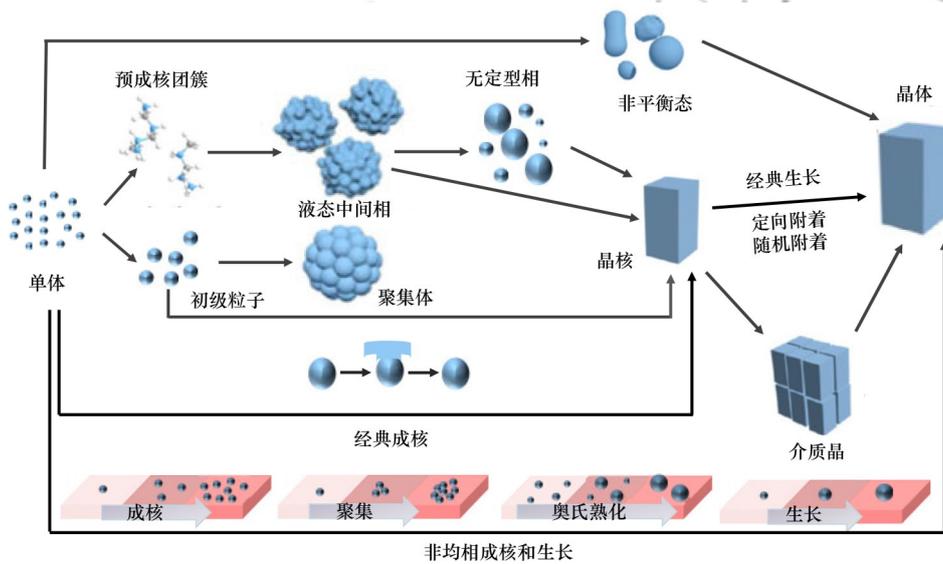


图 2 矿物超细颗粒的经典/非经典结晶路径

Fig. 2 Classical/non-classical crystallization paths of ultrafine mineral particles

除经典生长理论模型，矿物超细颗粒的生长也能够通过颗粒团聚成核进行，分为定向附着和随机附着生长<sup>[33,35]</sup>。Penn等<sup>[38]</sup>最早在研究水热合成TiO<sub>2</sub>的结晶过程中提出了定向附着生长理论，为了使两个纳米颗粒之间的自由能最小化，一方面，颗粒容易附着在表面能最高的晶面上，从而降低生长过程中的表面能；另一方面，颗粒在附着前旋转，然后以相同的结晶方向排列从而最大限度减少界面能<sup>[39]</sup>。随机附着生长是颗粒生长的另一种方式，纳米晶体颗粒随机粘附并融合成多晶体，在某些特殊情况下，多晶可以通过内部结构的重组或外力的作用转变为单晶。此外，反向晶体生长也是非经典生长的

另一途径，是指由聚集体表面由外向内的逐步结晶过程<sup>[35]</sup>。目前，由于结晶过程的快速性、微观性和偶然性，微观观察挑战巨大，非经典成核和生长理论还需继续深入探索。

### 1.2.2.2 燃烧

各种化石燃料的燃烧也会形成矿物超细颗粒，如燃煤过程中产生的二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)超细颗粒，柴油发动机中催化剂燃烧释放出二氧化铈(CeO<sub>2</sub>)超细颗粒等<sup>[40]</sup>。燃烧形成矿物超细颗粒过程复杂，主要包括前驱物通过热解或水解化学反应形成单体、单体成核形成初级超细颗粒、颗粒发生碰撞、碰撞后的颗粒发生烧结、碰撞和烧结后颗粒发生团聚等，

该过程形成矿物颗粒的大小、形状主要与碰撞特征时间、烧结碰撞时间、烧结温度和颗粒熔点等有关<sup>[41-43]</sup>。另外,通过高温煅烧、高温火焰场中添加金属催化剂等也可形成不同尺寸、形貌结构的矿物超细颗粒<sup>[43]</sup>。燃烧形成的矿物超细颗粒一般具有颗粒均匀性好、纯度高和过程可控性强等优势,正确认识燃烧过程中矿物超细颗粒形成的关键过程及其物理化学机制,是实现矿物颗粒可控形成的重要理论基础。

### 1.2.3 生物过程

矿物超细颗粒也会由生物过程介导产生(图1),即生物矿化,该过程是一种被多种生物系统利用,在自然界以及病毒和单细胞生物(包括细菌、真菌和藻类)的某些组织中生成各种矿物颗粒的方式<sup>[44]</sup>,如趋磁细菌利用胞内蛋白质控制合成 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 超细颗粒等<sup>[11]</sup>。生物诱导矿化和控制矿化是生物成矿的主要途径,生物诱导矿化是细胞代谢的结果,但细胞不能直接控制沉淀的成核位点和结晶方式,生物控制矿化发生于生物体内的孤立区域,可以产生高度有序的无机矿物沉淀,其大小、质地和方向由生物有机物质控制<sup>[45,46]</sup>。与通过物理或化学方法合成的颗粒相比,利用微生物介导绿色合成的矿物超细颗粒毒性较小、且环境友好。微生物介导产生矿物颗粒大致分为细胞外矿化和细胞内矿化,细胞外矿化部位主要源于细胞外产生的有机基质,细胞可以通过细胞膜主动将阳离子泵入预定的矿化位点,或阳离子可以集中在细胞的囊泡内,随后通过跨膜输出并在基质内分解形成矿物<sup>[44,47,48]</sup>。细胞内矿化是由细胞代谢活动介导的胞内囊泡矿化,细胞内矿化的产物可以存在于细胞内(如趋磁细菌),也可以通过胞吐作用释放到胞外(如硅藻)。细胞内矿化后的超细颗粒存在外排机制,超细颗粒可以通过膜融合介导的胞吐作用、细胞器的挤压等多种方式排出细胞<sup>[49]</sup>。但目前有关细胞内矿化后超细颗粒外排机制报道较少,需要深入研究。基于细胞识别或其他技术手段,可以通过在细胞培养基或组织样本中筛选和富集超细颗粒。例如,细胞内矿化生成的超细颗粒可以利用细胞裂解(破碎)过程实现回收,并根据不同需求进行后续应用,但还需要深入研究来确定最佳的富集方法。生物矿化机制较为复杂且是一个动态变化过程,受生物有机质、矿物结晶方式和外界环境等综合调控作用,正确认识生物成矿的微观机制有助于全面了解环境中矿物超细颗粒的成因并开发矿物功能材料的绿色合成技术。另外,尽管许多研究提出了生物矿化超细颗粒在多个领域具有巨大应用潜力,但大规模生产几乎没有被探索。因此,未来研

究应建立一个稳定、可持续和可回收的合成系统,并进行连续营养补给和超细颗粒富集,从而促进生物矿化超细颗粒的规模化应用。

## 2 矿物超细颗粒的结构特征和表征技术

### 2.1 矿物超细颗粒的结构特征

#### 2.1.1 元素组成

矿物超细颗粒通常包含一种、两种或更多种元素,根据其化学组成,矿物超细颗粒可分为单质矿物、化合物和混合矿物。单质矿物是指由同一种元素的原子自相结合而形成的矿物,如自然 Au 和 Cu 等。化合物和混合矿物是由两种或两种以上元素组成的矿物,如氧化物矿物[赤铁矿( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )和二氧化锰( $\text{MnO}_2$ )等]、氢氧化物矿物(如针铁矿和水锰矿等)、硫化物矿物[如 $\text{FeS}$ 、黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )和 $\text{HgS}$ 等]、卤化物矿物(主要为氯化物和氟化物)、含氧盐矿物(如蒙脱石、白云母、白云石和硬锰矿等)或多种矿物组成的混合相(如 $\text{Fe}@\text{FeS}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}@\text{FeS}$ 等)。

#### 2.1.2 尺寸形貌

与大尺寸矿物相比,超细颗粒最显著的特征是尺寸较小,当颗粒粒径减小至纳米尺度时,颗粒表面原子占比急剧增大,显示出特殊的量子尺寸效应和表面效应。例如,颗粒的表面能、比表面积、非饱和原子配位数、表面电荷密度和缺陷密度随着粒径变小而明显增加,从而显著影响矿物颗粒的形态、团聚状态、晶体结构、化学活性和热力学稳定性等性质,对污染物也表现出更强的亲和力<sup>[50,51]</sup>。此外,矿物颗粒表面的电子传递效率也与颗粒粒径密切相关,显著影响颗粒的表/界面反应,如矿物生长和溶解、污染物分布和富集等。

矿物超细颗粒主要包括零维超细颗粒、一维超细颗粒、二维超细颗粒和三维超细颗粒。零维矿物超细颗粒主要是指粒径细小至纳米量级的矿物颗粒,其三维空间三个维度均处于纳米尺度,主要呈粒状,如施氏矿、水铁矿、铝硅酸盐矿物等<sup>[52,53]</sup>;一维矿物超细颗粒主要呈棒状、管状、针状和纤维状,其三维空间有两维处于纳米尺度,包括黏土矿物和氢氧化物,如埃洛石、锰钾矿和针铁矿等<sup>[54]</sup>;二维矿物超细颗粒是指其三维空间只有一维处于纳米尺度的颗粒,主要呈片状,片状矿物超细颗粒中最典型的是层状结构黏土矿物和层状双氢氧化物,如蒙脱石、水滑石和水钠锰矿等<sup>[50]</sup>。三维矿物超细颗粒是指具有纳米结构的块体,呈现连续多孔网格结构,如三维金属氧化物超细颗粒[ $3\text{D-MnO}_2$ 、 $3\text{D-}\gamma\text{-MnOOH}$ 和 $3\text{D-Mn(OH)}_4$ ]等<sup>[55]</sup>。矿物超细颗粒的形貌

特征受到其原子排布、晶体结构等特性制约, 总是沿着化学键力强的方向生长。

### 2.1.3 团聚状态

矿物超细颗粒不同于宏观大尺寸矿物晶体的另一个重要特征就是团聚, 由于矿物超细颗粒较大的比表面积和较高的表面能, 颗粒在天然环境中会自发地发生团聚现象, 使自身的表面能和界面能降低, 形成更大尺寸颗粒并趋于稳定<sup>[56,57]</sup>。另外, 矿物超细颗粒可能与环境中的离子、有机物、无机胶体、生物大分子或生物体等通过物理化学作用发生相互作用, 引起异相团聚现象<sup>[51,58]</sup>。矿物超细颗粒的聚集会影响颗粒自身的胶体稳定性引起其形状和大小发生变化, 导致超细颗粒在水体中潜在的迁移能力及反应毒性和活性发生改变<sup>[59]</sup>。例如, 裸露 FeS 纳米颗粒由于范德华力大、表面能高及密度大等因素, 容易团聚不仅导致其迁移受阻, 而且影响颗粒表面反应活性位点的暴露, 从而降低对污染物的去除能力<sup>[45]</sup>。超细颗粒的团聚也是影响其毒性的重要因素, 如纳米 Ag 的聚集会使其毒性大大降低, 丧失对大肠杆菌的抗菌能力, 而利用白蛋白稳定纳米 Ag 后, 抗菌能力恢复<sup>[60]</sup>; TiO<sub>2</sub>超细颗粒发生团聚后会增加重金属 Cd 在大型溞体内的富集, 但降低了重金属 Cd 的毒性<sup>[61]</sup>。矿物超细颗粒的团聚现象受其颗粒本征属性和介质水化学条件的影响, 在环境介质中的团聚/分散现象是一个易变的动态过程。

### 2.1.4 晶型晶面

矿物超细颗粒的晶体结构由于受到自然或人为调控的影响, 其晶型晶面特征也存在较大差异<sup>[62,63]</sup>。例如, TiO<sub>2</sub>存在 4 种不同的晶型, 包括锐钛矿、金红石、板钛矿和 TiO<sub>2</sub>(B), 当 TiO<sub>2</sub>以大尺寸宏观颗粒存在时, 金红石是其主要的稳定晶型, 而当 TiO<sub>2</sub>尺寸减小至纳米尺度时, 锐钛矿却是其主要的稳定晶型<sup>[63]</sup>。粒径也显著影响 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶相, 赤铁矿( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)通常是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主要的稳定晶型, 但在无水环境随着颗粒粒径减小至约 40 nm, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的晶相会转变为磁赤铁矿( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 进一步地, 在有水环境中当粒径减小至约 12 nm 时, 相比  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 纤铁矿是最为稳定的晶型, 具有最高的热力学稳定性<sup>[64]</sup>。水铁矿是环境中普遍存在的一类铁氢氧化物, 粒径小、结晶弱且活性高, 但在聚集过程中可发生向针铁矿的相变<sup>[65]</sup>。FeS 在有氧条件下可发生向绿锈、针铁矿和纤铁矿等三价铁矿物的相变<sup>[66]</sup>。

环境中矿物超细颗粒表面暴露不同的晶面主要由晶体的各向异性生长决定, 通常晶体生长与其表面能有关, 表面能高的晶面会逐渐减少, 而表面能

低的晶面逐渐增加。例如, 相比(101)晶面, 锐钛矿的(001)暴露晶面表面能更高, 热力学稳定性更差, 导致锐钛矿晶体生长过程中表面能低的(101)成为主要暴露晶面<sup>[67]</sup>。矿物超细颗粒表面的暴露晶面不仅与颗粒自身的尺寸形貌有关, 也会受到环境因素的影响, 晶体生长具有一定的调控作用。例如, 当  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形貌为立方体颗粒状时, (012)是其主暴露晶面, 而当  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的形貌转变为短棒状时, (001)和(012)晶面所占比例各为 50%, 均是其主暴露晶面<sup>[68]</sup>。CeO<sub>2</sub>矿物颗粒的主暴露晶面受粒径调控, 随着粒径减小, CeO<sub>2</sub>的暴露晶面会发生从(111)向(100)转变<sup>[69]</sup>。在 HgS 晶体生长过程中, 若无配体存在, 颗粒会沿(111)晶面快速生长, 导致(111)晶面迅速减少, 但在天然配体存在情况下, HgS 成矿过程中(111)晶面含量降低速度明显减缓<sup>[26]</sup>。

### 2.1.5 结构缺陷

晶体在完美状态下其内部原子是按照规则周期性排列在空间格点上, 但由于受生长环境、外界条件以及原子热运动等影响, 在晶体周期性排列的结构中局部原子存在缺失或错位的现象, 即晶体缺陷, 主要包括点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷<sup>[69]</sup>。由于独特的晶体结构和可逆变价的特性, CeO<sub>2</sub>晶体存在非常丰富的缺陷结构, 如氧空位和铈缺陷(点缺陷)、位错缺陷(线缺陷)和晶界缺陷(面缺陷), 与此同时还存在较为特殊的“晶格应力缺陷”<sup>[70]</sup>。TiO<sub>2</sub>矿物颗粒经过外界条件改变, 也会产生相应的缺陷和氧空位。氧空位和金属原子空位是普遍存在于金属氧化物矿物颗粒中的点缺陷, 晶体结构中存在的点缺陷会在颗粒表面形成很多特殊的位点促进其在催化反应中的反应活性<sup>[71]</sup>。

## 2.2 矿物超细颗粒的表征技术

用于表征矿物超细颗粒的化学组成、尺寸形貌、团聚状态、晶型晶面等结构特征的手段主要包括显微镜、光谱、质谱和同步辐射等技术(图 3)。显微镜技术是最直观表征矿物超细颗粒尺寸、形貌和团聚状态的分析手段。结合元素和结构分析技术, 如能量色散 X 射线能谱(EDS)和选定区域电子衍射(SAED), 基于电子显微镜的技术已被广泛用于矿物超细颗粒尺寸和形貌的识别<sup>[72,73]</sup>。高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)可以获得矿物颗粒的晶格条纹等结构信息, 球差校正高角度环形暗场(HAADF)扫描透射电子显微镜(STEM)可以识别晶体结构和晶体缺陷的存在<sup>[74]</sup>。另外, 亚纳米分辨率的低温透射电子显微镜(cryo-TEM)可以在冷冻或水合状态下对超细颗粒进行原位表征, 可作为成核和

生长过程观察的强有力工具<sup>[75]</sup>. 环境扫描电子显微镜(ESEM)可以对矿物超细颗粒进行形貌观察和元素定性分析, 也可观察溶液的相变过程. 原子力显

微镜(AFM)能在纳米级分辨率下获得颗粒表面的三维结构信息, 可以用来分析表面硬度、粗糙度和粘弹性等信息<sup>[76,77]</sup>.

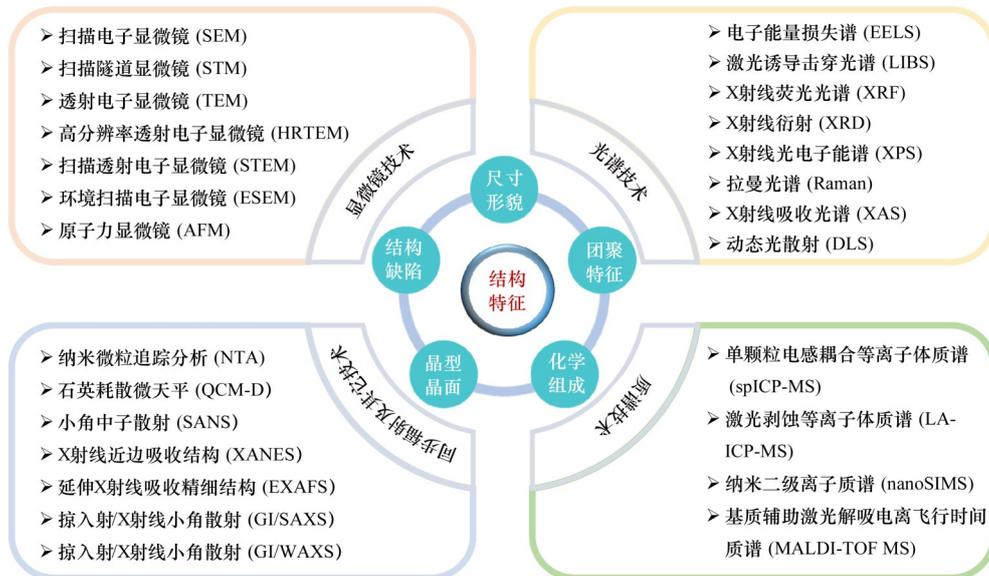


图3 表征矿物超细颗粒结构特征的显微镜、光谱、质谱和同步辐射等技术

Fig. 3 Microscopic, spectral, mass spectrometry, and synchrotron radiation techniques used to characterize the structure of ultrafine mineral particles

光谱技术可以用来表征矿物超细颗粒的元素组成和化学结构. X射线光电子能谱(XPS)是对颗粒表面进行定量、定性和结构鉴定的分析方法, 主要用来表征颗粒表面元素成分、分子结构和化学态等信息. X射线衍射(XRD)可以用来进行物相和结晶度分析. 红外光谱(FIR)和拉曼光谱(IR)可以提供有关矿物颗粒化学结构的信息<sup>[77]</sup>. EDS与STEM的联用技术已被用作表征矿物超细颗粒元素组成最常用的工具, 具有低至几纳米的空间分辨率<sup>[78]</sup>. EELS可以定性定量分析颗粒的化学组成, 测试范围和分辨率都比EDS更大, 电子能量损失光谱(EELS)结合STEM技术不仅可用于表征矿物超细颗粒的元素组成, 也可测定矿物超细颗粒中元素的氧化状态<sup>[79]</sup>. 动态光散射(DLS)技术能够获得矿物颗粒的水合粒径, 是目前应用最广泛研究胶体稳定性的手段, 可通过测量颗粒的水动力学直径随时间的变化来探究颗粒的生长过程和团聚行为, 但DLS无法提供颗粒形态和结构等信息. 激光诱导击穿光谱(LIBS)可以用来对矿物颗粒粒径(10~1 000 nm)进行原位监测, 能够避免颗粒发生团聚等性质变化<sup>[74]</sup>.

质谱技术可以提供流体动力学粒径分布、颗粒质量浓度和颗粒数目等信息, 是一种很有前景的新型表征手段. 已有研究证明通过单颗粒ICP-MS测量的纳米Au颗粒的尺寸和粒子数浓度与SEM测量的基本一致, 但单纯使用ICP-MS不能实现小粒径(10~80 nm)矿物颗粒的分析, 检测环境也易受环境因素

的影响, 不能在复杂环境基质中对矿物颗粒进行分析<sup>[80,81]</sup>. 针对上述缺陷和不足, 发展基于单颗粒ICP-MS的联用技术, 具有很大潜力, 例如, 飞行时间二次离子质谱仪(TOF-SIMS)可用于研究矿物超细颗粒的表面化学组分、分子结构和空间分布等信息; 基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)通过以最小的分子碎片表征金属-配体配合物的确切分子量, 能够从分子水平上理解纳米团簇到无机晶体的连续生长, 分辨率低至5 nm<sup>[82]</sup>. 由于环境中矿物超细颗粒的浓度较低, 质谱联用技术应用前景广阔, 然而, 对于复杂环境基质中颗粒数量浓度和大小准确测量以及此过程中所产生的不确定性来源还有待继续深入研究.

近年来, 随着科学问题的研究深入, 基于同步辐射光源的技术也被广泛用于矿物超细颗粒的表征, 例如, X射线吸收近边结构(XANES)和延伸X射线吸收精细结构(EXAFS)是描绘局部结构最有力的工具, 其超高的亚原子分辨率以及电子结构敏感度等优势, 可精准地分析材料原子轨道、配位环境以及颗粒化学官能团等信息<sup>[30]</sup>. 掠入射/小角X射线散射[(GI)SAXS]和掠入射/广角X射线散射[(GI)WAXS]结合耗散石英晶体微天平(QCM-D)能够分析颗粒、聚集体的尺寸和结构, 还可动态表征颗粒形成的成核和生长过程, 具有样品适用范围宽、非破坏性分析等独特优势<sup>[30,83,84]</sup>. 小角中子散射(SANS)在表征物质微观、介观结构等方面应用广泛, 可以与

SAXS形成互补的强大实验技术, 特别适合矿物超细颗粒的合成、组装和操控过程的原位研究. 但由于同步辐射装置机时紧张, 很难普及到所有用户, 限制了同步辐射技术的广泛应用. 此外, 纳米颗粒跟踪分析(NTA)是一种新型颗粒分析技术, 具有较高分辨率, 可以实时跟踪悬浮液中超细颗粒的布朗运动, 然后利用Stokes-Einstein方程, 得到颗粒的粒径分布和浓度<sup>[74]</sup>.

### 3 矿物超细颗粒的环境行为

#### 3.1 矿物超细颗粒在环境中的迁移转化

环境纳米技术的发展使矿物超细颗粒在整个生命周期中不可避免地会进入大气、水、土壤环境以及生物体中, 土壤是矿物超细颗粒的主要源和汇, 关于矿物超细颗粒的迁移研究主要集中于土壤和地下水系统. 矿物超细颗粒在土壤和地下水环境中常处于动力学和热力学不稳定状态, 在多孔介质中的迁移通常与颗粒和介质发生接触、碰撞以及颗粒在介质表面沉积有关, 主要受颗粒自身理化性质(如尺寸、化学成分、亲水性和磁性等)和水化学条件(pH、离子强度和溶解性有机质等)影

响<sup>[85]</sup>, 包括截留、熟化和阻隔等作用机制(图4). 例如, 带负电荷的矿物超细颗粒由于与含水层介质之间存在静电斥力, 在土壤环境中流动性更强. 相比疏水性颗粒, 亲水性矿物具有更高的流动性<sup>[86]</sup>. pH通过影响颗粒表面 $\zeta$ 电位影响其迁移, 提高体系pH能够增加颗粒和介质表面负电荷, 增强颗粒和介质间的静电斥力, 从而促进矿物超细颗粒在多孔介质中的迁移. 二价离子( $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 等)会使颗粒与介质之间产生桥连作用明显抑制颗粒在多孔介质中的迁移. 溶解性有机质可以吸附在颗粒和介质表面, 从而通过抑制颗粒团聚、占据结合位点、增大颗粒与介质间的静电排斥和产生空间位阻效应促进超细颗粒在多孔介质中的迁移<sup>[87]</sup>. 另外, 矿物超细颗粒在地下环境中的迁移也受水动力学条件(地下水流向和流速等)的影响, 增加流速可能会引起更强的流体动力, 从而使颗粒保持在流动相中, 从而降低颗粒接近多孔介质表面的可能性<sup>[88]</sup>. 矿物超细颗粒给土壤与地下水污染的原位修复带来了可能, 明确影响矿物超细颗粒在地下含水层中迁移机制和主控因素, 能够更好实现修复制剂的递送效率.

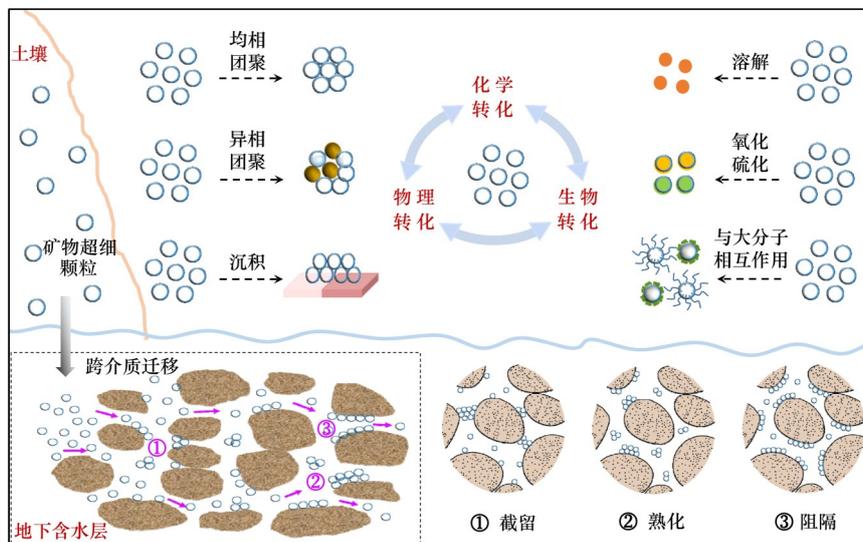


图4 矿物超细颗粒在环境中的迁移转化过程

Fig. 4 Migration and transformation of ultrafine mineral particles in the environment

受介质pH、光照、溶解性有机质、胞外分泌物和氧化还原剂等的影响, 环境中矿物超细颗粒也会发生一系列环境转化, 包括物理、化学和生物转化(图4). 基于物理和化学转化途径会使矿物超细颗粒发生聚集(均相聚集和异相聚集)、溶解、氧化和硫化等作用<sup>[89]</sup>. 聚集主要是由于矿物超细颗粒粒径小、表面能大的特点, 颗粒间发生相互碰撞所引发的自身颗粒团聚状态的变化, 以及颗粒与环境中溶解性有机质、土壤胶体等发生的异相团聚. 矿物超细颗

粒的聚集作用会改变其胶体稳定性, 引发颗粒团聚或解聚. 当环境pH降低或环境中存在配体、氧化还原物质时都会引起矿物颗粒溶解, 相比大尺寸矿物颗粒, 超细颗粒更倾向发生还原溶解<sup>[11]</sup>. 环境中大量存在的活性物质(氧气、过氧化氢、活性自由基和硫化物)也可使矿物超细颗粒发生氧化和硫化作用, NZVI和FeS可在氧气的作用下发生晶相转化, 形成铁氧化物<sup>[90]</sup>; 氧化铜( $\text{CuO}$ )和氧化锌( $\text{ZnO}$ )与硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )作用后形成金属硫化物<sup>[91]</sup>. 生物转化是矿

物超细颗粒在环境中与生物(植物、微生物等)参与的转化,例如,当矿物超细颗粒与微生物作用或被生物细胞吞噬时会导致矿物颗粒发生分解;矿物超细颗粒表面反应活性较高,会吸引蛋白质、多糖、脂类和天然有机质等生物大分子包覆其表面形成生态冠<sup>[51,91]</sup>.环境中矿物超细颗粒的转化是各种物理、化学和生物过程共同调控的结果,转化机制亟待进一步探究.另外,矿物超细颗粒在环境中的迁移转化会对污染物的环境归宿产生影响,可能会引起污染物的跨介质传输.

### 3.2 矿物超细颗粒与污染物的相互作用

#### 3.2.1 吸附

矿物超细颗粒粒径小、比表面积大、表面能高和丰富的孔道结构等特点使其对污染物具有较高的吸附亲和力(图5),显著影响污染物的环境归宿.在质量浓度相同的条件下,超细颗粒相比于大尺寸矿物晶体对污染物表现出更强的吸附能力<sup>[3,6]</sup>.例如,相比 300 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 12 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 对As的吸附能力提高了200倍;当 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒尺寸减小至10 nm时,颗粒表面上氧原子的排列方式会发生配位畸变,这种畸变现象会增加吸附活性位点的数量,从而增强对重金属(Cu、U和Pb)的反应活性<sup>[11,92]</sup>.Plathe等<sup>[93]</sup>发现从天然河流的沉积物中分离出的矿物超细颗粒(铁锰氧化物和硫化物组成的团聚体)与重金属Zn、As和Pb等具有较高的相关性,也表明了矿物超细颗粒和环境污染物较强的吸附作用.矿物颗粒与污染物吸附作用的主要机制包括静电引力、范德华力、离子交换、同晶替代、阳离子- $\pi$ 作用和疏水作用等<sup>[15]</sup>.另外,晶体结构和表面形貌也会导致 $\text{MnO}_2$ 超细颗粒对双酚A(BPA)有不同的吸附亲和力和不同数量的吸附位点,(100)晶面对BPA分子的

吸附能力强于(310)晶面<sup>[18]</sup>.具有纳米孔结构的黏土矿物(如硅藻土、膨润土和蒙脱土等)、天然沸石、硅酸盐和层状氢氧化物等矿物颗粒均表现出与污染物较强的吸附作用,在环境修复治理中具有广阔的应用前景<sup>[15]</sup>.

#### 3.2.2 氧化还原

矿物超细颗粒的粒径会改变其表面电荷密度和表面原子的电子能级,当粒径减小至纳米尺度时,半导体超细颗粒的量子限域效应会显著增加其带隙能量,使得接近费米能级的准连续电子能级转变为离散能级,改变矿物界面反应中的电子传递速率<sup>[13,14]</sup>,致使矿物超细颗粒在与污染物相互作用过程中具有与大尺寸矿物晶体显著不同的氧化还原作用(图5).另外,由于矿物超细颗粒的尺寸效应,也能够为界面氧化-还原反应提供大量的反应活性位点<sup>[11]</sup>.例如,相比72 mm的钛磁铁矿,粒径为8 nm和10 nm的钛磁铁矿对放射性元素锝(Tc(VII))的还原反应速率更高,提高约2~3个数量级,主要归因于小粒径钛磁铁矿中电子更易从晶体内部传导至表面<sup>[11,94]</sup>.矿物晶体的电子传导效率会随着颗粒粒径减小而增大,当粒径减少至纳米尺度,电子的传导效率更高,有利于减缓氧化还原反应中出现的表面钝化现象.NZVI和FeS对Cr(VI)和卤代烃等污染物的还原去除表现出优异性能,是非常有前景应用于土壤和地下水治理的功能修复材料<sup>[15,95]</sup>. $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 由于其晶格中含有Fe的混合价态,也具有高的还原活性,可以将高价态易溶的Tc(VII)还原成不可溶的低价态Tc(IV)<sup>[96]</sup>.环境中常见的水钠锰矿和 $\text{MnO}_2$ 矿物颗粒具有优异的氧化性能,可以氧化降解甲基橙、BPA和杀菌剂等多种有机污染物<sup>[97]</sup>.

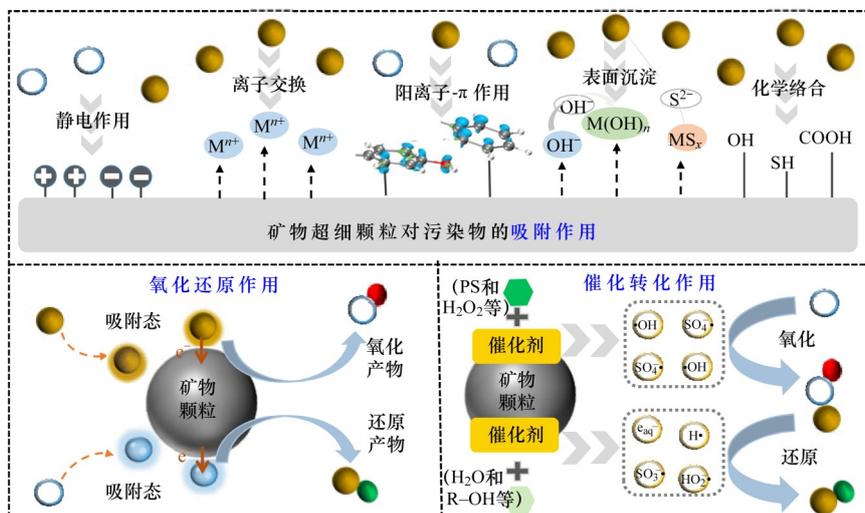


图5 矿物超细颗粒与污染物的吸附、氧化还原和催化转化作用

Fig. 5 Adsorption, redox, and catalytic conversion of pollutants by ultrafine mineral particles

### 3.2.3 催化转化

矿物超细颗粒由于其特殊结构和表面效应(如晶面和缺陷等),颗粒表面发生的催化反应也普遍存在于自然环境,显著影响污染物的迁移转化和环境归宿.当矿物颗粒粒径减小时,矿物颗粒表面的原子占比显著增加,从而改变原子排布导致其电学性质发生变化<sup>[98,99]</sup>,这使得超细颗粒具有与大尺寸矿物晶体显著不同的催化作用(图5).Madden等<sup>[100]</sup>研究了颗粒粒径对 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 表面催化氧化溶解态 $\text{Mn}(\text{II})$ 的影响,发现 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的催化氧化速率与颗粒粒径密切相关,相比37 nm  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,粒径为7 nm的 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化氧化 $\text{Mn}(\text{II})$ 的反应速率更快,可能原因主要是 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒表面的缺陷位点随着粒径减小而增多,从而促进了电子在表面吸附的羟基和 $\text{Mn}(\text{II})$ 之间的传递.另外, $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、铁氧化物和金属硫化物等超细颗粒能够吸收太阳光的光能,激发光生电子和光生空穴的产生,显著促进与吸附在表面的物质发生催化反应<sup>[43,101]</sup>.黏土矿物和铁锰氧化物是环境中广泛存在的天然环境友好矿物,成本低廉,充分利用这些矿物超细颗粒可以高效催化降解环境中的多种污染物,实现修复材料取材自然的优化设计.

总之,对于不同种类的环境污染物,由于矿物超细颗粒的理化特性与污染物去除性能间的内在联系,具有不同的作用机制.超细颗粒与常规尺度材料相比的一大优势是其形貌和表面理化性质可以通过原子水平上的理性设计进行精确调控,这为提高修复材料的吸附和反应选择性提供了可能,展现出巨大应用潜力,但仍存在技术瓶颈亟需解决.例如,环境污染是多介质界面复杂过程,污染物在不同介质和不同相态间的分配极为缓慢,制约修复效率的提高,导致低浓度长期污染普遍存在;同时,环境中广泛存在的溶解态有机质、胞外聚合物等共存物可显著影响污染物去除的过程机制.因此,定向去除复杂环境中的污染物以及提高修复材料的选择性和长效性,降低材料的投加量是实现绿色高效修复的关键.另外,污染场地地下含水层的水文地质条件错综复杂,进入地下含水层中的修复材料可在多种作用力下发生沉积.因此,突破修复材料的传质瓶颈是实现修复材料精准递送和修复工作成败的挑战.

## 4 矿物超细颗粒的环境效应

### 4.1 食物链积累

食物链是生态环境系统的重要组成部分,研究矿物超细颗粒的食物链传递、生物富集和生物放大

至关重要<sup>[102]</sup>.矿物超细颗粒可以通过食物链暴露途径由低营养级生物体向高营养级生物体转移,从而在高营养级生物体内(肝脏、胃、脾脏和肠道)富集<sup>[103]</sup>.Bouldin等<sup>[104]</sup>首次报道了硒化镉( $\text{CdSe}$ )量子点通过食物链由淡水藻向网纹蚤的传递和积累. $\text{TiO}_2$ 可沿大型蚤-斑马鱼、斜生栅藻-大型蚤、大型蚤-青鳉鱼和丰年虫-斑马鱼二级食物链传递和富集,且经食物链传递的吸收量明显高于水相吸收量<sup>[105,106]</sup>.超细颗粒 $\text{Au}$ 可沿微藻-水蚤-鱼三级食物链传递,且鱼脑组织中 $\text{Au}$ 的数量最高<sup>[107]</sup>.矿物超细颗粒通过食物链传递和富集作用对高营养级生物造成的毒性效应,通常用生物放大系数(BMF)来衡量生物放大效应( $\text{BMF} > 1$ ).将暴露于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 复合材料的藻细胞簇用于喂食大型蚤,发现显著影响大型蚤的食物利用率、繁殖率和死亡率等<sup>[108]</sup>.另外,矿物超细颗粒可通过食物链由微藻类向双壳类、片脚类和桡足类等高营养级生物传递、富集和放大,从而引起较强的氧化应激效应,不仅降低高营养级生物的繁殖率、数量增长率、吸收和排泄能力及摄食速率等,而且对其细胞的基因表达功能产生影响<sup>[109]</sup>.矿物超细颗粒也可通过微藻类-浮游动物-鱼三级食物链传递,影响鱼的脂质代谢和摄食速率.矿物超细颗粒通过食物链传递的生物放大效应与颗粒本身的物理化学性质密切相关<sup>[106]</sup>.Judy等<sup>[110]</sup>将暴露于3种不同粒径(5、10和15 nm)超细颗粒 $\text{Au}$ 的植物烟草用于喂食烟草天蛾,发现3种不同粒径的BMF值依次为6.2、11.6和9.6,说明具有明显的生物放大效应;而暴露于 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{CdSe/ZnS}$ 的大型蚤用于喂食斑马鱼并未产生明显的生物放大效应,BMF值分别为0.009和0.04<sup>[111]</sup>.目前有关环境转化如何影响矿物超细颗粒的食物链传递、生物富集和放大的系统研究还非常有限,矿物超细颗粒通过食物链传递所引发的生物效应亟需深入研究.

### 4.2 生物毒性

环境中矿物超细颗粒的存在对微生物、动物和植物都会造成一定的毒性效应.微生物作为主要的初级生产者和分解者,对生态系统的物质循环具有重要作用,研究矿物超细颗粒的微生物毒性效应对生态修复至关重要.NZVI作为环境污染修复中广泛使用的工程矿物超细颗粒,其微生物毒性效应已受到重点关注.Chaitawiwat等<sup>[112]</sup>研究了NZVI颗粒对大肠杆菌四个生长阶段(滞后期、静止期、指数期和衰退期)的毒性效应,发现处于滞后期和静止期的大肠杆菌对NZVI的抗性较高,而处于其他两个阶段(指数期和衰退期)的大肠杆菌对NZVI的抗性较低,并且暴露于NZVI后迅速失活.NZVI颗粒对微

生物的毒性与其表面理化性质和表面修饰有关, NZVI 颗粒表面阴离子聚合物(羧甲基纤维素钠, CMC)的存在能够清除羟基自由基保护细胞免受氧化应激, 从而提高土壤杆菌的存活率<sup>[113]</sup>. Ag 和 TiO<sub>2</sub> 等超细颗粒也会对微生物产生一定的毒性效应, 但不同矿物超细颗粒对不同类型微生物产生的毒性效应及其作用机制都有差异<sup>[114]</sup>. 矿物超细颗粒也可通过其自身金属离子的溶出和被吸收, 或与细胞直接作用引起氧化损伤抑制藻细胞的生长. 另外, 矿物超细颗粒会导致水生无脊椎动物金属硫蛋白(MTs)、氧化型谷胱甘肽和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等生物标志物的变化, 引起氧化应激效应<sup>[115]</sup>. 鱼体行为是评价矿物超细颗粒毒性效应的重要指标, Cu、Ag、ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 等矿物超细颗粒都会对鱼体产生明显的毒性效应, 影响鱼的生物化学和超微结构等<sup>[109]</sup>. 矿物超细颗粒对植物的毒性效应主要表现为抑制植物生长、降低种子发芽率、降低叶片叶绿素含量、促进氧化应激和干扰植物细胞分裂和蛋白合成等, 甚至导致植物枯萎死亡<sup>[116]</sup>.

环境中矿物超细颗粒与有毒污染物(如重金属和有机污染物)间较强的吸附亲和力, 导致矿物超细颗粒易与有毒污染物结合, 此时超细颗粒能够作为载体载带富集的污染物穿透生物膜和细胞, 将有毒污染物运送到特定部位改变其生物毒性, 产生复合生物毒性效应<sup>[109,117]</sup>. 例如, 超细颗粒 TiO<sub>2</sub> 可作为载体促进 As 在咸水丰年虾中的积累, 增加大型溞体内金属的结合位点, 促进 Cd 和 Zn 的吸收和积累. 然而, 有研究也发现, 矿物超细颗粒与污染物作用后会降低污染物的生物毒性效应<sup>[118]</sup>. 例如, TiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等金属氧化物颗粒会降低 Cr(VI) 和 Cd(II) 对藻细胞的生长抑制作用. 深入理解矿物超细颗粒与污染物的表/界面过程及构效关系, 有助于厘清颗粒富集污染物后产生的复合生物效应机制, 这对矿物超细颗粒的环境安全性评价至关重要.

#### 4.3 生态毒性

矿物超细颗粒的生态毒性研究主要集中于生物种群和群落的生长、结构和功能等方面. 例如, 纳米 Ag 颗粒不仅会改变有机物分解中起重要作用微生物的多样性、种群丰富度和呼吸作用, 而且会通过影响相关基因的表达改变关键代谢过程<sup>[60]</sup>; 纳米 CuO 通过改变水生微生物群落结构会显著影响河流中有机物的分解<sup>[109]</sup>; 纳米 Fe 颗粒会抑制地下含水层沉积物中硫酸盐还原菌的还原作用, 并致使微生物群落从最初以低 pH 和耐金属的嗜酸氧化亚铁硫杆菌为主的种群转向 *Desulfosporosus* sp. 菌属<sup>[109,119,120]</sup>. 矿物超细颗粒引起的微生物水平基因转移会对生态

系统产生巨大威胁. 例如, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 超细颗粒能够诱导氧化应激, 破坏细菌细胞膜, 增强交配对形成基因、DNA 转移和复制基因的表达, 并抑制调节 RP4 偶联转移全局调控基因的表达, 从而显著促进 RP4 质粒从大肠杆菌到沙门氏菌的共轭转移<sup>[121]</sup>. 矿物超细颗粒也可以通过影响微生物群落之间细胞间的相互作用, 从而改变微生物群落的正常生长和结构功能<sup>[122]</sup>. 目前尚未对矿物超细颗粒对生物群落产生的毒性效应进行系统性研究, 模式生物也主要以微生物和藻类居多, 缺乏多物种实验体系的构建. 另外, 在生态系统水平上研究矿物超细颗粒对生物群落的长期毒性效应相关报道较少, 矿物超细颗粒如何通过食物链传递影响高营养级生物种群和群落的结构功能也亟需探究.

## 5 展望

(1) 环境中矿物超细颗粒通常存在于复杂介质中, 关于成核和生长动力学的原位表征技术严重缺乏, 需要继续探索高时间、空间分辨原位表征技术, 如 GISAXS 与 GIWAXS 结合可提供反应体系中纳米颗粒的结构信息, 原子探针层析成像实时提供纳米颗粒中原子结构变化和化学组分之间的转化.

(2) 晶体成核和生长通常发生于环境界面(无机矿物、生物膜等), 目前对矿物超细颗粒异相沉淀过程中的非经典成核和生长理论研究较少, 如结晶路径、预成核过程中分子聚集体的演变过程以及晶核形成与生长的结构特征关系, 阻碍了异相沉淀微观机制的理解和非经典结晶理论预测模型的发展. 另外, 预成核团簇的大小与溶液饱和度的内在联系、预成核团簇团聚成“液态”中间相的过程在纳米尺度上的结构特征、预成核团簇的驱动力都值得进一步思考和解决, 这些关键科学问题对于理解不同成核理论形成的矿物超细颗粒在物理化学性质和环境行为的差异至关重要.

(3) 矿物超细颗粒在真实环境污染修复中的应用需要深入研究, 需突破反应选择性差和利用效率低的瓶颈. 天然矿物颗粒成本低、环境友好, 具有取材自然, 用之自然的优势, 但天然矿物普遍具有伴生矿, 存在多组分共存现象, 如何有效利用天然矿物制备修复材料实现污染物的协同高效去除亟需深入研究. 通过原子水平上的理性设计对矿物超细颗粒本身物化性质进行结构调控, 或针对目标污染物的特殊性质进行相应微界面的构建, 可有效强化微纳界面反应过程提升功能材料的反应选择性, 原位实现有机、重金属污染物的固定和去除.

(4) 矿物超细颗粒在土壤、地下水原位修复中

存在一定的局限性, 需突破传质受限和材料钝化的瓶颈. 原位形成活性超细颗粒可在不显著降低土壤孔隙度的前提下产生有效吸附、降解污染物的丰富界面. 通过向地下水含水层添加溶解性前体物质, 调控土壤间隙水中的均相沉淀和土壤矿物表面的异相沉淀过程, 可原位形成高活性的矿物超细颗粒, 从根本上解决矿物超细颗粒应用于污染原位修复中的瓶颈问题.

(5) 不同于天然矿物超细颗粒, 工程矿物超细颗粒释放到环境对生态系统和人体健康的潜在风险亟需探索, 将其应用于环境修复时需系统地研判颗粒进入自然环境的真实暴露状况和可能引发的环境生态风险, 探明致毒机制和加强风险管控是材料开发和利用的前提条件. 另外, 对于人工排放的高毒性矿物超细颗粒, 尽管目前已有过滤、化学沉淀、膜分离、生物吸附和低排放燃烧等回收技术, 但仍存在一定的局限性和效率问题, 因此发展排放源头的回收技术至关重要, 对于环境的承载力和可持续发展意义重大.

(6) 创新纳米技术优化矿物超细颗粒的制备工艺, 建立降低或消除其负面效应的目标导向, 根据效应调控矿物超细颗粒的合成策略, 完善功能材料应用性能的同时降低或消除矿物超细颗粒释放进入环境的负面效应, 实现绿色低碳纳米技术的利益最大化. 例如, 将矿物超细颗粒固定制成具有“纳米限域结构”的复合材料可以克服超细颗粒易团聚失活、操作困难和潜在环境安全风险等瓶颈问题, 但纳米限域效应如何影响限域空间内功能颗粒的生长过程、结构特性及其对目标污染物的净化行为与机制也需亟待探索.

## 6 结论

矿物超细颗粒作为地球系统的重要组成部分, 具有与大尺寸矿物晶体显著不同的物理化学性质, 其环境行为和效应本质上与微纳尺度的矿物表/界面化学反应密切相关, 对生物体的影响取决于元素组成、尺寸形貌、团聚状态和表面性质等多种因素. 矿物超细颗粒在微纳尺度界面反应中具有特殊的反应活性, 使其在突破环境修复瓶颈问题中展现出巨大潜力, 但在环境治理中的应用需要考虑其毒性的差异性. 对于高毒性的矿物超细颗粒, 需要充分评估其在环境中的生物和生态毒性, 控制其释放和分散, 减少对生态环境的风险. 总之, 在矿物超细颗粒的研究和应用中应秉持绿色、安全和环保的原则, 建立规范的风险评估和管理体系, 确保矿物超细颗粒应用的可持续性和环境友好性.

## 参考文献:

- [ 1 ] Ali M U, Lin S Y, Yousaf B, *et al.* Pollution characteristics, mechanism of toxicity and health effects of the ultrafine particles in the indoor environment: Current status and future perspectives[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, **52**(3): 436-473.
- [ 2 ] Kumar P, Kalaiarasan G, Porter A E, *et al.* An overview of methods of fine and ultrafine particle collection for physicochemical characterisation and toxicity assessments[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **756**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143553.
- [ 3 ] Hochella Jr M F, Lower S K, Maurice P A, *et al.* Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems[J]. *Science*, 2008, **319** (5870): 1631-1635.
- [ 4 ] Barhoum A, Garcia-Betancourt M L, Jeevanandam J, *et al.* Review on natural, incidental, bioinspired, and engineered nanomaterials: History, definitions, classifications, synthesis, properties, market, toxicities, risks, and regulations [J]. *Nanomaterials*, 2022, **12**(2), doi: 10.3390/nano12020177.
- [ 5 ] Guo Z, Li C, Li Y, *et al.* Sub-microscopic magnetite and metallic iron particles formed by eutectic reaction in Chang'E-5 lunar soil [J]. *Nature Communications*, 2022, **13** (1), doi: 10.1038/s41467-022-35009-7.
- [ 6 ] Hochella Jr M F, Mogk D W, Ranville J, *et al.* Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system [J]. *Science*, 2019, **363** (6434), doi: 10.1126/science.aau8299.
- [ 7 ] Poulton S W, Raiswell R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments [J]. *Chemical Geology*, 2005, **218**(3-4): 203-221.
- [ 8 ] Barnard A S, Guo H B. *Nature's Nanostructures* [M]. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte, Ltd., 2012.
- [ 9 ] Bakshi S, He Z L, Harris W G. Natural nanoparticles: Implications for environment and human health [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, **45**(8): 861-904.
- [ 10 ] Lowry G V, Gregory K B, Apte S C, *et al.* Transformations of nanomaterials in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(13): 6893-6899.
- [ 11 ] 刘娟, 盛安旭, 刘枫, 等. 纳米矿物及其环境效应[J]. *地球科学*, 2018, **43**(5): 1450-1463.  
Liu J, Sheng A X, Liu F, *et al.* Nanominerals and their environmental effects [J]. *Earth Science*, 2018, **43** (5): 1450-1463.
- [ 12 ] Banfield J F, Zhang H Z. Nanoparticles in the environment [J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2001, **44**(1): 1-58.
- [ 13 ] Tang X W, Tang R D, Xiong S, *et al.* Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **812**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.152434.
- [ 14 ] Sharma V K, Filip J, Zboril R, *et al.* Natural inorganic nanoparticles - formation, fate, and toxicity in the environment [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, **44**(23): 8410-8423.
- [ 15 ] Gong Y Y, Tang J C, Zhao D Y. Application of iron sulfide particles for groundwater and soil remediation: A review [J]. *Water Research*, 2016, **89**: 309-320.
- [ 16 ] Li T, Zhong W, Jing C Y, *et al.* Enhanced hydrolysis of *p*-Nitrophenyl phosphate by iron (Hydr)oxide nanoparticles: Roles of exposed facets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54** (14): 8658-8667.
- [ 17 ] Lowry G V, Hotze E M, Bernhardt E S, *et al.* Environmental occurrences, behavior, fate, and ecological effects of nanomaterials: An introduction to the special series [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2010, **39**(6): 1867-1874.
- [ 18 ] Shen Z L, Zhang Z H, Li T, *et al.* Facet-dependent adsorption and fractionation of natural organic matter on crystalline metal oxide

- nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54** (14): 8622-8631.
- [19] Su L, Ma J X, Wang J C, *et al.* Site-selective exposure of iron nanoparticles to achieve rapid interface enrichment for heavy metals [J]. *Chemical Communications*, 2020, **56**(18): 2795-2798.
- [20] Su L, Han D D, Zhu G J, *et al.* Tailoring the assembly of iron nanoparticles in carbon microspheres toward high-performance electrocatalytic denitrification [J]. *Nano Letters*, 2019, **19** (8): 5423-5430.
- [21] Hochella Jr M F. Nanoscience and technology: the next revolution in the Earth sciences [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2002, **203**(2): 593-605.
- [22] Malakar A, Kanel S R, Ray C, *et al.* Nanomaterials in the environment, human exposure pathway, and health effects: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, **759**, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143470.
- [23] Hu X L, Li G S, Yu J C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications[J]. *Langmuir*, 2010, **26**(5): 3031-3039.
- [24] Zhang M Y, Yi K X, Zhang X W, *et al.* Modification of zero valent iron nanoparticles by sodium alginate and bentonite: Enhanced transport, effective hexavalent chromium removal and reduced bacterial toxicity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, **388**, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121822.
- [25] Dai C, Zuo X B, Cao B, *et al.* Homogeneous and heterogeneous (Fe<sub>x</sub>, Cr<sub>1-x</sub>)(OH)<sub>3</sub> precipitation: Implications for Cr sequestration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(4): 1741-1749.
- [26] Tian L, Guan W Y, Ji Y Y, *et al.* Microbial methylation potential of mercury sulfide particles dictated by surface structure[J]. *Nature Geoscience*, 2021, **14**(6): 409-416.
- [27] Sun J, Chillrud S N, Mailloux B J, *et al.* In situ magnetite formation and Long-Term arsenic immobilization under advective flow conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(18): 10162-10171.
- [28] Jun Y S, Kim D, Neil C W. Heterogeneous nucleation and growth of nanoparticles at environmental interfaces [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, **49**(9): 1681-1690.
- [29] Kwon S G, Krylova G, Phillips P J, *et al.* Heterogeneous nucleation and shape transformation of multicomponent metallic nanostructures[J]. *Nature Materials*, 2015, **14**(2): 215-223.
- [30] Wu S Y, Li M R, Sun Y G. In situ synchrotron X-ray characterization shining light on the nucleation and growth kinetics of colloidal nanoparticles [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, **131** (27): 9083-9091.
- [31] Oxtoby D W. Homogeneous nucleation: Theory and experiment[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1998, **10** (4), doi: 10.1088/0953-8984/10/4/019.
- [32] Gebauer D, Kellermeier M, Gale J D, *et al.* Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(7): 2348-2371.
- [33] 傅浩洋, 盛杰, 凌岚. 无机物结晶新视角: 非经典成核与生长 [J]. *科学通报*, 2021, **66**(33): 4256-4267.
- Fu H Y, Sheng J, Ling L. A new perspective of inorganic crystallization: Non-classical nucleation and growth [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2021, **66**(33): 4256-4267.
- [34] Harris J, Mey I, Hajir M, *et al.* Pseudomorphic transformation of amorphous calcium carbonate films follows spherulitic growth mechanisms and can give rise to crystal lattice tilting [J]. *CrystEngComm*, 2015, **17**(36): 6831-6837.
- [35] Lee J, Yang J, Kwon S G, *et al.* Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles [J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**(8), doi: 10.1038/natrevmats.2016.34.
- [36] Wang F D, Richards V N, Shields S P, *et al.* Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, **26**(1): 5-21.
- [37] Fu H Y, Gao X, Zhang X, *et al.* Recent advances in nonclassical crystallization: Fundamentals, applications, and challenges [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, **22**(2): 1476-1499.
- [38] Penn R L, Banfield J F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals [J]. *Science*, 1998, **281** (5379): 969-971.
- [39] Li J J, Deepak F L. *In situ* kinetic observations on crystal nucleation and growth [J]. *Chemical Reviews*, 2022, **122** (23): 16911-16982.
- [40] Mao Q, Ren Y H, Luo K H, *et al.* Dynamics and kinetics of reversible homo-molecular dimerization of polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, **147** (24), doi: 10.1063/1.5000534.
- [41] Xiao Z H, Shang T K, Zhuo J K, *et al.* Study on the mechanisms of ultrafine particle formation during high-sodium coal combustion in a flat-flame burner [J]. *Fuel*, 2016, **181**: 1257-1264.
- [42] Koirala R, Pratsinis S E, Baiker A. Synthesis of catalytic materials in flames: Opportunities and challenges [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**(11): 3053-3068.
- [43] Chen X B, Mao S S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, **107**(7): 2891-2959.
- [44] Qin W, Wang C Y, Ma Y X, *et al.* Microbe-mediated extracellular and intracellular mineralization: Environmental, industrial, and biotechnological applications [J]. *Advanced Materials*, 2020, **32** (22), doi: 10.1002/adma.201907833.
- [45] Dhami N K, Reddy M S, Mukherjee A. Biomineralization of calcium carbonates and their engineered applications: A review [J]. *Frontiers in Microbiology*, 2013, **4**, doi: 10.3389/fmicb.2013.00314.
- [46] Nudelman F, Sommerdijk N A J M. Biomineralization as an inspiration for materials chemistry [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, **51**(27): 6582-6596.
- [47] Park Y, Faivre D. Diversity of microbial metal sulfide biomineralization [J]. *ChemPlusChem*, 2022, **87** (1), doi: 10.1002/cplu.202100457.
- [48] Faivre D, Godec T U. From bacteria to mollusks: the principles underlying the biomineralization of iron oxide materials [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, **54**(16): 4728-4747.
- [49] Huang Y Y, Yu M X, Zheng J. Proximal tubules eliminate endocytosed gold nanoparticles through an organelle-extrusion-mediated self-renewal mechanism [J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, **18**(6): 637-646.
- [50] Yu M, Wang Y X, Kong S Q, *et al.* Adsorption kinetic properties of As(III) on synthetic nano Fe-Mn binary oxides [J]. *Journal of Earth Science*, 2016, **27**(4): 699-706.
- [51] Wheeler K E, Chetwynd A J, Fahy K M, *et al.* Environmental dimensions of the protein corona [J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, **16**(6): 617-629.
- [52] Paikaray S, Schröder C, Peiffer S. Schwertmannite stability in anoxic Fe(II)-rich aqueous solution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, **217**: 292-305.
- [53] Nishikiori H, Matsunaga S, Furuichi N, *et al.* Influence of allophane distribution on photocatalytic activity of allophane-titania composite films [J]. *Applied Clay Science*, 2017, **146**: 43-49.
- [54] Liu H B, Chen T H, Frost R L, *et al.* Effect of aging time and Al substitution on the morphology of aluminous goethite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **385**(1): 81-86.
- [55] Rong S P, Zhang P Y, Yang Y J, *et al.* MnO<sub>2</sub> framework for instantaneous mineralization of carcinogenic airborne formaldehyde at room temperature [J]. *ACS Catalysis*, 2017, **7**(2): 1057-1067.
- [56] Wang H, Zhao X L, Han X J, *et al.* Colloidal stability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles differentially impacted by dissolved organic

- matter and cations in synthetic and naturally-occurred environmental waters [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **241**: 912-921.
- [57] Hoffmann K, Bouchet S, Christl I, *et al.* Effect of NOM on copper sulfide nanoparticle growth, stability, and oxidative dissolution[J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, **7**(4): 1163-1178.
- [58] Zhang Z H, Si R, Lv J T, *et al.* Effects of extracellular polymeric substances on the formation and methylation of mercury sulfide nanoparticles[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(13): 8061-8071.
- [59] Chowdhury I, Duch M C, Mansukhani N D, *et al.* Interactions of graphene oxide nanomaterials with natural organic matter and metal oxide surfaces[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, **48**(16): 9382-9390.
- [60] Lok C N, Ho C M, Chen R, *et al.* Silver Nanoparticles: Partial oxidation and antibacterial activities[J]. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 2007, **12**(4): 527-534.
- [61] Tan L Y, Huang B, Xu S, *et al.* Aggregation reverses the carrier effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on cadmium accumulation in the Waterflea *Daphnia magna* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, **51**(2): 932-939.
- [62] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z, *et al.* Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets [J]. *Nature*, 2008, **453**(7195): 638-641.
- [63] Zhang H Z, Banfield J F. Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> [J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9613-9644.
- [64] Chernyshova I V, Hochella M F Jr, Madden A S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, **9**(14): 1736-1750.
- [65] Chen A, Li Y, Shang J Y, *et al.* Ferrihydrite transformation impacted by coprecipitation of phytic acid [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(14): 8837-8847.
- [66] Cheng D, Neumann A, Yuan S H, *et al.* Oxidative degradation of organic contaminants by FeS in the presence of O<sub>2</sub> [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, **54**(7): 4091-4101.
- [67] Liu G, Yang H G, Pan J, *et al.* Titanium dioxide crystals with tailored facets [J]. *Chemical Reviews*, 2014, **114**(19): 9559-9612.
- [68] Huang X P, Hou X J, Zhang X, *et al.* Facet-dependent contaminant removal properties of hematite nanocrystals and their environmental implications [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(8): 1790-1806.
- [69] Cao Y H, Mi X, Li X, *et al.* Defect engineering in metal-organic frameworks as futuristic options for purification of pollutants in an aqueous environment [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, **9**, doi: 10.3389/fchem.2021.673738.
- [70] Yuan L Y, Tian M, Lan J H, *et al.* Defect engineering in metal-organic frameworks: A new strategy to develop applicable actinide sorbents[J]. *Chemical Communications*, 2018, **54**(4): 370-373.
- [71] Nowotny M K, Sheppard L R, Bak T, *et al.* Defect chemistry of titanium dioxide. Application of defect engineering in processing of TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, **112**(14): 5275-5300.
- [72] Hutzler A, Schmutzler T, Jank M P M, *et al.* Unravelling the mechanisms of gold-silver core-shell nanostructure formation by in situ TEM using an advanced liquid cell design [J]. *Nano Letters*, 2018, **18**(11): 7222-7229.
- [73] Kim B, Park C S, Murayama M, *et al.* Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(19): 7509-7514.
- [74] Jiang C J, Liu S L, Zhang T, *et al.* Current methods and prospects for analysis and characterization of nanomaterials in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(12): 7426-7447.
- [75] Nielsen M H, Aloni S, De Yoreo J J. In situ TEM imaging of CaCO<sub>3</sub> nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways[J]. *Science*, 2014, **345**(6201): 1158-1162.
- [76] Wang L J, Putnis C V, Ruiz-Agudo E, *et al.* In situ imaging of interfacial precipitation of phosphate on goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**(7): 4184-4192.
- [77] Paras, Yadav K, Kumar P, *et al.* A review on low-dimensional nanomaterials: Nanofabrication, characterization and applications [J]. *Nanomaterials*, 2023, **13**(1), doi: 10.3390/nano13010160.
- [78] Bogner A, Thollet G, Basset D, *et al.* Wet STEM: A new development in environmental SEM for imaging nano-objects included in a liquid phase [J]. *Ultramicroscopy*, 2005, **104**(3-4): 290-301.
- [79] Servin A D, Castillo-Michel H, Hernandez-Viezas J A, *et al.* Synchrotron micro-XRF and micro-XANES confirmation of the uptake and translocation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in cucumber (*cucumis sativus*) plants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(14): 7637-7643.
- [80] Johnson M E, Hanna S K, Bustos A R M, *et al.* Separation, sizing, and quantitation of engineered nanoparticles in an organism model using inductively coupled plasma mass spectrometry and image analysis [J]. *ACS Nano*, 2017, **11**(1): 526-540.
- [81] Neves V M, Heidrich G M, Rodrigues E S, *et al.* La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles: Study of uptake and distribution in *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Pedersen by LA-ICP-MS and  $\mu$ -XRF [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(18): 10827-10834.
- [82] Petersen E J, Bustos A R M, Toman B, *et al.* Determining what really counts: Modeling and measuring nanoparticle number concentrations [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, **6**(9): 2876-2896.
- [83] Deng N, Zuo X B, Stack A G, *et al.* Selenite and selenate sequestration during coprecipitation with barite: Insights from mineralization processes of adsorption, nucleation, and growth [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(22): 15518-15527.
- [84] Huangfu X L, Ma C X, Huang R X, *et al.* Deposition kinetics of colloidal manganese dioxide onto representative surfaces in aquatic environments: The role of humic acid and biomacromolecules [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53**(1): 146-156.
- [85] Liu G S, Zhong H, Ahmad Z, *et al.* Transport of engineered nanoparticles in porous media and its enhancement for remediation of contaminated groundwater [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2020, **50**(22): 2301-2378.
- [86] Bhattacharjee S, Basnet M, Tufenkji N, *et al.* Effects of rhamnolipid and carboxymethylcellulose coatings on reactivity of palladium-doped nanoscale zerovalent iron particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(4): 1812-1820.
- [87] Braun A, Klumpp E, Azzam R, *et al.* Transport and deposition of stabilized engineered silver nanoparticles in water saturated loamy sand and silty loam [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, **535**: 102-112.
- [88] Tosco T, Bosch J, Meckenstock R U, *et al.* Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: Role of ionic strength and flow rate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(7): 4008-4015.
- [89] Sigmund G, Jiang C J, Hofmann T, *et al.* Environmental transformation of natural and engineered carbon nanoparticles and implications for the fate of organic contaminants [J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, **5**(11): 2500-2518.
- [90] Liu Y Q, Gan H B, Tian L, *et al.* Partial oxidation of FeS nanoparticles enhances Cr(VI) sequestration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56**(19): 13954-13963.

- [91] Du T T, Shi G L, Liu F F, *et al.* Sulfidation of Ag and ZnO nanomaterials significantly affects protein corona composition: Implications for human exposure to environmentally aged nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, **53** (24): 14296-14307.
- [92] Mayo J T, Yavuz C, Yean S, *et al.* The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal[J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, **8**(1-2): 71-75.
- [93] Plathe K L, von der Kammer F, Hassellöv M, *et al.* The role of nanominerals and mineral nanoparticles in the transport of toxic trace metals: Field-flow fractionation and analytical TEM analyses after nanoparticle isolation and density separation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, **102**: 213-225.
- [94] Pearce C I, Liu J, Baer D R, *et al.* Characterization of natural titanomagnetites ( $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ) for studying heterogeneous electron transfer to Tc(VII) in the Hanford subsurface[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **128**: 114-127.
- [95] 练建军, 邬洪艳, 叶天然, 等. 改性凹凸棒负载硫化亚铁的制备及其对水中Mo(VI)的吸附机制[J]. *环境科学*, 2022, **43** (12): 5647-5656.
- Lian J J, Wu H Y, Ye T R, *et al.* Preparation of modified attapulgite-supported iron sulfide and its adsorption mechanism for Mo(VI)[J]. *Environmental Science*, 2022, **43**(12): 5647-5656.
- [96] Smith F N, Um W, Taylor C D, *et al.* Computational investigation of technetium(IV) incorporation into inverse spinels: Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and trevorite ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **50**(10): 5216-5224.
- [97] Fu D, Duan L, Jiang C J, *et al.* Nanostructured manganese oxides exhibit facet-dependent oxidation capabilities [J]. *Environmental Science: Nano*, 2020, **7**(12): 3840-3848.
- [98] Dong B, Pei Y C, Zhao F, *et al.* In situ quantitative single-molecule study of dynamic catalytic processes in nanoconfinement [J]. *Nature Catalysis*, 2018, **1**(2): 135-140.
- [99] Zou Y J, Xiao K, Qin Q, *et al.* Enhanced organic photocatalysis in confined flow through a carbon nitride nanotube membrane with conversions in the millisecond regime [J]. *ACS Nano*, 2021, **15** (4): 6551-6561.
- [100] Madden A S, Hochella Jr M F, Luxton T P. Insights for size-dependent reactivity of hematite nanomineral surfaces through  $\text{Cu}^{2+}$  sorption[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70** (16): 4095-4104.
- [101] 曹丝雨, 许路, 付权超, 等. 可见光促有机物诱导铁还原的多相类芬顿体系强化效能与机制[J]. *环境科学*, 2022, **43** (6): 3195-3203.
- Cao S Y, Xu L, Fu Q C, *et al.* Effectivity of multiphase fenton-like system of iron reduction induced by bisphenol A authigenic photoelectron[J]. *Environmental Science*, 2022, **43** (6): 3195-3203.
- [102] Zhao J, Lin M Q, Wang Z Y, *et al.* Engineered nanomaterials in the environment: Are they safe? [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2021, **51** (14): 1443-1478.
- [103] Zhang F, Wang Z, Peijnenburg W J G M, *et al.* Review and prospects on the ecotoxicity of mixtures of nanoparticles and hybrid nanomaterials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, **56** (22): 15238-15250.
- [104] Bouldin J L, Ingle T M, Sengupta A, *et al.* Aqueous toxicity and food chain transfer of quantum DOTS<sup>TM</sup> in freshwater algae and *Ceriodaphnia dubia* [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, **27**(9): 1958-1963.
- [105] Zhu X S, Wang J X, Zhang X Z, *et al.* Trophic transfer of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles from daphnia to zebrafish in a simplified freshwater food chain[J]. *Chemosphere*, 2010, **79**(9): 928-933.
- [106] Li M, Zhang Y Z, Feng S, *et al.* Bioaccumulation and biomagnification effects of nano- $\text{TiO}_2$  in the aquatic food chain[J]. *Ecotoxicology*, 2022, **31**(6): 1023-1034.
- [107] Ngake T, Nqayi S, Gulumian M, *et al.* Recent developments in computational and experimental studies of physicochemical properties of Au and Ag nanostructures on cellular uptake and nanostructure toxicity [J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -General Subjects*, 2022, **1866** (8), doi: 10.1016/j.bbagen.2022.130170.
- [108] Li M H, Czymmek K J, Huang C P. Responses of *Ceriodaphnia dubia* to  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles: A dynamic nano-toxicity assessment of energy budget distribution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **187**(1-3): 502-508.
- [109] 许志珍, 赵鹏, 张元宝, 等. 人工纳米材料对典型生物的毒性效应研究进展[J]. *安全与环境学报*, 2017, **17** (2): 786-792.
- Xu Z Z, Zhao P, Zhang Y B, *et al.* Research progress review in the toxic effects of the engineering nanomaterials on the typical organisms[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2017, **17** (2): 786-792.
- [110] Judy J D, Unrine J M, Bertsch P M. Evidence for biomagnification of gold nanoparticles within a terrestrial food chain [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(2): 776-781.
- [111] Kavusi E, Ansar B S K, Ebrahimi S, *et al.* Critical review on phytoremediation of polyfluoroalkyl substances from environmental matrices: Need for global concern [J]. *Environmental Research*, 2023, **217**, doi: 10.1016/j.envres.2022.114844.
- [112] Chaithawiwat K, Vangnai A, McEvoy J M, *et al.* Impact of nanoscale zero valent iron on bacteria is growth phase dependent [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 352-359.
- [113] Dong H R, Xie Y K, Zeng G M, *et al.* The dual effects of carboxymethyl cellulose on the colloidal stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron [J]. *Chemosphere*, 2016, **144**: 1682-1689.
- [114] D'Amora M, Schmidt T J N, Konstantinidou S, *et al.* Effects of metal oxide nanoparticles in zebrafish [J]. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2022, **2022**, doi: 10.1155/2022/3313016.
- [115] Lei C, Sun Y Q, Tsang D C W, *et al.* Environmental transformations and ecological effects of iron-based nanoparticles [J]. *Environmental Pollution*, 2018, **232**: 10-30.
- [116] Chaudhary R G, Bhusari G S, Tiple A D, *et al.* Metal/metal oxide nanoparticles: Toxicity, applications, and future prospects [J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2019, **25**(37): 4013-4029.
- [117] Ulhassan Z, Bhat J A, Zhou W J, *et al.* Attenuation mechanisms of arsenic induced toxicity and its accumulation in plants by engineered nanoparticles: A review [J]. *Environmental Pollution*, 2022, **302**, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119038.
- [118] Tan C, Fan W H, Wang W Q. Role of titanium dioxide nanoparticles in the elevated uptake and retention of cadmium and zinc in *daphnia magna* [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(1): 469-476.
- [119] Sun C S, Hu K, Mu D S, *et al.* The widespread use of nanomaterials: The effects on the function and diversity of environmental microbial communities [J]. *Microorganisms*, 2022, **10**(10), doi: 10.3390/microorganisms10102080.
- [120] Kumar N, Omeregie E O, Rose J, *et al.* Inhibition of sulfate reducing bacteria in aquifer sediment by iron nanoparticles [J]. *Water Research*, 2014, **51**: 64-72.
- [121] Qiu Z G, Yu Y M, Chen Z L, *et al.* Nanoalumina promotes the horizontal transfer of multiresistance genes mediated by plasmids across genera [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2012, **109**(13): 4944-4949.
- [122] Avila-Quezada G D, Golinska P, Rai M. Engineered nanomaterials in plant diseases: can we combat phytopathogens? [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2022, **106**(1): 117-129.

## CONTENTS

|   |   |
|---|---|
| Spatio-temporal Evolution, Dynamic Transition, and Convergence Trend of Urban Carbon Emission Intensity in China .....  | YANG Qing-ke, WANG Lei, ZHU Gao-li, <i>et al.</i> (1869)            |
| Spatio-temporal Evolution and Trend Prediction of Transport Carbon Emission Efficiency .....  | ZHENG Yan, JIANG Xue-mei, XIAO Yu-jie (1879)                        |
| Research on Carbon Emission Decoupling Factors Based on STIRPAT Model and LMDI Decomposition .....  | ZHANG Jiang-yan (1888)  |
| Carbon Peak Pathways of Industrial Parks Based on the LEAP Model: A Case Study of a National Development Zone in Nanjing .....  | LI Hui-peng, LI Li, YIN Yin, <i>et al.</i> (1898)                   |
| Accounting and Analysis of Carbon Emissions in Universities: A Case Study of Beijing A University .....   | CAO Rui, FENG Li, ZHANG Li-qiu (1907)                               |
| Synergy Effects and Driving Factors of Pollution and Carbon Emission Reduction in Manufacturing Industry in Beijing .....   | YU Shan, HAN Yu-hua, MU Jie, <i>et al.</i> (1917)                   |
| Carbon Emissions Trading Prices and Total Factor Productivity: Evidence from China .....  | WU Xue-ping (1926)  |
| Analysis of Spatio-temporal Distribution Characteristics and Influencing Factors of PM <sub>2.5</sub> and PM <sub>10</sub> in Chinese Cities .....  | LI Jiang-su, DUAN Liang-rong, ZHANG Tian-jiao (1938)                |
| Spatial-temporal Characteristics and Influencing Factors of PM <sub>2.5</sub> and Ozone in the Border Area of Jiangsu, Anhui, Shandong, and Henan from 2017 to 2021 .....                               | CHEN Wei, XU Xue-zhe, LIU Wen-qing (1950)                           |
| Analysis of the Characteristics and Causes of PM <sub>2.5</sub> and O <sub>3</sub> Pollution in Xi'an During the Epidemic Lockdown Period .....   | YUAN Xiao-hong, ZHANG Qiang, LI Qi, <i>et al.</i> (1963)            |
| PM <sub>2.5</sub> Chemical Composition and Spatial Variability in the Five Cities of Southern Jiangsu During Fall and Winter .....  | FENG Wei, DING Feng, SHANG Yue, <i>et al.</i> (1975)                |
| Source Apportionment of Fine Particles in Xianning, Hubei .....   | LUO Yi, ZHU Kuan-guang, CHEN Pu-long, <i>et al.</i> (1983)          |
| Spillover Benefits of Ammonia Emission Reduction in Xingtai Area to the Improvement of Atmospheric PM <sub>2.5</sub> Concentration in the Beijing-Tianjin-Hebei Region .....                            | BIAN Ze-jun, WEN Chao-yu, LANG Jian-lei, <i>et al.</i> (1994)       |
| Characteristics, Risk Assessment, and Sources of the Polluted Metallic Elements in PM <sub>2.5</sub> During Winter in Liaocheng City .....  | ZHANG Jing-qiao, ZHU Yao, CAO Ting, <i>et al.</i> (2003)            |
| Composition Characteristics of Typical VOCs Sources in the Highland City of Lhasa .....   | GUO Shu-zheng, YE Chun-xiang, LIN Wei-li, <i>et al.</i> (2011)      |
| VOCs Pollution Characteristics and Health Risk Assessment in Typical Industrial Parks in Beijing: Environmental Impact of High and New Technology Industries .....                                      | WANG Jie, YAO Zhen, WANG Min-yan, <i>et al.</i> (2019)              |
| Analysis of a Typical Ozone Pollution Process in the Chengdu Plain Under the Influence of High Temperature Extremes .....   | LEI Li-juan, ZHANG Yi, LUO Yi-na, <i>et al.</i> (2028)              |
| Presence, Behavior, and Risk of Antiviral Drugs in the Aqueous Environment .....  | GE Lin-ke, LI Xuan-yan, CAO Sheng-kai, <i>et al.</i> (2039)         |
| Spatio-temporal Variation and Probability Health Risk of Heavy Metals in Surface Water of Xiaolangdi Reservoir in the Yellow River .....  | WANG Liang, DENG Xue-jiao, WANG Xiao-lei, <i>et al.</i> (2054)      |
| Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Strontium Enrichment of the Duoqu River Basin in Eastern Xizang .....  | LI Jing-jie, LIAN Sheng, WANG Ming-guo, <i>et al.</i> (2067)        |
| Characteristics of Stable Isotopes in Precipitation and Its Moisture Sources in the Inland Regions of Northwest China .....   | ZHANG Yan-yan, XIN Cun-lin, GUO Xiao-yan, <i>et al.</i> (2080)      |
| Recharge Source and Evolution Process of Karst Groundwater in Tai'an Urban Area Based on Hydrochemistry and Hydrogen and Oxygen Isotopes .....  | MENG Ling-hua (2096)  |
| Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors of Surface Water and Groundwater in the Mountainous Area of Danjiang River Basin .....  | ZHANG Zi-yan, FU Yong-peng, WANG Ning-tao, <i>et al.</i> (2107)     |
| Hydrochemical Characteristics and Control Factors of Groundwater in Yuanyangchi Irrigation Area, Jinta Basin .....  | WANG Xiao-yan, HAN Shuang-bao, ZHANG Meng-nan, <i>et al.</i> (2118) |
| Hydrochemical Characteristics and Health Risk Assessment of Shallow Groundwater in the Plain Zone of Deyang City .....  | LIU Nan, CHEN Meng, GAO Dong-dong, <i>et al.</i> (2129)             |
| Spatial and Temporal Distribution of Microplastics in the Sediments of Typical Urban River Network .....  | XU Wan-lu, FAN Yi-fan, QIAN Xin (2142)                              |
| Construction of Nitrogen Emission Inventory at Sub-basin Scale and Analysis of Key Sources in Fuxian Lake Watershed .....   | WANG Yan-jie, LIANG Qi-bin, WANG Yan-xia, <i>et al.</i> (2150)      |
| Preparation of Lanthanum Crosslinked Calcium Peroxide/Sepiolite/Sodium Alginate Composite Hydrogels and Their Elimination Performance for Endogenous Phosphorus .....                                   | QU Si-tong, SHAN Su-jie, WANG Chong-ming, <i>et al.</i> (2160)      |
| Formation Mechanism, Structural Characteristics of Ultrafine Mineral Particles, and Their Environmental Effects .....   | LIU Zhen-hai, ZHANG Zhan-hua, YUAN Yu-xin, <i>et al.</i> (2171)     |
| Research Progress in Application of Biochar-immobilized Bacteria Composites in Environmental Remediation .....  | SUN Shu-yu, HUANG Meng-xin, KONG Qiang, <i>et al.</i> (2185)        |
| Effect of Microplastics on Ammonia Nitrogen Adsorption by Zeolite in Water and Its Mechanism .....  | LIAN Jian-jun, XIE Shi-ting, WU Pei, <i>et al.</i> (2195)           |
| Mechanism of Ultraviolet Aging Effect on the Adsorption of Ciprofloxacin by Nano-biochar .....  | MA Feng-feng, XUE Zhi-yi, ZHAO Bao-wei (2203)                       |
| Response of Phytoplankton Communities and Environmental Factors Under the Influence of Land Use in the Wuding River Basin .....   | GUO Shan-song, HU En, DING Yi-tong, <i>et al.</i> (2211)            |
| Bacterial Community Diversity and Functional Gene Abundance of Culturable Bacteria in the Wetland of Poyang Lake .....  | YU Jiang, WANG Chun, LONG Yong, <i>et al.</i> (2223)                |
| Bacterial Community Structure and Its Relationship with Heavy Metals in Sediments of Diannong River .....   | LIU Shuang-yu, MENG Jun-jie, QIU Xiao-cong, <i>et al.</i> (2233)    |
| Impacts of Treated Wastewater on Bacterial and Fungal Microbial Communities in Receiving Rivers .....   | GUO You-shun, YU Zhong, HAO Wen-bin, <i>et al.</i> (2246)           |
| Metagenomics Reveals the Characteristics and Functions of Bacterial Community in the Advanced Wastewater Treatment Process .....  | HU Jian-shuang, WANG Yan, ZHOU Zheng, <i>et al.</i> (2259)          |
| Spatio-temporal Characteristics of Habitat Quality and Natural-human Driven Mechanism in Dabie Mountain Area .....  | ZHENG Ya-ping, ZHANG Jun-hua, TIAN Hui-wen, <i>et al.</i> (2268)    |
| Hyperspectral Inversion of Soil Organic Matter Content Based on Continuous Wavelet Transform, SHAP, and XGBoost .....   | YE Miao, ZHU Lin, LIU Xu-dong, <i>et al.</i> (2280)                 |
| Effects of Straw Retention, Film Mulching, and Nitrogen Input on Soil Quality in Dryland Wheat Field .....  | YE Zi-zhuang, WANG Song-yan, LU Xiao, <i>et al.</i> (2292)          |
| Effects of Long-term Application of Organic Fertilizer on the Occurrence and Migration Characteristics of Soil Microplastics .....  | WANG Chang-yuan, MA Xiao-chi, GUO De-jie, <i>et al.</i> (2304)      |
| Effect of Different Soil Salinities on N <sub>2</sub> O Emission: A Meta-analysis .....   | HUANG Yi-hua, SHE Dong-li, SHI Zhen-qi, <i>et al.</i> (2313)        |
| Assessment and Prediction of Carbon Storage Based on Land Use/Land Cover Dynamics in the Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area .....   | ZHENG Hui-ling, ZHENG Hui-feng (2321)                               |
| Simulation of Temporal and Spatial Changes in Ecosystem Carbon Storage in Funiu Mountains Based on InVEST Model .....   | ZHANG Zhe, SHI Zhen-qin, ZHU Wen-bo, <i>et al.</i> (2332)           |
| Relationship Between Microbial Nutrient Limitation and Soil Organic Carbon Fraction During Shelterbelts Construction .....  | XU Feng-jing, HUANG Yi-mei, HUANG Qian, <i>et al.</i> (2342)        |
| Characteristics and Driving Forces of Organic Carbon Mineralization in Brown Soil with Long-term Straw Returning .....  | ZHAO Yu-hang, YIN Hao-kai, HU Xue-chun, <i>et al.</i> (2353)        |
| Effects of Winter Green Manure Mulching on Soil Aggregates, Organic Carbon, and AMF Diversity .....   | LU Ze-rang, CHEN Jia-yan, LI Zhi-xian, <i>et al.</i> (2363)         |
| Spatial and Temporal Distribution of Nitrogen in the Liaohe River Basin and Its Responses to Land Use and Rainfall .....  | ZHOU Bo, LI Xiao-guang, TONG Si-chen, <i>et al.</i> (2373)          |
| Nitrous Oxide Emissions from Ponds in Typical Agricultural Catchment with Intensive Agricultural Activity .....   | ZHANG Xin-yue, XIAO Qi-tao, XIE Hui, <i>et al.</i> (2385)           |
| Effects of Biochar Combined with Different Types of Nitrogen Fertilizers on Denitrification Bacteria Community in Vegetable Soil .....  | LIU Xiao-wan, LIU Xing-ren, GAO Shang-jie, <i>et al.</i> (2394)     |
| Investigation of Soil Microbial Characteristics During Stand Development in <i>Pinus tabulaeformis</i> Forest in Taiyue Mountain .....  | MA Yi-shu, CAO Ya-xin, NIU Min, <i>et al.</i> (2406)                |
| Simulation of Heavy Metal Content in Soil Based on Sparse Sample Sites .....  | ZHANG Jia-qi, PAN Yu-chun, GAO Shi-chen, <i>et al.</i> (2417)       |
| Identification Priority Source of Heavy Metal Pollution in Greenspace Soils Based on Source-specific Ecological and Human Health Risk Analysis in the Yellow River Custom Tourist Line of Lanzhou ..... | LI Jun, LI Xu, LI Kai-ming, <i>et al.</i> (2428)                    |
| Heavy Metal Accumulation and Assessment of Potential Ecological Risk Caused by Soil pH Changes in Different Types of Purple Soils in Southwest China .....  | ZHANG Hai-lin, ZHANG Yu, WANG Ding, <i>et al.</i> (2440)            |
| Assessment and Source Analysis of Heavy Metal Pollution in Arable Land Around an Iron Ore Mining Area in Chongqing .....  | LIAO Ze-yuan, LI Jie-qin, SHEN Zhi-jie, <i>et al.</i> (2450)        |
| Health Risk Assessment of Heavy Metals in Farmland Soils and Crops Around Metal Mines .....   | WEI Hong-bin, LUO Ming, XIANG Lei, <i>et al.</i> (2461)             |
| Effect of Red Mud-based Nano Zero-valent Iron on Remediation of Polymetallic Contaminated Soil .....  | LIU Long-yu, YANG Shi-li, ZHAO Huang-shi-yu, <i>et al.</i> (2474)   |
| Effects of Zinc Application on Cadmium Accumulation in Alkaline Soil-Wheat Seedling Systems .....   | ZHANG Yao, WANG Tian-qi, NIU Shuo, <i>et al.</i> (2480)             |