

矿物学环境属性研究新进展(代序)

鲁安怀

(北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871)

从1996年负责承担国家自然科学基金面上项目《天然铁的硫化物处理重金属污染物机理研究》(49672097)并在《地学前缘》上发表短文《废水的矿物学处理》(鲁安怀, 1996)算起, 笔者已经矢志不渝地从事环境矿物学研究近20个年头了。20年来笔者孜孜不倦的追求历程, 特别是矿物学环境属性研究进展, 可集中体现在由科学出版社于2015年3月出版的近百万字的《矿物学环境属性概论》中(鲁安怀等, 2015)。这是国际上第一部专门论述矿物学环境属性的专著。著名矿物学家叶大年院士为该专著作了序。

矿物学环境属性研究工作, 得益于笔者持续获得国家自然科学基金包括重点项目在内的多个项目资助, 特别是连续获得两个重大科学前沿领域973项目资助; 得益于笔者领导我国环境矿物学学术组织与学科建设工作, 包括中国地质学会于1999年在矿物学专业委员会中批准设立环境矿物学分会, 中国矿物岩石地球化学学会于2004年批准成立环境矿物学专业委员会, 北京大学于2003年自主设立地质学(材料及环境矿物学)博士学科点; 也得益于笔者自2006年以来连任三届国际矿物学协会(IMA)执行理事并分工负责国际环境矿物学方向工作。

矿物学环境属性研究成果, 已产生了较为广泛的国际学术影响。笔者继物理法、化学法和生物法之后提出的矿物法防治污染物研究成果, 在国际著名刊物 *Environmental Science and Technology* 上发表(Lu *et al.*, 2006), 该刊并配发了专题评述(One-step process removes chromium from wastewater: A simple and inexpensive new method developed in China for removing chromium from industrial wastewater could prove useful throughout the world), 对环境科学发展起到了促进作用。笔者开辟了矿物光电子能量研究领域, 研究成果发表在国际著名刊物 *Nature Communications* 和 *Elements* 上, 为第一位亚洲学者作为第一客座主编在刊物 *Elements* 上发表研究专辑, 在其创刊10周年纪念会上做主题报告, 并在第21届国际矿物学大会(IMA)上做大会报告。围绕矿物光电子能量学说, 中美两国国家自然科学基金会联合举办了双边学术论坛活动。

矿物学环境属性专著出版, 标志着新型的环境矿物学学科体系得已完全建立, 对现代矿物学发展影响重大。本文通过简要介绍该专著中的主要创新研究成果, 来概括矿物学环境属性研究新进展以及环境矿物学完整学科体系, 并以此作为《岩石矿物学杂志》环境矿物学专辑(9)的序言。

1 矿物学环境属性概述

矿物学是最为古老的自然学科之一, 与生物学共同构筑了自然界中最基本的物质科学。目前自然界发现的天然矿物已达5000余种。人类最初认识与利用自然就包括对矿物的认识与利用。长期以来, 矿物被人们认识和利用的属性是其资源属性, 这也奠定了资源矿物学作为资源地质学的重要基础学科地位。过去一直认为矿物是在各种地质作用下形成的天然单质或化合物, 其本质是地质作用的产物, 矿物的形成作用被限定于岩石圈范围内。如今, 古老的矿物概念得到了新发展, 1997年国际矿物学协会(IMA)新矿物命名委员会把岩石圈及其之外的与水圈、大气圈和生物圈交互作用过程中形成的无机固体物质统一纳入天然矿物的范畴, 产生的矿物新概念是: 矿物是在各种自然作用中所形成的天然单质或化合物(鲁安怀, 2007), 当然这种自然作用既包括地质作用, 也包括地球多个圈层交互作用过程中形成矿物的各种天然作用。正是由于现代矿物学研究范畴不似传统矿物学研究仅限于岩石圈, 而是更多关注岩石圈受到水圈、大气圈和生物圈影响过程中所涉及到的矿物学基础科学问题, 大大扩展了现代矿物学研究内容, 使其能够反映从岩石圈到水圈、大

气圈和生物圈之间交互作用下崭新的矿物环境属性应运而生并被适时提出(鲁安怀,2000; Vaughan *et al.*, 2002)。

承载矿物学环境属性理论与应用研究的新学科,即为上世纪90年代初国际上提出的环境矿物学。笔者曾进一步总结概括提出:环境矿物学是研究天然矿物与地球表面各个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(鲁安怀,2000,2005a)。环境矿物学主要研究内容包括研究矿物作为反映不同时间空间尺度上环境变化的信息载体、研究矿物影响人类健康与破坏生态环境的本质及其防治方法、研究矿物负载污染物的能力及其评价环境质量的方法、研究矿物治理环境污染与修复环境质量的基本性能以及研究晶胞与细胞层次上矿物与生物交互作用的机制等。当今,地球岩石圈与水圈、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的主要研究对象。地球关键带中多个圈层交互作用过程中无机矿物形成、发展与变化所禀赋的环境效应乃至生态生理效应,已成为现阶段环境矿物学的主要研究目标(鲁安怀,2009)。资源与环境是现代地球科学的两大主题,作为现代地球科学的基础学科——现代矿物学理应要顺势发展。对矿物学环境属性的认识与利用,便是对矿物学资源属性认识与利用的进一步发展。

矿物学环境属性专著主要遵循上述学术指导思想完成。全书分为3篇20章。第1篇矿物学环境属性简述,系统介绍了矿物学环境属性研究范畴、无机界矿物天然自净化功能、矿物与微生物协同作用的环境效应以及生物矿化作用的生理生态效应。第2篇矿物学环境属性特征,重点介绍了硫化物大类中黄铁矿、磁黄铁矿和闪锌矿、氧化物大类中金红石和锰钾矿、含氧盐大类中硅酸盐矿物纤蛇纹石和钾长石、硫酸盐矿物黄钾铁矾等典型矿物环境属性特征,详细阐述了半导体矿物与微生物协同效应,初步探讨了人体心血管和几种肿瘤病灶中病理性矿物特征。第3篇矿物法——环境污染防治第四类方法,具体介绍了继物理法、化学法和生物法之后的矿物法在处理无机污染物、降解有机污染物、净化烟尘型污染物、评价土壤环境质量、防治垃圾污染物及处置矿山尾矿砂等方面的应用实例。

2 矿物学环境属性总论

矿物学环境属性总论体现在其研究范畴方面,该专著中主要涉及矿物如何记录环境变化、矿物如何影响环境质量、矿物如何反映环境评价、矿物如何治理环境污染以及矿物如何参与生物作用等5方面环境属性(鲁安怀,2000,2005a)。

(1) 矿物记录环境变化:天然矿物属于自然作用的产物,在矿物所经历的发生、发展、变化和消亡的整个周期中,不同时间和空间尺度上的地球物质演化作用会在矿物中留下烙印,使得矿物含有丰富的能够反映地球环境变化的信息,可成为记录环境演变的信息载体。这些信息蕴藏在矿物外部形貌、化学成分、晶体结构、理化性质和成因产状等方面。随着现代矿物学研究手段的改进与研究水平的提高,矿物环境属性所能揭示的环境变化信息的广度与深度正在逐步增多与增强。

(2) 矿物影响环境质量:地表岩石的风化作用,可直接导致组成矿物的分解与转化,常常表现为部分化学组分的释放与流失,其中包含有毒有害物质,影响当地的土壤与水体环境质量,往往造成地方性健康和生态环境问题。人类矿业开发活动更能带来矿物的破坏与分解,给人类健康和生存环境造成极大影响。开展矿物影响人类健康与破坏生态环境的本质及其防治方法的环境属性研究,就有可能减少甚至避免由于矿物的破坏与分解所造成的对人体健康的影响和生态环境的破坏。

(3) 矿物反映环境评价:土壤、大气和水体中存在一定量的无机矿物,往往以单质或化合物形式出现。这些矿物与自然环境中污染物,特别是无机污染物之间存在着较为密切的联系。矿物对污染物的负载能力在一定程度上能够影响污染物的赋存状态、变化过程、迁移能力与危害程度等,直接影响对自然环境质量与生态效应的评价结果。开展矿物负载环境污染物能力及其评价环境质量方法的环境属性研究,大气中矿物浮尘、水体中沉积物与土壤中组成矿物均是直接研究对象。

(4) 矿物治理环境污染:开发利用天然矿物所具有的治理环境污染与修复环境质量的环境属性,发掘

与有机界生物方法相当的无机界矿物有效防治环境污染的天然自净化功能,是建立在充分利用自然规律的基础之上,体现了天然自净化作用的特色,可完善由无机矿物和有机生物共同构筑的自然界中存在的天然自净化作用系统与原理,可成为继物理法和化学法,尤其生物法之后出现的第四类环境污染防治方法——矿物法,发展环境污染治理与环境质量修复的新理论与新技术。

(5) 矿物参与生物作用:自然界中矿物与生物无时无刻不在发生着交互影响。矿物的发生、发展与变化过程中有生物作用的参与,生物的发育、生长与演化过程中也有矿物作用的参与,人体、动植物乃至单细胞微生物内都常常含有无机矿物。这使得自然界中原本两个截然的领域即无机界与有机界,变得愈加渗透与融合。无机界矿物与有机界生物交互作用,尤其在纳米级别上矿物晶胞与生物细胞水平上发生的交互作用,属于矿物学又一环境属性,是地球关键带中无机界与有机界交叉渗透性研究内容。

3 矿物学环境属性各论

经典矿物学教科书中矿物各论部分主要描述矿物的形态、粒径、化学成分、晶体结构、物理性质、成因产状、鉴定特征和用途等。该专著沿用传统矿物学分类体系,从硫化物大类到氧化物大类和含氧盐大类中,重点选择具有代表性的矿物种,开展矿物学环境属性特征的范例研究,拓展了现代矿物学内涵,也丰富了现代矿物学教科书内容。

(1) 黄铁矿和磁黄铁矿还原沉淀效应:硫化物中黄铁矿和磁黄铁矿资源属性,表现在作为制备硫酸的化工原料以及金矿中载金矿物等方面。而其环境属性特征,表现为具有良好的还原性作用和沉淀转化作用。黄铁矿和磁黄铁矿中 Fe^{2+} , 尤其 S_2^{2-} 和 S^{2-} 具有很强的还原性,成为处理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的还原剂。其含有的较大溶度积 FeS 组分可置换固定 Hg 、 Pb 和 Cr 等,形成溶度积更小的 HgS 、 PbS 和 Cr_2S_3 等物相,成为处理重金属离子的沉淀剂。专著中系统对黄铁矿和磁黄铁矿这一还原特性进行了化学性质分析,包括其电极电势与氧化还原反应、氧化分解作用与还原效应、还原分解作用与氧化效应、大气氧化分解作用等;重点对黄铁矿和磁黄铁矿还原效应进行了电化学分析,包括其还原处理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的效果及其电化学原理、处理 $\text{Cr}(\text{VI})$ 过程中 pH 值变化规律等;详细对黄铁矿和磁黄铁矿微溶性质与沉淀转化作用进行了实验研究,包括鉴定 $\text{Cr}(\text{III})$ 沉淀物相、微量元素的溶出、沉淀转化重金属作用等;也提出了对变价金属硫化物矿物资源的合理利用途径。

(2) 闪锌矿光催化还原效应:硫化物中天然闪锌矿资源属性是提炼 Zn 的原料。由于闪锌矿半导体具有较宽的禁带,且其导带上电子能量较高,闪锌矿环境属性中光催化还原效应十分突出。专著中对天然闪锌矿半导体特性如禁带宽度、导型及载流子浓度、导带能级和能带结构等进行了系统介绍,展示了天然闪锌矿加热改性以及 $\text{ZnS}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 与 ZnO 二元复合半导体制备的实验结果与反应机制,对类质同像离子和结构缺陷影响天然闪锌矿光催化活性进行了分析,提出了天然半导体矿物复合光催化剂体系及其载流子分离转移模型以及热力学和光电化学稳定性特征。

(3) 金红石光催化氧化效应:氧化物中金红石型和锐钛矿型 TiO_2 属于理想的光催化剂。自然界中锐钛矿产出极少,金红石却有丰富储量,天然金红石所含有的杂质成分特征,使其具有优良的日光催化特性,其价带上空穴氧化性很强。专著中对天然含钒金红石矿物学特征和半导体特性进行了系统介绍,重点探讨了杂质元素和氧空位影响其电子结构的特征、紫外-可见漫反射吸收光谱特征、电子结构的第一性原理计算等,展示了天然金红石加热、淬火及电子辐射等改性实验结果,包括大气、惰性气氛和还原气氛下加热改性天然金红石的产物特征,探讨了提高改性金红石可见光吸收能力与光催化活性的机理。

(4) 锰钾矿八面体孔道效应和纳米效应:氧化物中锰钾矿主要为提炼 Mn 的原料,其环境属性表现为由 $\text{Mn}-\text{O}$ 八面体组成的孔道效应,尤其含变价元素 Mn 的八面体孔道具有优良的氧化性。天然锰钾矿隐晶质集合体中锰钾矿单晶具一维纳米结构而呈现纳米效应。专著绍了锰钾矿化学成分、锰的价态、结构特征和孔道中的水,重点探讨了锰钾矿的孔道效应,包括孔道内离子交换作用。锰钾矿纳米效应包括其一维纳米晶体效应以及由纳米单晶搭建的纳米孔隙效应。锰钾矿含有的变价元素 Mn 、由 $\text{Mn}-\text{O}$ 八面体组成的结构孔道、一维纳米晶体、单晶搭建的纳米孔隙等特征,使得天然锰钾矿拥有优良的氧化还原性、分子筛功能和纳米

效应等环境属性。

(5) 纤蛇纹石管状结构效应: 硅酸盐中的纤蛇纹石属于天然的一维中空开口的纳米管状结构矿物, 这一结构在自然界极为难得。专著中对纤蛇纹石晶体结构与活性基团, 如种类特征、活性表现、纳米管特征进行了系统介绍, 探讨了纤蛇纹石中管道水特征, 如存在形式、水含量与内径关系、纳米管与管道水相互作用的活性中心与管道水的作用等, 利用酸溶方法开展了纳米纤维状白炭黑的制备与表征研究, 展示了在所获得的纳米纤维状白炭黑中注入 NiO 催化剂载体与有机化改性等实验结果, 提高了纳米纤维状白炭黑的环境属性高附加值利用价值。

(6) 钾长石四面体孔道效应: 硅酸盐中钾长石属于常见的造岩矿物, 在岩石圈中分布极为广泛, 具有由硅氧四面体组成的架状结构。在钾长石环境属性研究中, 其架状结构表现为沿着某些结晶学方向上发育由 Si—O 四面体组成的孔道结构, 即四面体孔道效应。专著详细介绍了钾长石这一孔道结构特征, 如化学组成、晶体结构、显微结构、孔道结构和微裂隙特征, 重点探讨了钾长石孔道中 K 与 Na、Pb、Cd 和核素的离子交换效应, 深入开展了钾长石孔道中水的红外光谱鉴别、含量特征与静水压力关系、孔道效应与花岗岩中矿泉水质量的关系等研究, 对比研究了长石与沸石孔道结构效应。

(7) 黄钾铁矾结晶效应: 硫酸盐中黄钾铁矾矿物在地表常温常压环境中多有产出, 常常呈致密的块状或皮壳状, 其成分中含 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , 在溶液中遇到 K^+ 或 NH_4^+ 等很容易结晶沉淀为固态黄钾铁矾类物质。专著介绍了这一环境属性用于含 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} 实际废水治理, 只需在废水中加入 K^+ 或 NH_4^+ 就能够快速结晶形成黄钾铁矾或黄铵铁矾矿物, 特别适合于高浓度工业废水低成本预处理工程。黄钾铁矾结晶效应在治理酸性矿山废水中优势突出, 在矿山废石堆表面泼洒 KOH 或 NH_4OH 溶液, 就能够形成胶状黄钾铁矾类矿物沉淀物, 起到防渗隔离层作用, 从而防治废石堆内矿物发生进一步氧化。

4 无机界矿物天然自净化功能

矿物学五大环境属性中, 矿物治理环境污染的环境属性, 主要体现在矿物自净化功能上。长期以来人们对有机界生物净化功能开展过深入研究, 并广泛应用于环境污染治理工程。笔者提出了无机界矿物的自净化作用, 发掘出与有机界生物方法相当的无机界矿物治理环境污染的天然自净化功能(鲁安怀, 2001), 发展了环境污染治理与环境质量修复的矿物学新方法(鲁安怀, 2005a)。无机界矿物天然自净化功能, 即环境矿物材料基本性能(鲁安怀, 1997), 过去强调的仅是矿物表面吸附作用和离子交换作用, 笔者进一步提出 10 多种利用天然矿物有效治理固态、液态和气态污染物的原理和方法。

(1) 矿物表面效应: 矿物表面通常是矿物与大气、矿物与液体, 甚至两种固体矿物之间的界面。矿物表面效应与矿物表面性质密切相关, 极性表面具有很强的吸附作用, 化学反应也往往发生在表面上几个纳米厚度的范围内。矿物表面化学性质取决于表面的化学成分、原子结构和微形貌。

(2) 矿物离子交换效应: 大多数重金属和阴离子污染物呈阳离子和阴离子或阴离子团形式存在, 可与矿物中类似的阳离子或阴离子发生交换反应而被固定下来, 使得矿物表现出良好的离子交换效应。矿物离子交换作用主要发生在离子晶格矿物表面上、孔道结构矿物孔道内与层状结构矿物层间域等不同晶体结构位置。

(3) 矿物孔道效应: 矿物孔道效应包括孔道分子筛和离子筛效应以及孔道内离子交换效应等。矿物孔道是指由其晶体结构中配位多面体组成的具有连通性的空间。矿物晶体结构孔道不同于矿物晶体破损时产生的孔洞和矿物晶体堆垛时产生的孔隙。

(4) 矿物结构效应: 通常矿物表面与其内部的原子结构及电子特性具有较大差异。矿物内部结构缺陷与位错在很大程度上影响着矿物整体性质, 且往往能增加矿物表面的活性。矿物晶体结构发生的微小变化, 可直接导致矿物物理化学性能的明显变化。

(5) 矿物氧化还原效应: 含变价元素的矿物具有氧化还原效应, 含较高化合价元素的矿物可表现出氧化性, 起氧化剂作用, 含较低化合价元素的矿物具有还原剂作用。S、Fe、Mn 为自然界中少数的但常见的变

价元素。由变价元素组成的矿物往往是自然界中一些较不稳定的金属矿物。

(6) 矿物溶解沉淀效应: 在难溶物化合物中, 阴离子或阳离子浓度由于受到某种化学反应的影响而降低, 如发生氧化还原反应或形成溶度积更小物质的反应时, 该难溶物就会不断发生溶解。矿物溶解过程也是自身不断被消耗的过程。利用矿物溶解效应处理重金属污染物时, 不似矿物吸附作用过程会出现饱和问题。

(7) 矿物结晶效应: 某些离子晶格矿物中的阳离子和阴离子本身就是有毒有害物质。矿物形成过程, 尤其在溶液中结晶过程, 可以固定这些阳离子和阴离子而实现污染净化。遵照矿物是自然作用形成的认识, 固体冰显然也属于矿物范畴。利用冰的形成过程, 可巧妙地把水从废水中分离出来, 留下重金属离子污染物, 是正常水处理中把重金属离子从水中分离出来的反过程。

(8) 矿物水合效应: 岩石圈中矿物受到水圈影响时直接表现为矿物水合作用, 有时也表现为水解作用。水解作用可形成含结构水的矿物。水合作用可导致矿物含结晶水、层间水、沸石水, 包括吸附水。含层间水、沸石水和吸附水的矿物具有控湿调温功能。矿物中吸附水能够改变大气湿度, 也能影响土壤墒情。矿物水合效应在生态建设领域具有积极意义。

(9) 矿物热效应: 矿物热效应主要表现为热稳定性与热不稳定性。矿物热稳定性表现为受热膨胀作用, 矿物热不稳定性则表现为受热分解作用。矿物热效应在燃煤脱硫除尘工程中具有重要作用, 如蛭石热膨胀性和方解石热分解性, 在防治燃煤烟尘型大气污染上具有独特的净化功能。

(10) 矿物光催化效应: 大多数氧化物和硫化物矿物属于半导体矿物, 其半导体效应主要表现为光催化氧化或还原作用。半导体矿物受到光照辐射时会产生光电子-空穴对。在一定条件下分离出的电子或空穴可以被利用, 光电子具有还原作用, 光空穴具有氧化作用。天然矿物所含的杂质成分、所具有的晶格缺陷等, 在增大光响应性范围与增强光催化活性方面孕育着独特性能。

(11) 矿物纳米效应: 矿物纳米效应由其纳米尺寸决定。天然纳米矿物多指隐晶质胶体成因矿物, 典型代表是褐铁矿、铝土矿和硬锰矿等。硬锰矿中由纳米锰钾矿单晶组成的鸟巢状集合体孔隙发育, 孔径大小集中在4~7 nm, 成为典型的纳米孔。体积较小的水分子和重金属离子络合物, 甚至有机物小分子可以自由地穿梭于这些纳米孔之中, 与纳米锰钾矿发生多种反应。也就是说, 天然矿物纳米效应的发挥除了具纳米粒径的矿物之外, 天然隐晶质矿物集合体中的纳米孔隙也是其纳米效应的重要体现与反应场所。

(12) 矿物与生物复合效应: 在地球关键带多个圈层交互作用过程中, 矿物的发生、发展与变化过程有生物作用的参与, 而生物的发育、生长与演化过程也有矿物作用的参与, 这使得自然界中原本两个截然的领域, 即无机界与有机界, 变得愈加渗透与融合。在庞杂的自然净化系统中, 有机作用参与的无机净化过程以及无机作用参与的有机净化过程无处不在。环境中重金属的释放、运移与固定以及有机物的迁移、转化与降解, 无不受到矿物与生物交互作用的显著影响, 矿物与生物构筑了自然界中完整的具有复合效应的天然自净化体系。

5 矿物法——环境污染防治第四类方法

在发掘无机界矿物天然自净化功能的基础上, 笔者提出继物理法、化学法和生物法之后的第四类环境污染防治方法——矿物法(鲁安怀, 2005b)。利用天然矿物控制污染与保护环境的这一无机矿物学方法, 足以与大家熟知的有机生物学方法相提并论。两种方法共同构筑了由无机界和有机界组成的自然界中存在的天然自净化系统, 并本着各自的特点和优势, 共同在人类与地球交互影响的各个圈层上发挥着治理污染和修复环境的天然自净化作用。

(1) 矿物法处理无机污染物: 重金属Cr、Pb和Hg属于重要污染物。提出利用天然黄铁矿和磁黄铁矿有效处理含Cr(VI)、Hg(II)和Pb(II)废水、磁铁矿和褐铁矿处理含Hg(II)废水、锰钾矿处理含Hg(II)和Cd(II)废水以及白云石处理含B废水等新方法。

(2) 矿物法降解有机污染物: 提出利用天然锰钾矿有效降解苯胺、酚类和印染废水、金红石降解藏红T、亚甲基蓝和卤代烃废水以及闪锌矿降解有机染料和卤代烃等新方法。

(3) 矿物法净化烟尘型污染物: 燃煤烟尘属于重要气态污染物, 提出利用矿物净化气态污染物新方法。由于天然蛭石具有良好的热膨胀特性, 在型煤中添加蛭石可解决固硫产物硫酸钙高温下分解而影响固硫率问题, 提高固硫率与燃烧率。

(4) 矿物法防治垃圾污染: 城市生活垃圾防治中, 提出利用天然和改性膨润土建造垃圾填埋场衬层, 有效防止无机和有机污染物渗漏。利用鸟粪石结晶法高效去除垃圾渗滤液中氨氮污染物, 利用矿物与生物组合处理高浓度垃圾渗滤液。

(5) 矿物法处置矿山尾矿砂: 利用铜镍矿山尾矿砂中矿物具有的酸溶特性, 提出利用矿山冶炼厂废酸液大量处理尾矿砂, 以废治废制备铁镁氢氧化物和白炭黑产品, 并回收 Cu、Ni 等有价值金属新方法。

6 矿物与微生物协同作用的环境效应

在矿物参与生物作用的环境属性研究方面, 新提出矿物与微生物协同作用的环境效应。矿物与微生物具有多种交互作用方式, 包括微生物形成矿物作用、微生物分解矿物作用以及微生物转化矿物作用。微生物协同矿物作用这一新方式, 主要体现在半导体矿物与非光合微生物之间发生的协同作用关系上(Lu *et al.*, 2012a)。

提出继太阳光子能量和元素价电子能量之后, 自然界中存在的第三种能量——天然半导体矿物光电子能量新概念(鲁安怀等, 2014a)。矿物与微生物交互作用中电子转移和能量流动是最为核心的过程, 电子转移也是自然界中最基本的微观化学过程, 更是关键带中最为重要的地球化学动力机制之一。光子、光电子和价电子均是重要的能量形式, 自然界中这3种物质主要表现为太阳光子、元素价电子和矿物光电子。矿物光电子能量学说, 拓展了经典的光合作用模型, 为地表过程吸收利用太阳能提供了新模式。

提出矿物光电子为地球早期生命起源提供能量来源(鲁安怀等, 2014b)。地球早期生命起源过程中所需要的持续能量来源问题一直困扰着学术界。矿物光电子是半导体矿物在光照下光空穴被还原物质俘获后产生的。提出早期地表还原性环境极有利于硫化物半导体矿物在太阳光照射下产生光电子。较高能量光电子可有效还原大气 CO₂ 为小分子有机物, 为早期生命起源提供所需基本物质, 实现非生物途径促进生命起源的第一步, 在研究地球早期生命活动所需能量及寻找地外生命活动等方面具有重要意义。

发现红壤矿物表面普遍覆盖有数十微米厚的针铁矿或/和水钠锰矿等半导体矿物胶膜, 在日光下光空穴被土壤腐殖质俘获后能产生矿物光电子。发现矿物光电子能量促进非光合微生物生长代谢作用, 提出自然界中存在“光电能”微生物的新认识(Lu *et al.*, 2012b; 鲁安怀等, 2013)。进一步发现地表土壤、戈壁、沙漠、石漠和黄土等自然地貌中, 岩石表面普遍覆盖着数十微米厚的铁锰氧化物半导体矿物“薄膜”, 提出这一地表半导体矿物“薄膜”是非传统光合作用过程转化利用太阳能的关键媒介, 为从微米-纳米尺度上认识与理解地表新圈层的地球化学过程提出了崭新视角。

继人类发现光能微生物获取光子能量和化能微生物获取价电子能量之后, 发现某些非光合微生物可获得天然半导体矿物光电子能量, 显著生长而间接利用太阳光能量。对传统经典理论, 即光能营养和化能营养是微生物生长代谢的两种基本营养模式提出了新的挑战, 揭示出第3种微生物营养模式——光电能营养。国际同行评价认为, 这是一项杰出的令人振奋的具有突破性进展的研究工作, 将可能改变人类长期以来对地球上微生物生命活动、能源获取与利用方式的认知。

关键带中多个圈层交互作用很大程度上控制着岩石圈演化、水气循环与生物演变过程, 应该说太阳光直接或间接参与这一交互作用过程。过去关注较多的是, 太阳光影响昼夜气温变化与矿物岩石物理风化作用、全球水气环流作用以及生物光合作用等。如今受到人类开发应用半导体光电转换材料而大规模利用太阳能活动的启发, 提升对天然半导体矿物转化太阳能机理的认识水平, 尤其是半导体矿物把太阳能转化为化学能或者生物质能微观作用的认识, 揭示矿物与微生物协同作用对关键带中物质演化、生物进化与环境演变的宏观过程的影响, 充满着科学发现与理论突破的机遇。

7 生物矿化作用的生理病理效应

在矿物参与生物作用更高层次上的生物矿化作用是在有机基质全程参与调控诱导下形成矿物的过程,也是地球多个圈层交互作用过程中发生的一种较为普遍的自然现象。阐明生命体中复杂多样的矿化作用过程,揭示矿物精细特征与生命活动的内在联系,有可能标识与干预生命活动中生理病理矿化作用。开展生物矿化作用研究,无疑能够提升对无机界与有机界交叉领域的认识水平(鲁安怀, 2007)。

人体中发生的矿化作用是一种普遍存在于多种有机组织中的生理和病理现象。人体中矿物化学组成一般为Ca、Fe、Mg、P、C、N、H等含氧盐,其中含Ca磷酸盐数量最为丰富,包含磷酸八钙、氟磷灰石、氯磷灰石、羟基磷灰石、碳氟磷灰石和碳羟磷灰石等。该专著首次系统探讨了人体脑膜瘤、心血管、甲状腺癌、卵巢肿瘤和乳腺疾病等病灶中病理性矿化作用精细特征,发现人体内病理性钙化作用较为复杂,钙化灶中钙质物相多样、精细特征多异、世代演化多变、病因信息多种。尝试利用钙化物质精细矿物学特征标识病理效应,取得了一些新认识,为今后发展利用矿物学精细特征方法辅助诊疗重大疾病奠定了基础。

总之,我国矿物学环境属性研究即环境矿物学,在研究矿物如何精细记录环境、矿物如何深度影响环境、矿物如何准确评价环境、矿物如何有效治理环境以及矿物如何参与生物作用等方面,业已取得丰硕研究成果,极大地推动了我国矿物学的发展,并在国际矿物学界产生一定影响,充分反映出这一新兴学科在我国的长足发展现状与巨大发展前景。

References

- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245~251(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~381(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2005a. Mineralogical method for environmental evaluation of heavy metal in soils[J]. *Geological Bulletin of China*, 24(8): 715~720(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2005b. New advances in the study of environmental mineralogical materials: Pollution treatment by inorganic minerals—the fourth category of pollution treatment methods[J]. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 196~205(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2007. Mechanisms of environmental response to biomineralization[J]. *Geological Journal of China Universities*, 13(4): 613~620(in Chinese with English abstract).
- Lu A H, Li Y and Jin S. 2012a. Interactions between semiconducting minerals and bacteria under light[J]. *Elements*, 8(2): 125~130.
- Lu A H, Li Y, Jin S, et al. 2012b. Growth of non-phototrophic microorganisms using solar energy through mineral photocatalysis[J]. *Nature Communications*, 3: 768~775.
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, et al. 2013. The utilization of solar energy by non-phototrophic microorganisms through semiconducting minerals[J]. *Microbiol. China*, 40(1): 190~202(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Li Yan, Wang Xin, et al. 2014a. The photoelectron generation from semiconducting minerals and its effects in critical zone[J]. *Earth Science Frontiers*, 21(3): 256~264(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai, Wang Xin, Li Yan, et al. 2014b. Mineral photoelectrons and their implications for the origin and early evolution of life on Earth[J]. *Science China: Earth Sciences*, 57: 897~902, doi: 10.1007/s11430-014-4820-9.
- Lu Anhuai, Wang Changqiu and Li Yan. 2015. Introduction to Environmental Property of Mineralogy[M]. Beijing: Science Press, 1~604(in Chinese).

- Lu A H, Zhong S J, Chen J, *et al.* 2006. Removal of Cr(VI) and Cr(III) from aqueous solutions and industrial wastewaters by natural clinopyrrhotite[J]. *Environmental Science & Technology*, 40: 3 064~3 069.
- Vaughan D J, Patrick R A D and Wogelius R A. 2002. Minerals, metals and molecules: ore and environmental mineralogy in the new millennium[J]. *Mineralogical Magazine*, 66(5): 653~676.

附中文参考文献

- 鲁安怀. 1996. 废水的矿物学处理[J]. *地学前缘*, 3(1): 98.
- 鲁安怀. 1997. 环境矿物材料研究方向探讨[J]. *岩石矿物学杂志*, 16(增刊): 184~187.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 6(2): 245~251.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~381.
- 鲁安怀. 2005a. 土壤重金属环境质量矿物学评价方法[J]. *地质通报*, 24(8): 715~720.
- 鲁安怀. 2005b. 矿物法——环境污染治理的第四类方法[J]. *地学前缘*, 12(1): 196~205.
- 鲁安怀. 2007. 生命活动中矿化作用的环境响应机制研究[J]. *高校地质学报*, 13(4): 613~620.
- 鲁安怀. 2009. 小学科彰显巨大生命力, 环境矿物学发展前景广阔——写在《岩石矿物学杂志》出版我国环境矿物学专辑十周年之际[J]. *岩石矿物学杂志*, 28(6): 503~506.
- 鲁安怀, 李 艳, 王 鑫. 2013. 半导体矿物介导非光合微生物利用光电子新途径[J]. *微生物学通报*, 40(1): 190~202.
- 鲁安怀, 李 艳, 王 鑫, 等. 2014a. 关键带中天然半导体矿物光电子的产生与作用[J]. *地学前缘*, 21(3): 256~264.
- 鲁安怀, 王长秋, 李 艳. 2015. 矿物学环境属性概论[M]. 北京: 科学出版社, 1~604.
- 鲁安怀, 王 鑫, 李 艳, 等. 2014b. 矿物光电子与地球早期生命起源及演化初探[J]. *中国科学: 地球科学*, 44(6): 1 117~1 123.