

表生环境纳米矿物学：从成因机理到找矿应用

苏悦

桂林理工大学地球科学学院，广西 桂林

收稿日期：2025年11月18日；录用日期：2025年12月16日；发布日期：2025年12月24日

摘要

纳米微粒因其独特的物理化学性质，在地球表面系统的元素迁移、环境净化和资源富集过程中扮演着关键角色。本文系统综述了表生环境(风化地质环境)中纳米微粒的研究进展，重点探讨了其定义、分类、成因机制，并详述了透射电镜(TEM)、场流分离(FFF)等关键表征与分离技术。文章深入分析了纳米微粒的表面效应、尺寸效应等特殊性质，及其对重金属和稀土元素强烈的吸附行为，揭示了纳米微粒在控制元素地球化学循环中的核心作用。最后，本文前瞻性地探讨了纳米矿物学在指示成矿过程和寻找隐伏矿床方面的巨大潜力，评述了其作为深部矿体示踪剂的研究现状与应用前景，并对未来研究方向进行了展望。

关键词

纳米微粒，风化地质环境

Nanomineralogy in Supergene Environments: Fundamentals and Applications

Yue Su

College of Earth Sciences, Guilin University of Technology, Guilin Guangxi

Received: November 18, 2025; accepted: December 16, 2025; published: December 24, 2025

Abstract

Due to their unique physicochemical properties, nanoparticles play a pivotal role in element migration, environmental remediation, and resource enrichment within the Earth's surface system. This paper provides a systematic review of research progress on nanoparticles in supergene (weathering geological) environments, focusing on their definition, classification, and formation mechanisms.

文章引用：苏悦. 表生环境纳米矿物学：从成因机理到找矿应用[J]. 地球科学前沿, 2025, 15(12): 1637-1645.
DOI: 10.12677/ag.2025.1512152

It details key characterization and separation techniques such as Transmission Electron Microscopy (TEM) and Field-Flow Fractionation (FFF). The article provides an in-depth analysis of the special properties of nanoparticles, including surface and size effects, and their strong adsorption behavior towards heavy metals and rare earth elements, highlighting their central role in controlling geochemical cycles. Finally, it prospectively discusses the significant potential of nanomineralogy in indicating mineralization processes and exploring concealed deposits, reviews the current research and application prospects of nanoparticles as tracers for deep-seated ore bodies, and outlines future research directions.

Keywords

Nanoparticles, Weathering Geological Environment

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国从 20 世纪 80 年代后期开始探索纳米地质学问题, 在纳米地质学研究的起步和发展阶段走在世界的前列。20 世纪 90 年代初我国地质学家已将纳米科技引入到地质领域, 初步形成了纳米科学与地质环境的结合: 提出了纳米地质学的基本框架, 获得了初步认识[1]-[6]。此后, Hochella Jr 等讨论了纳米科技在地球科学中的应用, 并进行了纳米地球科学的展望[7]。

本文综述了纳米微粒在风化地质环境中的研究意义, 主要包括纳米微粒的定义、类型、成因和表征技术, 以及纳米微粒对元素的吸附作用, 并探讨了纳米微粒最新研究方向与找矿意义。

2. 纳米微粒的理论基础

2.1. 纳米微粒的定义和成因

2.1.1. 纳米微粒的定义和类型

纳米技术是指在原子、分子或大分子尺度上的研究和发展, 纳米颗粒被认为是纳米技术的基石, 指至少一个维度小于 100 纳米的颗粒[8] [9]。根据 Hochella 等提出的定义, 具有纳米尺寸的矿物分为“纳米矿物”(Nanominerals)和“矿物纳米微粒”(Mineral Nanoparticles)两类[7]-[9]。

环境中的纳米微粒按其来源可以分为: ① 天然产生的纳米微粒, 包括纳米级的矿物(生物和非生物产生的)、火山爆发和森林大火产生的黑炭等; ② 次生纳米微粒, 即人类活动产生的、意外排放的纳米颗粒物, 如采矿、燃煤和发动机排放等; ③ 工程纳米微粒, 被简单定义为特征尺寸在 1 到 100 纳米之间且具有化学成分相同的非纳米级微粒所不具备的性质的任何有意生产的颗粒。纳米微粒的在矿物学领域内, 绝大多数学者将纳米微粒按尺寸分为一维、二维或三维, 一维产生棒状、管状和纤维状纳米物质, 如管状纳米埃洛石、海泡石、凹凸棒石等; 二维产生片状纳米物质, 如蒙脱土、水滑石族等; 三维产生粒状纳米矿物[10]。也有学者提出零维纳米矿物的说法, 如卡林型金矿中的 7~10 nm 粒径的自然金颗粒, 伊利石中 5~20 nm 金颗粒以及水中胶体粒子等等。

2.1.2. 纳米微粒的成因

纳米矿物广泛地分布于大气、海洋、湖泊、地下水、地表水、土壤、沉积物、岩石以及生物体中, 可

以由多种多样的生物地质过程形成。所有矿物晶体的生长过程中都会经历成核和晶体生长两个过程。当矿物的成核速率很快,但是晶体生长速率比较慢,或是晶体生长条件受到限制时,矿物就会以纳米微粒的形式在自然环境中保存下来,揭示纳米物质的成因是深入认识该类物质的前提[11]。

地质作用与环境的复杂性造成了天然纳米物质成因的多样性,矿物的风化作用是地表环境中纳米矿物的一个重要成因,会形成粘土矿物、三水铝石、 SiO_2 胶体等,譬如块状的角闪石晶体在风化过程中会在局部区域形成蒙脱石的纳米颗粒。此外,生物代谢作用形成的次生矿物也往往是纳米级的矿物颗粒。

除了结晶生长和生物成矿作用,火山喷发、地壳运动、地震等地质作用也会产生纳米矿物。例如构造运动引起的岩石间的滑动、断裂等过程常常会产生巨大的应力,将矿物或岩石碎屑磨碎到纳米尺寸。

2.2. 纳米微粒的表征与鉴别

地球环境中纳米微粒的鉴别、表征及定量分析,是探索和研究纳米颗粒物在复杂地球环境介质中的赋存、迁移转化及其生态毒理效应的一个重要环节。

2.2.1. 纳米微粒的形貌观察

目前,对纳米矿物的形貌和结构信息观察技术主要有透射电子显微镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、扫描隧道显微镜(STM)、高分辨率透射电子显微镜(HR-TEM)、聚焦离子束分析(FIB)、纳米离子探针(Nano-SIMS)等[12]。Oliveira 等使用聚焦离子束(FIB)表征含有粘土矿物、煤炭清洁副产物中的纳米石英,以高分辨率透射电子显微镜/能量色散光谱(HR-TEM/EDS)评估纳米化合物组合,来评估对人类健康的风险程度[12]。Tsao 等观察到高岭石纳米颗粒的形貌表现为重叠片状,呈现伪六角形状和明确的角度,高岭石纳米颗粒的表面涂层上存在大量赤铁矿纳米颗粒,聚集的赤铁矿纳米颗粒与高岭石薄片的边缘重叠,尺寸范围为 5~8 nm,同时还发现大部分伊利石与赤铁矿纳米颗粒的存在有关。TEM 不仅能对矿物进行超微结构分析,在矿物痕量元素分布与赋存状态方面也应用广泛[13],Deditius 等运用透射电镜技术研究了来自不同类型金矿的黄铁矿中的重金属元素赋存状态,发现大多数微量重金属元素以结晶的纳米微粒形式存在[14][15]。除此,Liu 等提出了一种通过 TEM 表征各种介质(深/浅层地下水、上升气流和土壤)中含金属纳米颗粒(例如,形态特征和化学成分)来研究深部矿体的新方法[16][17]。

原位透射电子显微镜在化学、环境、材料、电子等领域得到了广泛的应用,近几年逐渐应用到地学研究中,Reich 等模拟了富砷黄铁矿中金纳米颗粒随温度的变化过程,发现金纳米颗粒的熔化温度与尺寸相关,这给利用金纳米颗粒的尺寸分析来研究卡林型金矿形成时热液的温度提供了新途径[18],Asoro 等进一步探究了尺寸对银纳米颗粒熔化温度的影响[19]。

Gerke 等使用聚焦离子束 + 扫描电子显微镜(FIB-SEM)成像技术对土壤纳米结构进行了表征,观察到的孔内切半径范围为 2.5 nm 至 1 μm ,另外还观察到三种一般类型的纳米孔隙率:一种在矿物颗粒和有机矿物组合之间,另一种在有机质内,还有一种在矿物内[20]。此前,FIB-SEM 已经用于显示天然气页岩中的微纳米级孔隙结构[21]、病毒去除过滤器的纳米级 3D 形态[22]。

2.2.2. 纳米微粒的分离

纳米颗粒的分离技术可分为离心分离、膜分离(包括过滤、微滤、超滤、透析等)、尺寸排阻色谱 SEC、水动力学色谱(HDC)、场流分离(FFF)等(见表 1)。

尺寸排阻色谱(SEC)和流场流分馏(F4)是两种最强大的基于流分离粒子的技术,与 SEC 相比,场流分离系统(field-flow fractionation)是一种新型的分离、表征纳米微粒的技术手段,主要根据不同尺度的纳米微粒在流道内具有不同的扩散系数,最小的胶体具有最快的扩散速度,并首先被洗脱的原理,来连续分离 1 nm~100 μm 粒径的微粒[23];且理论和实验研究表明,在分流过程中 F4 对于尺寸的选择性远高于

SEC [24]。Bai 等表明流场流分离与电感耦合等离子体质谱(F4-ICPMS)的在线耦合已经很好地用于同时分离、鉴定和定量工程单质金属纳米颗粒，并表明尽管在过去十年中取得了一些进展，但对 F4-ICPMS 的研究仍处于起步阶段，在表征纳米微粒的性能和应用方面仍有很大的改进空间[25]。根据矩形通道中包络半透膜的透水壁数量,常规 F4 主要由对称 F4 (SF4)和非对称 F4 (AF4)组成。后一种变体具有单个半透壁，可实现更好的分馏能力，因此是目前更常用的配置[26]。另一种新颖的变体使用一次性中空纤维作为通道，被称为中空纤维 F4 (HF5)。其中，通道体积及其运行成本降低，并且这种配置也易于组装。因此，HF5 被称为一次性 F4 技术[27]。迄今为止，AF4 和 HF5 一直是 F4 在颗粒分离中使用最广泛的变体。

Table 1. A comparison of the performance of common separation methods in geoscience
表 1. 地球科学研究领域常见样品分离技术性能对比

分离技术	优势	局限性	应用场景
萃取	简单、操作迅速、分离效果好	萃取剂具有毒性、分离时有残留	互不相溶的试剂提取成分
膜过滤	可直接进行分离、便捷	速度慢、过酸碱不适用	实验室过滤、野外快速分选
尺寸排阻色谱	条件温和、易于操作、样品回收率高	分离容量有限、分辨率相对较低、稀释样品、不适用于大小相似的分子	生物大分子的分离与纯化、分子量估算、脱盐与缓冲液置换
蒸馏/精馏	高纯度分离挥发性物质	能耗高、热敏物质不适用	油气组分分离、地质流体分析等
离心分离	快速分离密度差异物质	处理量小、密度相近物质无效、分离效率低	实验室矿物分选、悬浮微粒富集等
沉降	成本低、操作简单	选择性差、易引入杂质、耗时繁琐	金属离子回收、微量元素固定化等
场流分离	突破粒径与密度双重限制的分离维度等	无法携带	在医学、化学、环境、地质学等领域中被广泛应用

2.2.3. 纳米微粒的粒度测定

纳米微粒的粒度分布是表征其物理化学特性最重要的指标之一，基于纳米颗粒的分离技术，纳米颗粒物粒度分析的方法和仪器有很多，如动态光散射(DLS)、紫外可见光谱(UV-VIS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、多角光散射(MALS)等的检测方法越来越广泛地应用在环境样品的纳米颗粒物的分析当中。动态光散射(DLS)是目前应用最广泛的测定水溶液或悬浮液中纳米微粒粒度的技术，但由于其反映的是待测样品的平均粒度，所以不适用于分析粒径分布宽泛或具有多分散性的样品，例如环境样品中提取出来的纳米颗粒物。

2.3. 纳米矿物的特殊性质

纳米矿物不仅仅是一个与颗粒粒径相关的概念，更代表与大尺寸宏观矿物晶体具有不同性质的一类矿物，在非生物或生物过程的影响下，所有矿物在形成过程中都经历了一个纳米阶段[7]-[9]，且所有的物质在进入纳米级时都会突然改变它们的性质。在纳米尺度范围内，纳米矿物和矿物纳米微粒通常因其大小而表现不同，它们的原子和电子结构、化学性质至少在几纳米到几十纳米之间随着尺寸的变化而变化，并且表面与体积比会发生显著变化，行为也不同于较大的微观和宏观晶体的同一矿物。这些变化可能涉及许多因素，包括结构无序、应变和/或重构表面，以及暴露的表面形貌和晶体表面的潜在变化。纳米矿物的特性可以分为以下几个方面。

2.3.1. 表面与界面效应

纳米矿物的粒径小，表面积大，表面能高，因而位于表面的原子比例相对增多。当物质粒径小于 10 nm，将迅速增加表面原子的比例，当粒径降到 1 nm 时，原子几乎全部集中到纳米粒子的表面。由于表面原子数增多，使得这些原子易与其它原子相结合而稳定，具有很高的化学活性，表面吸附能力强，扩散系数增大，塑性和韧性都大大提高。因而具有与大尺寸矿物颗粒不同的表面性质、化学活性和电学性质，在吸附、溶解、重结晶、氧化-还原、催化等无机界面反应中表现出特殊的反应活性和机制，显著影响或控制着地表环境中污染物的迁移、转化、富集和归趋[28]。

2.3.2. 尺寸效应

当纳米矿物的尺寸与光波的波长相当或更小时，周期性的边界条件将被破坏，电、光、磁、声、热力学等特征均会出现小尺寸效应。例如，金的熔化温度为 1064℃，那么，如果同样的金出现在直径为 4 nm 的粒子上，熔化温度会下降到 427℃[22]。随着粒径减小到 10 nm 以下，矿物溶解度预计会急剧增加[8]。

2.3.3. 量子尺寸效应

量子尺寸效应是指当粒子尺寸下降到最低值时，费米能级附近的电子能级变为离散能级的现象。当粒子尺寸小于约 10 nm 时，量子效应开始发挥重要作用，导致粒子性质的改变。而当颗粒中所含原子数随着尺寸减小而降低时，费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级。当能级间距大于静磁能、磁能、热能、静电能，超导态或光子能量的凝聚能时，就导致纳米微粒磁、热、声、光、电以及超导电性与宏观特征显著不同，称为“量子尺寸效应”。例如导电的金属在超细微粒时可以是绝缘的。

2.3.4. 团聚行为

纳米微粒由于具有粒径小、表面能大的特点，在天然环境中相比于宏观矿物晶体更容易发生团聚现象，并且能够以团聚体的形式长期存在。研究表明，纳米矿物在水体中比大尺寸矿物微粒更趋向于发生团聚。大部分关于纳米矿物反应活性的实验研究结果都或多或少会受到微粒团聚行为的影响，难以直接建立粒径、形状、表面缺陷等矿物学性质与纳米矿物反应活性的相关性。

除了化学性质，研究人员发现物质的物理化学性质也能受到尺寸影响，例如光学性质，20 nm 的金(Au)、铂(Pt)、银(Ag)和钯(Pd)纳米颗粒分别具有典型的酒红色、黄灰色、黑色和深黑色[29]。

3. 天然纳米矿物与地质环境的相互作用

3.1. 纳米矿物：地质信息的纳米级记录者

纳米矿物由于其微小的尺度和在寄主矿物中的保护作用，能够保留从成矿开端到后期演化的完整地质信息，成为独特的“地质纳米档案”。研究表明，矿物颗粒的尺寸直接关联其记录的信息类型：粒径大于 1 μm 的矿物主要揭示生长后期的信息，而 0.1~100 nm 的纳米颗粒则能保存矿物结晶初始阶段的物理化学条件[30]。

这种记录能力可跨越尺度。纳米矿物组合能够反映千米尺度上的宏观环境过程，通过研究次生纳米矿物组合，可以揭示元素在纳米尺度上此前未知的迁移或结晶行为[31]。Liu 等对 2013 年雅安地震区的研究，他们发现土壤中由地震活动带出的 20~600 纳米颗粒物，其非晶态与多晶结构记录了地下气体运移过程中的快速结晶信息[16]。

3.2. 纳米矿物：元素迁移与富集的关键载体

纳米矿物因其表面效应，在控制环境重要元素的流动性与富集方面起着至关重要的作用[9]。

3.2.1. 作为关键元素的直接寄主

诸多研究发现，纳米矿物是许多关键金属元素的主要富集场所，而非均匀分布在主矿物基质中。例如，Gamaletsos 等证实铁以一水硬铝石中的纳米级磁赤铁矿形式存在[32]。同样，Borst 等观察到稀土元素 Y 优先富集在粘土矿物边缘或细粒锆石中[33]。

3.2.2. 作为高效的吸附剂与运移载体

纳米矿物对重金属、稀土元素和有机污染物具有极强的吸附能力。重金属离子被纳米颗粒吸附是其在水体中主要的迁移方式之一[34]。研究表明，如高岭石、蒙脱石等天然粘土矿物纳米颗粒对污染物的吸附行为受到 pH 值、离子强度等环境因素的显著影响[35] [36]。人工合成的纳米复合材料(如磁铁矿 - 高岭土)也展现出对铅、镉等重金属阳离子的高效吸附能力。此外，Stolpe 等在育空河流域的研究表明，稀土元素可与不同季节、不同类型的河流纳米溶胶结合(图 1)，这深刻影响了稀土元素在表生环境中的溶解与迁移模式[23]。

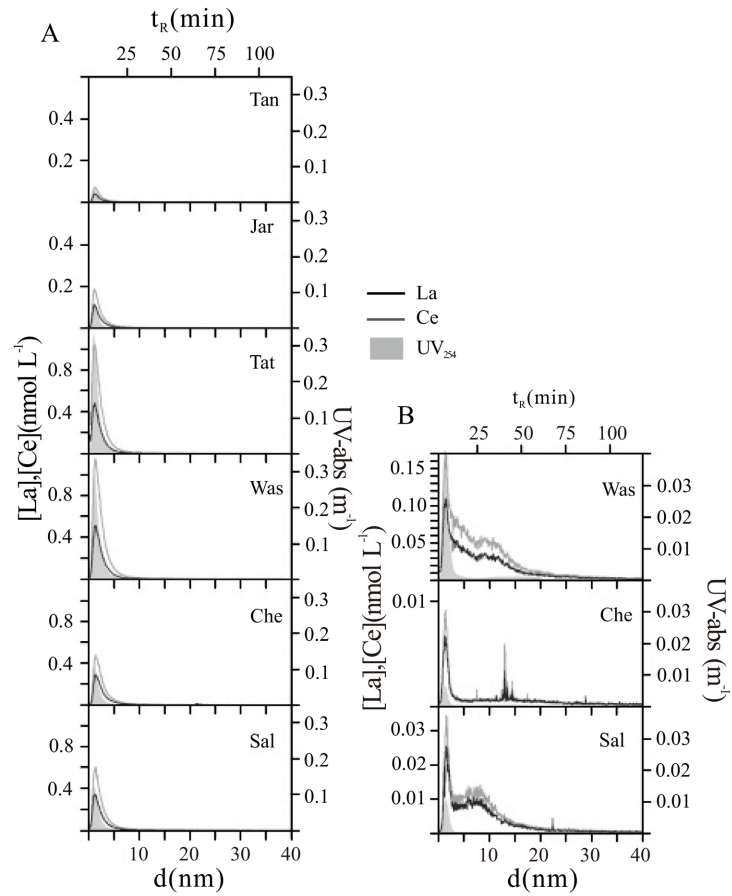


Figure 1. Variations in the size distribution profiles of rare earth elements (REE), and organic matter in river nano-colloids for (A) spring flood and (B) summer periods
图 1. 春汛期(A)和夏季(B)河流纳米胶体中稀土元素(REE)和有机物粒径分布

3.3. 地质环境对纳米矿物形成与稳定的控制

3.3.1. 环境条件控制形成与形态

微生物活动、pH 值和氧化还原电位(Eh)是主要控制因素。微生物在很大程度上控制着表生带中金矿

粒的纳米微球形态[37]。氧化还原条件的波动强烈影响铁(氢)氧化物纳米颗粒的晶型、尺寸及其与有机质的结合-释放过程;在湿地土壤中,铁更倾向于以与有机物紧密结合的 Fe(III)纳米颗粒形式存在,而非结晶良好的氢氧化物[38]。

3.3.2. 环境条件影响稳定性与归宿

纳米矿物在环境中的稳定性与归宿,决定了其活性和持续影响的时间尺度。pH 值是关键控制因子,李文彦等通过实验指出,土壤纳米微粒在 pH 6~7 时最为稳定,偏离此最佳范围会导致颗粒缓慢团聚,而当 pH 急剧降低后则会引发快速团聚沉降。此外,纳米矿物在环境中的最终归宿常表现为被更大矿物颗粒所吸附固定[39]。朱笑青等的实验表明,黄铁矿、方铅矿等对纳米金具有强吸附性,而白云母则几乎不吸附[6]。Yang 等观察到独居石纳米晶选择性地高岭石而非埃洛石上沉淀,揭示了矿物表面性质对纳米矿物定位的关键控制[40]。王娟和 Shipley 等的研究也共同证实, pH 值显著影响矿物界面(如活性炭、磁铁矿)对银纳米颗粒或砷酸盐的吸附行为[41] [42]。

4. 找矿意义

我国许多研究表明,深部隐伏矿床中的地气输送的颗粒可能含有大量信息。Ju 等通过综述了纳米矿物可用于指示成矿机制、揭示隐藏的矿床信息(见图 2),并有助于阐明非常规储层演化和形成过程。有机纳米颗粒能反映油气的生成过程,确定油气的赋存状态,广泛参与金属元素的成矿过程,从而指示有机质与金属共存的特征[43]。纳米矿物异常性质对矿床成矿过程、形成类型、共生关系及相应成矿模式的影响有待进一步研究。

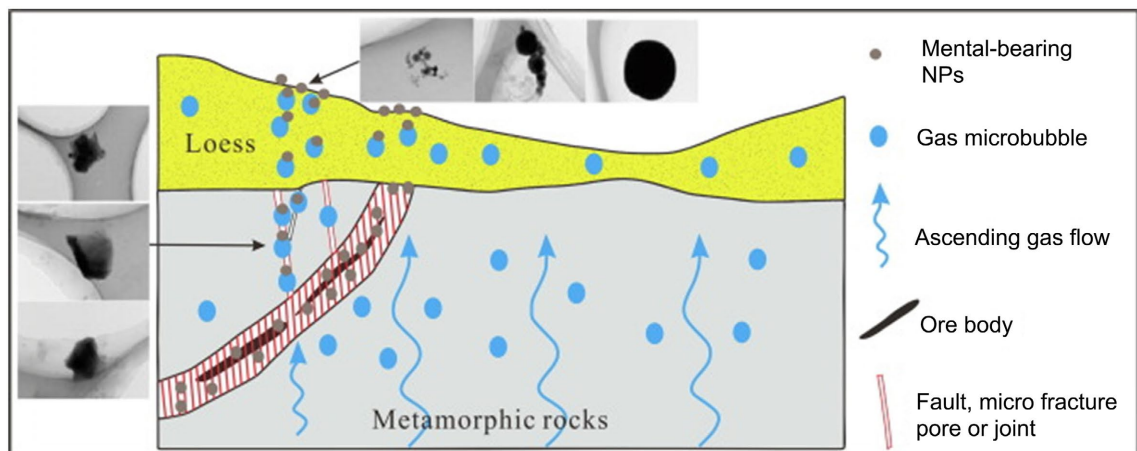


Figure 2. Particle migration by ascending gas flow

图 2. 通过上升气体流动实现的颗粒迁移

5. 结语

纳米微粒作为地球化学的重要组成,其来源、成因、行为均受控于其独特的物理化学性质。人类目前处在纳米科技快速发展的初期,通过密切关注天然存在的纳米粒子的行为,我们有机会了解将人工纳米颗粒释放进入地球环境中的后果。但目前对地球环境中纳米颗粒物的赋存及分布状况了解还很少,许多方面还需要进一步深入探究。尤其是对于海洋中纳米颗粒物的研究还非常缺乏,海洋中纳米颗粒物的总量和赋存形态等有待研究。且纳米矿物的异常性质对寻找隐伏矿床、研究成矿过程、形成类型、共生关系及相应成矿模式已成为最新研究方向。

参考文献

- [1] 陈敬中. 纳米科技的发展与纳米矿物学研究[J]. 地质科技情报, 1994(2): 32-38.
- [2] 章振根. 纳米科技在地质及相关学科中的应用前景[J]. 地质地球化学, 1994(4): 38-41.
- [3] 章振根. 纳米科技与地质研究的思考[J]. 大地构造与成矿学, 1995(1): 77-82.
- [4] 姜泽春. 地质领域里的纳米科学问题[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1995(4): 262-266.
- [5] 孙振亚, 刘世荣. 微细粒金矿床碳质中的纳米金银矿物[J]. 电子显微学报, 1995(4): 307-311.
- [6] 朱笑青, 章振根. 矿物、岩石对纳米金吸附作用的实验研究[J]. 矿产与地质, 1996(2): 55-59.
- [7] Hochella, M.F. (2002) Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, **203**, 593-605. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(02\)00818-x](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(02)00818-x)
- [8] Banfield, J.F. and Zhang, H. (2001) Nanoparticles in the Environment. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **44**, 1-58. <https://doi.org/10.2138/rmg.2001.44.01>
- [9] Hochella, M.F. (2002) There's Plenty of Room at the Bottom: Nanoscience in Geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**, 735-743. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(01\)00868-7](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(01)00868-7)
- [10] 陈天虎, 谢巧勤, 刘海波, 谢晶晶, 周跃飞. 纳米矿物与纳米矿物资源[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1439-1449.
- [11] 张必敏, 王学求. 矿产勘查的纳米地球化学理论与方法[J]. 地球科学, 2018, 43(5): 1503-1517.
- [12] Oliveira, M.L.S., Da Boit, K., Schneider, I.L., Teixeira, E.C., Crissien Borrero, T.J. and Silva, L.F.O. (2018) Study of Coal Cleaning Rejects by FIB and Sample Preparation for HR-TEM: Mineral Surface Chemistry and Nanoparticle-Aggregation Control for Health Studies. *Journal of Cleaner Production*, **188**, 662-669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.050>
- [13] Tsao, T.M., Chen, Y.M. and Wang, M.K. (2011) Origin, Separation and Identification of Environmental Nanoparticles: A Review. *Journal of Environmental Monitoring*, **13**, Article 1156. <https://doi.org/10.1039/c1em10013k>
- [14] Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Ewing, R.C. and Kesler, S.E. (2009) Nanoscale "Liquid" Inclusions of As-Fe-S in Arsenian Pyrite. *American Mineralogist*, **94**, 391-394. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3116>
- [15] Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Reich, M., Kesler, S.E., Ewing, R.C., Hough, R., *et al.* (2011) Trace Metal Nanoparticles in Pyrite. *Ore Geology Reviews*, **42**, 32-46. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.03.003>
- [16] Liu, R., Cao, J., Luo, S., Liao, Y. and Chen, J. (2019) Particulates in the Ascending Gas Caused by the 2013 Ya'an Earthquake: A New Matter Released by Earthquake. *Geological Journal*, **55**, 1216-1226. <https://doi.org/10.1002/gj.3487>
- [17] Liu, X., Cao, J., Li, Y., Hu, G. and Wang, G. (2019) A Study of Metal-Bearing Nanoparticles from the Kangjiawan Pb-Zn Deposit and Their Prospecting Significance. *Ore Geology Reviews*, **105**, 375-386. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.12.025>
- [18] Reich, M., Utsunomiya, S., Kesler, S.E., Wang, L., Ewing, R.C. and Becker, U. (2006) Thermal Behavior of Metal Nanoparticles in Geologic Materials. *Geology*, **34**, 1033-1036. <https://doi.org/10.1130/g22829a.1>
- [19] Asoro, M., Damiano, J. and Ferreira, P. (2009) Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: *In-Situ* TEM Observations. *Microscopy and Microanalysis*, **15**, 706-707. <https://doi.org/10.1017/s1431927609097013>
- [20] Gerke, K.M., Korostilev, E.V., Romanenko, K.A. and Karsanina, M.V. (2021) Going Submicron in the Precise Analysis of Soil Structure: A FIB-SEM Imaging Study at Nanoscale. *Geoderma*, **383**, Article 114739. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114739>
- [21] Garum, M., Glover, P.W.J., Lorinczi, P., Drummond-Brydson, R. and Hassanpour, A. (2020) Micro- and Nano-Scale Pore Structure in Gas Shale Using Xμ-CT and FIB-SEM Techniques. *Energy & Fuels*, **34**, 12340-12353. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02025>
- [22] Brickey, K.P., Zydney, A.L. and Gomez, E.D. (2021) FIB-SEM Tomography Reveals the Nanoscale 3D Morphology of Virus Removal Filters. *Journal of Membrane Science*, **640**, Article 119766. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119766>
- [23] Stolpe, B., Guo, L. and Shiller, A.M. (2013) Binding and Transport of Rare Earth Elements by Organic and Iron-Rich Nanocolloids in Alaskan Rivers, as Revealed by Field-Flow Fractionation and ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **106**, 446-462. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.033>
- [24] Giddings, J.C. (1993) Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials. *Science*, **260**, 1456-1465. <https://doi.org/10.1126/science.8502990>
- [25] Bai, Q., Yin, Y., Liu, Y., Jiang, H., Wu, M., Wang, W., *et al.* (2021) Flow Field-Flow Fractionation Hyphenated with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: A Robust Technique for Characterization of Engineered Elemental

- Metal Nanoparticles in the Environment. *Applied Spectroscopy Reviews*, **58**, 110-131.
<https://doi.org/10.1080/05704928.2021.1935272>
- [26] Wahlund, K. (2013) Flow Field-Flow Fractionation: Critical Overview. *Journal of Chromatography A*, **1287**, 97-112.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.02.028>
- [27] Joensson, J.A. and Carlshaf, A. (1989) Flow Field Flow Fractionation in Hollow Cylindrical Fibers. *Analytical Chemistry*, **61**, 11-18. <https://doi.org/10.1021/ac00176a004>
- [28] Ramos, C.G., Oliveira, M.L.S., Pena, M.F., Cantillo, A.M., Ayarza, L.P.L., Korchagin, J., *et al.* (2021) Nanoparticles Generated during Volcanic Rock Exploitation: An Overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, Article 106441. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106441>
- [29] Khan, I., Saeed, K. and Khan, I. (2019) Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, **12**, 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [30] Liu, X., Liu, R., Chen, G., Luo, X. and Lu, M. (2020) Natural HgS Nanoparticles in Sulfide Minerals from the Hetai Goldfield. *Environmental Chemistry Letters*, **18**, 941-947. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00978-y>
- [31] Schindler, M. and Hochella, M.F. (2015) Soil Memory in Mineral Surface Coatings: Environmental Processes Recorded at the Nanoscale. *Geology*, **43**, 415-418. <https://doi.org/10.1130/g36577.1>
- [32] Gamaletsos, P.N., Godelitsas, A., Kasama, T., Church, N.S., Douvalis, A.P., Göttlicher, J., *et al.* (2017) Nano-Mineralogy and -Geochemistry of High-Grade Diasporic Karst-Type Bauxite from Parnassos-Ghiona Mines, Greece. *Ore Geology Reviews*, **84**, 228-244. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.11.009>
- [33] Borst, A.M., Smith, M.P., Finch, A.A., Estrade, G., Villanova-de-Benavent, C., Nason, P., *et al.* (2020) Adsorption of Rare Earth Elements in Regolith-Hosted Clay Deposits. *Nature Communications*, **11**, 1-15.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-17801-5>
- [34] Alekseyev, V.A. (2019) Nanoparticles and Nanofluids in Water-Rock Interactions. *Geochemistry International*, **57**, 357-368. <https://doi.org/10.1134/s0016702919040037>
- [35] 曾凡凤. 天然无机纳米颗粒对有机污染物的吸附作用与机理[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [36] 周镇. 天然土壤矿物纳米颗粒对重金属的吸附作用及机理[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南农业大学, 2017.
- [37] Zhmodik, S.M., Kalinin, Y.A., Roslyakov, N.A., Mironov, A.G., Mikhlin, Y.L., Belyanin, D.K., *et al.* (2012) Nanoparticles of Noble Metals in the Supergene Zone. *Geology of Ore Deposits*, **54**, 141-154.
<https://doi.org/10.1134/s1075701512020067>
- [38] Davranche, M., Grybos, M., Gruau, G., Pédrot, M., Dia, A. and Marsac, R. (2011) Rare Earth Element Patterns: A Tool for Identifying Trace Metal Sources during Wetland Soil Reduction. *Chemical Geology*, **284**, 127-137.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.02.014>
- [39] 李文彦. 土壤天然纳米颗粒提取及其性质和环境行为的表征[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [40] Yang, M., Liang, X., Ma, L., Huang, J., He, H. and Zhu, J. (2019) Adsorption of Rees on Kaolinite and Halloysite: A Link to the REE Distribution on Clays in the Weathering Crust of Granite. *Chemical Geology*, **525**, 210-217.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.07.024>
- [41] 王娟. 水中金纳米银纳米的吸附去除方法研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 西南大学, 2015.
- [42] Shipley, H.J., Yean, S., Kan, A.T. and Tomson, M.B. (2009) Adsorption of Arsenic to Magnetite Nanoparticles: Effect of Particle Concentration, pH, Ionic Strength, and Temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **28**, 509-515.
<https://doi.org/10.1897/08-155.1>
- [43] Ju, Y., Li, X., Ju, L., Feng, H., Tan, F., Cui, Y., *et al.* (2022) Nanoparticles in the Earth Surface Systems and Their Effects on the Environment and Resource. *Gondwana Research*, **110**, 370-392.
<https://doi.org/10.1016/j.gr.2022.02.012>