

# 同步辐射推动下的矿物资源生物冶金

编者按 中国科协第387次青年科学家论坛——基于同步辐射的矿物资源生物冶金于2019年10月12日在长沙召开。此次论坛由中国有色金属学会承办。本刊摘录交叉领域部分学者的主要观点,以飨读者。

## 第四代低发射度同步辐射光源 HEPS 推动科学新发展

胡天斗(中国科学院高能物理研究所,研究员)

X射线波长短、穿透性强,X射线源的发展促进了科学和技术的进步。1895年,首个充气X射线管出现,衍生出早期的X射线光机,经过不断地发展,广泛应用于医学和各项科学研究中。同步光源也是X射线的一种应用,到现在为止,经过了四代的发展。第一代光源以高能物理模式为主,兼有同步辐射功能;第二代光源则是同步辐射专用的,以弯铁辐射为主;第三代光源大量应用插入件,是单色、极化可调的辐射光;第四代光源,则具有了低发射性、高亮度、相干性好的特点。目前低发射度同步辐射光源主要分为低能和高能两类,HEPS(high energy photon source)属于高能同步光源。

以HEPS-BE X射线显微成像线站、HEPS-B3结构动力学线站、硬X射线纳米探针相关线站这3个线站为例,具体讨论高能同步光源是如何促进科学研究新发展的。

HEPS-BE X射线显微成像线站:概括现阶段科学研究特征,主要是研究简单体系稳定、平衡态的线性过程,而同步辐射可以进一步研究瞬态、非平衡态的非线性过程,而且可以实现对复杂体系中局域个体的研究。Liu Yijin在2011年的一项研究中,通过单次数据采集(10~20 min)即获得400万张的XANES(2048×2048像素探测器)、空间分辨

达到30 nm的图片。HEPS-BE X射线显微成像线站的特征是有20 nm空间分辨的全场吸收成像,可以实现泽尼克全场成像、2D&3D近边谱学成像及多种样品环境在线原位成像的要求,实现动态原位的监测,且可以多技术连用,故而在燃料电池领域、催化材料科学领域、能源科学领域以及集成电路领域都有突出的贡献。

HEPS-B3结构动力学线站:主要针对非平衡态问题,研究极端条件下物质结构的转变,该线站集成微米、纳米及直通3种模式,根据不同的科学问题,可以选用不同的实验方法。研究气泡、孔洞、形核这类问题,需要采用纳米放大成像的科学方法;若研究相变、位错这类科学问题,则需要采用衍射的科学方法实现。对于原子动力学反应过程的研究,可以借助XPCS(X射线光子关联光谱)手段。在《Nature Physics》杂志2019年15卷第6期中,研究人员Ju Guangxu对逐层生长同质外延材料器件的二维原子岛动力学过程进行了XPCS测试,揭示岛结构在逐层生长过程中的持续性。利用XPCS手段,可以实现对合成过程原位测量,应用于研究蛋白质的扩散行为、团簇动力学以及老化过程;在强关联电子体系和磁性材料中,通常存在着轨道序、电荷序、自旋序、磁畴、电畴等的波动,XPCS能够使得涨落测量的最小时间尺度接近纳秒量级,将会极大地促进对强关联电子体系动力学性质的理解。

硬X射线纳米探针相关线站:新建HEPS线站

中,硬 X 射线纳米探针相关线站是重要的组成部分,根据成像模式不同,主要有扫描透射纳米成像 STXM,可以实现 XRF-纳米 CT 的 3D 成像,将纳米尺度的形态信息与元素分布结合起来。叠层相干衍射成像(ptychography),利用相干光束扫描样品,在每个扫描区域获得衍射图,同时相邻扫描区域相互重叠,再通过相位恢复算法重构出样品的结构和入射相干光束的光场分布,可应用于探测带骨细胞间隙(L)的骨标本及连接的小管网,也可应用于探测矿物领域不同成分(铝、滑石、氧化铁)在涂料中的空间分布。《Nature Materials》2017 年 16 卷第 2 期 Hruszkewycz 的一项研究,应用 Bragg-ptychography 技术对珍珠壳的复杂晶体结构进行 3D 成像,揭示了介观晶体组织的细节,表明晶体相关性延伸到几个颗粒上,证明了在一个独特的旋转轴周围存在较大的同向晶畴,它们的形状与等应变畴有关。提供具有纳米分辨率的晶体网络的三维空间分布,揭示了中尺度晶体生物材料的复杂性,有利于加深对生物矿化作用机理的认识。这与生物冶金及生物矿化中的问题有共通性,使用 B2-纳米探针线站,可以实现原位实验模式。已有利用同步辐射 X 射线吸收精细结构手段研究细菌对 Lu 元素吸收的相关研究,稀土元素的分离提纯面临技术性挑战,传统的通过有机溶剂萃取提纯法对环境伤害较大,研究人员希望开发更绿色高效的利用细菌等微生物对稀土进行吸收及提取的新型技术。新一代同步辐射纳米成像线站将提供高亮度与高相干性的 X 射线以开展具有纳米级空间分辨率与亚百分比浓度,  $10^{-6}$  级含量分辨的谱学、衍射及相干衍射等多种结构与功能成像实验,有助于研究细菌对稀土元素的吸收与提取机理。

(注:HEPS 线站将于 2022 年 12 月完成土建工作,2025 年 6 月开始试运行,2025 年 12 月将通过国家验收。)

## 能源催化应用中的同步辐射 X 射线吸收谱学

姜政(中国科学院上海高等研究院,研究员)

能源催化研究中,X 射线吸收谱学的应用起到

决定性作用。从同步辐射的角度,吸收谱主要通过 3 个方法操作,分别为时间分辨、空间分辨和能量分辨。时间分辨对应的是不同反应过程的时间尺度;空间分辨对应的是微区的结构;能量分辨对应的是分子轨道或原子轨道的能级劈裂、电子的高低自旋的相关问题。

X 光吸收光谱(XAS)可以对吸附脱附过程以及化学电子迁移过程中的局域原子和电子结构进行探测,主要可以针对局域原子结构和局域电子结构进行探测。对于局域原子结构的探测,探测手段是扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS),用于解析原子结构所有化学反应过程都存在空间位阻的问题,吸收谱的原子结构与空间位阻的效应相关联。所以,通过吸收谱确定了原子结构和电子结构。

将 X 射线吸收精细结构(XAFS)谱部分的解析公式和催化剂结构关联,解析公式主要给出 4 种结构信息:第一种是配位数  $N$ ,表征目标原子周围有多少个原子配位;第二种是键长  $R$ ,确定相应长度的半径有对应原子的出现;第三种是  $F(k)$ ,给出了原子的种类;最后一项  $\sigma$ ,反应了在平衡态时的振动问题。XAFS 解析材料的机理性能是,通过结构的解析和其他常规结构的表征手段优化计算,再通过密度泛函理论(DFT)和多重散射的计算,给出一个构效关系的解释。从某种角度讲,它是一个偏重于结构表征和机理解释的工具。在催化领域的应用部分,主要集中于从原子、电子水平控制合成催化剂,从理想模型过渡到真实体系,进行多维度原位表征。

上海光源到二期工程结束,会有 7 条线站主要用来做吸收谱测试。14 W 吸收谱线已经在运行,而通用谱学、E-line 合支、E-line 硬分支、D-line 合支、D-line、ED-XAS、稀有元素这 7 条在二期工程结束会投入使用。除了传统的透射荧光方法之外,高分辨方法、发射谱方法,甚至是硬 X 射线拉曼方法,都可以应用到吸收谱中解析结构。这些线站在二期工程建设完之后,无论是空间分辨还是时间分辨,都会有大幅提升。

## 黄铜矿浸出过程中矿物表面溶解与钝化机制研究

杨聪仁(中南大学,副教授)

在黄铜矿浸出过程中,由于其表面形成钝化膜导致铜的浸出速度慢、浸出率低。然而对于钝化膜的组成并没有统一认识,这是阻碍生物冶金提取铜大规模投入工业应用的关键难题。借助同步辐射手段对溶出过程与生物矿化过程反应精细分析模拟,从反应原理的角度为工业问题提供合理支撑。

通常硫、二硫化物、多硫化物、缺金属硫化物、黄钾铁矾以及胞外多聚物都被认为可能使黄铜矿表面钝化。针对黄铜矿浸出过程中的钝化问题,一般利用浸出试验、电化学测试以及X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)等分析技术研究黄铜矿浸出过程中的表面组成及其对浸出的影响。以铜绿山黄铜矿的研究为例,中等嗜热混合菌浸出30 d后,铜的浸出率仅为21%,并且在浸出过程中,溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子被微生物氧化成 $\text{Fe}^{3+}$ 从而导致溶液电位迅速升高并维持在630 mV(vs. Ag/AgCl)左右。分析结果表明,化学浸出渣表面主要由 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{S}_4^{2-}$ 和 $\text{S}^0$ 组成,生物浸出渣表面主要由 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$ 、 $\text{S}_4^{2-}$ 、 $\text{S}^0$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 组成,并且认为 $\text{SO}_4^{2-}$ 是以黄钾铁矾形式存在的。因此推测是 $\text{S}_2^{2-}$ 和 $\text{S}_4^{2-}$ 阻碍了黄铜矿浸出。中等嗜热菌不能有效浸出铜绿山黄铜矿,而嗜热菌能促进黄铜矿浸出,嗜热菌浸出铜绿山黄铜矿21 d后,铜的浸出率为69%,在嗜热菌浸出过程中,溶液电位维持在400 mV左右。铜绿山黄铜矿经嗜热菌浸出21 d后的XRD分析结果表明,浸出渣中除了黄铜矿的特征峰外,还存在元素硫和黄钾铁矾,以及辉铜矿的特征峰。

对浸出差异分析可知,铜浸出率与体系中铁元素的溶解有着直接联系。已有研究表明,当溶液电位小于450 mV(vs. Ag/AgCl)时,黄铜矿能有效被微生物浸出;而当溶液电位大于500 mV(vs. Ag/AgCl)时,黄铜矿不能被微生物有效浸出。对于主要由 $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 组成的溶液,其电位主要由 $\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 的离子浓度比值决定。结合电化学试验结果和XPS分析结果认为:黄铜矿在475~700 mV范围内溶解时,Fe优先从黄铜矿晶格中溶解到溶液中,电极表面形成 $\text{S}_2^{2-}$ 和 $\text{S}_4^{2-}$ ,由 $\text{S}_2^{2-}$ 和 $\text{S}_4^{2-}$ 组成的钝化膜阻碍了黄铜矿继续溶解释放的 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ (主要是 $\text{Fe}^{2+}$ )从黄铜矿/钝化膜界面向钝化膜/溶液界面扩散,从而阻碍了黄铜矿进一步溶解。当电位大于700 mV时,由 $\text{S}_2^{2-}$ 和 $\text{S}_4^{2-}$ 组成的钝化膜氧化溶解并形成S,而S在黄铜矿表面积累同样会阻碍黄铜矿的进一步电化学溶解。

目前,对黄铜矿浸出的研究只停留在非原位过程的监测层面,通过对表面中间产物的分析解析浸出的实际过程,而对于如何破除钝化效果,并没有实质性进展。当下关于离子催化对黄铜矿浸出的促进研究,结合已有浸出机理从另一个角度对黄铜矿的浸出机理进行验证,对消除钝化膜的影响有着积极意义。吸收谱可以应用于浸出过程,对浸出过程中间浸出渣进行XANES分析拟合,可以分析得出黄铜矿表面中间产物的种类、比例及有相近组成的中间产物不同的空间构型信息,这对于精细解析黄铜矿不同条件的浸出差异及对浸出原理有很大的推动意义。

(中国有色金属学会李芳整理)

(责任编辑 王丽娜)