

矿物物理学研究进展简述(2000 ~ 2010)

朱建喜¹, 何宏平¹, 陈 鸣¹, 董发勤², 冯雄汉³,
蒋引珊⁴, 王林江⁵, 袁 鹏¹

1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; 2. 西南科技大学 矿物材料与应用研究所, 四川 绵阳 621010;
3. 华中农业大学, 武汉 430070; 4. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130026;
5. 桂林理工大学 材料与化学工程系, 广西 桂林 541004

摘 要: 矿物物理学是介于矿物学、固体物理和量子化学之间的交叉学科, 是矿物学研究的重要内容之一。进入 21 世纪以来, 由于微区、微束和谱学探测技术、高温高压等实验技术以及计算机计算处理能力的提高, 我国的矿物物理学正处于飞速发展阶段, 在矿物纳米尺度微观结构、矿物表面物理化学研究等方面取得了长足进步, 尤其是在高压矿物物理研究方面更是取得较大突破。但我国矿物物理学研究也存在研究队伍萎缩、后继人才匮乏的问题。展望未来, 矿物物理学研究机遇与挑战并存, 如何形成矿物化学键与能量、结构与物化性质、成因特征等诸方面有机联系的、统一的矿物物理学理论, 进而推动矿物物理学在地质学、地球化学以及材料学研究中的应用, 是我们必须思考的问题。

关 键 词: 矿物物理学; 矿物学; 进展

中图分类号: P574.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2802(2012)03-0218-11

An overview of new progresses in mineralogical physics

ZHU Jian-xi¹, HE Hong-ping¹, CHEN Ming¹, DONG Fa-qin²,
FENG Xiong-han³, JIANG Yin-shan⁴, WANG Lin-jiang⁵, YUAN Peng¹

1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640 China; 2. Institute of Mineral Materials and Applications, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010, China; 3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 4. College of Materials Science and Engineering, Jiling University, Changchun 130026, China; 5. Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China

Abstract: Mineral physics, an important field of mineralogy, is an interdisciplinary subject of mineralogy, solid-state physics and quantum chemistry. All subdisciplines of mineral physics have made great progresses during the last ten years in China. As techniques of spectroscopic and microscopic and mineralogical experiment techniques of high-temperature and high-pressure improving, mineral physics has made great development in the nanometer scale of mineral microstructure and mineral surface physicochemistry, especially in high pressure mineral physics. However, we are still facing problems, such as, atrophy of research team and lack of talents. In terms of the future, opportunities and challenges coexist in the progress of mineral physics. We need to develop a unified mineral physics to integrate mineral chemical bonds and energy, structure and chemical properties and mineral geneses, and to promote its application in geology, geochemical and material science.

Key words: mineral physics; mineralogy; development overview

1 矿物物理学研究主要内容

21 世纪的前十年,是矿物学基础研究大发展的十年,矿物物理与矿物结构研究也空前活跃。矿物物理学是介于矿物学、固体物理和量子化学之间的交叉学科。以固体物理学和量子化学的理论和实验方法研究矿物的原子级微观结构、组成、性能、成因及其相互关系,从而解释矿物、岩石、地球以及宇宙的地质问题,是矿物学的一个重要分支^[1]。

矿物物理学的基本学科内容主要包括:

(1)矿物的化学键理论、晶格动力学理论和缺陷理论。包括:①晶体场理论和配位场理论;②分子轨道理论;③能带理论;④实际矿物晶体中缺陷的研究。

(2)矿物实验方法。先进的矿物实验方法包括:①矿物谱学。矿物与入射电磁波相互作用产生矿物的吸收、发射和共振谱。主要有穆斯堡尔谱学、X 射线谱学、紫外-红外光谱学、电子顺磁共振波谱学,核磁共振波谱学等。运用各种谱学方法可以确定矿物中离子价态、键性、配位、局域对称、有序性、化学位移和相态,解释矿物物性,鉴定矿物和研究矿物标型特征^[2];②微区分析技术。扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、原子力显微镜(AFM)、隧道扫描显微镜(STM)等。③计算机模拟方法。包括蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟、从头计算等。

(3)矿物能量状态的研究。利用矿物的红外光谱、拉曼光谱和非弹性中子散射数据,可计算矿物的热力学参量(如热容和自由能等)和状态方程,制作有关相图。例如,石英、方解石和红柱石等矿物的同质多象的相图。

(4)矿物物理性质和化学性质的研究。包括对矿物的光、电、磁、声、热、力以及溶解、吸附等性质的研究;与矿物成因特征和矿物材料研制相联系的研究,如矿物纳米化研究。

(5)高压矿物物理研究。通过高压相态、高压结构和物性(如弹性波速和电导等)测定来推断地下深处的物质组成及其变化。

矿物物理学正处于发展时期。随着计算机运算能力的提高,存储容量的扩大,谱学方法和高压技术的改进,将会形成矿物化学键与能量、结构与缺陷、物化性质及成因特征等诸方面有机联系的、统一的矿物物理学理论,并使量子理论逐步进入整个地学领域^[1]。

2 近十年矿物物理与矿物结构研究进展

在 2000 至 2010 年十年间,我国科学工作者在矿物物理与矿物结构领域的研究十分活跃,特别是在高压矿物物理以及矿物的冲击变质作用、纳米矿物学等方面,通过最新的同步辐射、AFM、计算机模拟等矿物学实验研究方法,将传统矿物物理的研究领域向着纳米级、分子/原子级微观性质和结构等方面深入。本文拟就上述有关方面作简要介绍。

2.1 高压矿物物理研究

地球内部是由高压矿物组成的,因此高压矿物学是理解板块俯冲、地幔柱成因等与矿床形成密切相关的深部过程的关键。但是更高压力的矿物在常规地质样品中很难见到,限制了对板块俯冲过程的认识。直到现在人类对地幔物质组成和结构的认识仍是通过间接的实验途径和其它物理和地球化学方法进行推测。陨石撞击成因的超高压矿物学研究弥补了上述不足,柯石英、斯石英、赛石英、Akaogiite(金红石高压多形)、Reidite(锆石高压多形)林伍德石、瓦士利石、镁铁榴石、阿基墨石、玲根石、谢氏超晶石和涂氏磷钙石等超高压矿物在冲击变质岩石(陨石)中的发现,除了推动冲击变质理论的发展外,还极大地完善了地幔的矿物学模型,更使得冲击变质领域发展成为地幔矿物组成和结构研究的重要窗口,为研究地幔矿物组成和结构、板块俯冲过程开辟了新的途径^[3, 4]。

迄今为止,国际上发现并已被国际矿物协会批准和命名的超高压矿物仅有 10 种(除金刚石外)^[5],近些年来,谢先德和陈鸣发现了其中的 4 种(塞石英、玲根石、谢氏超晶石^[6]和涂氏磷钙石^[7]),参与发现了 1 种。通过对冲击变质陨石中橄榄石的晶内高压相转变特征的研究,陈鸣等^[4, 6, 8-15]发现了微结构和元素扩散迁移在晶内高压相转变过程所起的关键作用,这些结果对探讨地球俯冲板块橄榄石的晶内高压相转变特征和机理带来了新的思维和认识。高压矿物的物理化学研究对地质学和行星科学的推动作用显而易见,“谢氏超尖晶石超高压矿物的发现”研究成果入选中国地质学会“2008 年度十大地质科技成果”。代表着我国在国际超高压矿物研究领域占有一席之地。

陨石坑是小行星或彗星高速撞击行星及其卫星表面形成的凹坑或环状地质构造。国际科学界对陨石坑撞击起源的主要判别依据,即冲击变质的诊断性指标,包括:(1)矿物击变面状页理;(2)矿物击变

玻璃;(3)击变矿物高压多形转变。陈鸣等^[16]在岫岩陨石坑内撞击角砾岩中找到了所有这些关键特征。这些冲击变质微观证据为岫岩陨石坑的撞击起源提供了确凿的证据;同时还观察到岫岩陨石坑中柯石英主要以自形晶、树枝晶及球状晶形式产出在撞击形成的二氧化硅玻璃中,这是典型的从熔体中结晶的产物。首次揭示了冲击变质成因柯石英从二氧化硅熔体中结晶的机制;根据柯石英从熔体中结晶的特点,修正了过去提出的冲击变质成因柯石英形成的压力范围;揭示了高压二氧化硅熔体性质是导致柯石英极快生长速率的重要因素之一。由此,2009年底我国境内第一个地外天体撞击构造—岫岩陨石坑获得国际科学界的认可。

钙钛矿结构是一种在地球科学、物理学和材料科学中均具有重要科学意义的结构类型,这种结构的硅酸盐化合物是下地幔最主要的矿物相,而过渡金属氧化物钙钛矿由于3d电子自旋、轨道、电荷、晶格间的精细相互作用导致许多奇特的物理化学性质而成为物理学、材料科学的重要研究对象。肖万生等在对钙钛矿结构氧化物 PbCrO_3 的高压行为研究中,发现了一个奇特的压致等结构相变现象,这一立方到立方的结构转变导致近10%的体积变化。这是立方钙钛矿结构化合物等结构相变现象的首例发现。致密的钙钛矿结构在外部环境(如温度、压力)变化时,通过结构中共角顶的配位八面体的畸变、旋转和相互倾斜来调整结构,甚至改变对称性从而导致相变发生。通常情况下这种相变并不表现出键长显著的不连续变化,不会导致体积的显著改变。而 PbCrO_3 立方钙钛矿压致等结构相变异常大的体积变化及其所蕴含的奇特的物理机制,为传统的钙钛矿相变理论研究提出了新的挑战^[17]。

高温高压下矿物和岩石电性性质的实验研究是了解地球内部物质成分、演化过程及进行地球物理探测资料解释的有力工具^[18]。来自国内多家研究单位和研究小组的研究人员分别对高温高压下多种矿物的电学性质做了大量的研究工作。例如,李和平研究组采用阻抗谱技术对高温高压下辉石岩电学性质进行了研究,通过计算活化焓和指前因子等物理学参数,发现辉石矿物在高温高压下的电导率对频率有很强的依赖性,且随着压力升高而降低。活化焓和独立于温度的指前因子均随压力升高而降低^[19]。在对高温高压下叶蜡石脱水电学性质的阻抗谱分析研究中也发现电导率存在类似的变化规律^[20]。谢洪森研究组发现滑石矿物在高温高压下电导率会随着压力增加而增大,其导电机制为电子

导电。滑石的脱水没有引起电导率的突然变化,表明并不是所有的含水矿物的脱水都会引起电导率的急剧上升。电导率的急剧增加还可能与矿物的含水量、脱水后自由水含量及连通度等因素有关^[21]。

另外,中国科学院地球化学研究所地球深部物质实验室多年来一直开展高温高压下地球深部物质/地幔矿物物性实验研究。在测量方法上除了高温高压下电性的测量方法外,还进行有高温高压下弹性的超声测量方法、高压差热分析法和高压下热学 Gruneisen 参数的测量方法。这些研究方法对于高温高压条件下矿物物理性质的研究具有重要意义^[22]。

2.2 矿物结构研究新进展

2005~2010年,白文吉、施倪承、李国武及方青松等先后向国际矿物学会新矿物、矿物命名及分类委员会(CNMNC)提交的在西藏罗布莎地区发现罗布莎矿($\text{Fe}_{0.83}\text{Si}_2$)、曲松矿(WC)、雅鲁矿[(Cr, Fe, Ni)₉C₄]、藏布矿(TiFeSi_2)、那曲矿(FeSi)和林芝矿(FeSi_2)等六个新矿物的申请获得批准。由于采用带有电子耦合探测器(CCD)的X射线衍射仪并在软件上加以改进,使得这些颗粒小至微米量级的矿物晶体也能够获得确定矿物晶体结构所需的衍射数据。此类在蛇绿岩铬铁矿包体中所发现的新矿物主要是自然金属元素和金属互化物矿物,根据其金属与金刚石矿物包裹共生关系推测该类矿物形成于比金刚石形成深度(120 km)更深的部分。此类矿物是在一种独特地质环境下形成的一类非同寻常的矿物。

谷湘平^[23]在对青海什塘铜矿海泡石的研究中确认了一种胶状含铁海泡石是一新的矿物——铁海泡石(Ferrisepiolite, IMA-CNMNC 批准号 2010-061)。作为理想的铁海泡石端元组分,其化学式为 $\text{Fe}_3^{3+}\text{Fe}^{2+}[\text{Si}_5\text{Fe}^{3+}\text{O}_{15}] \cdot \text{O}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,晶体结构研究发现该结构的内羟基完全被氧替换, Fe^{3+} 占据八面体阳离子(Mg1、Mg2、Mg3)位置,同时结构内一半Si1和Si2位置被 Fe^{3+} 置换。

2.3 矿物的新兴研究技术

当前,矿物学研究已从微米级进入纳米级。传统光学显微镜的大部分工作已经让位给电子显微镜、电子探针、显微红外光谱和显微拉曼光谱等微区微束分析技术。除了电子探针(EPMA)和离子探针(IMMA, SIMS)外,有一系列谱学手段,主要有低能电子衍射(LEED)、俄歇电子谱(AES)、电子能量损失谱(EELS)、低能电子能量损失谱(LEELS)、电离损失谱(ILS)和出现电势谱(APS),以及扫描隧道显

显微镜 (STM) 和原子力显微镜 (AFM) 等。通过这些手段可以了解表面几十个原子范围和微区的成分及化学态。另外,围绕加速器高能粒子所建立的测试手段,诸如 X 射线技术、电子技术、高压技术等,也为矿物的精细研究提供更为快捷、准确的信息。各类仪器和方法的介绍均有专门的著作介绍,篇幅所限,下面仅介绍与矿物物理研究联系紧密的相关成果。

2.3.1 矿物谱学研究 同步辐射 (synchrotron radiation) 装置是能产生极高亮度电磁波的一类大科学装置。利用北京同步辐射装置 (BSRF) 高压站的能量色散 X 射线衍射 (EDXD) 和金刚石压腔 (DAC) 技术,秦善等^[24~32]研究了矿物在高压下的结构和物理性质及其变化,获得了钙钛矿 CaTiO_3 、硬玉、钛闪石、电气石、绿帘石等多种矿物的高压结构和状态方程。同步辐射和 DAC 技术已经成为高压矿物学研究的重要方法,这也是对传统矿物学研究领域的重要拓展。由于在地球内部,矿物处于高温高压环境下,因此,相关矿物的高温高压原位结构研究、物理性质测量等,对于了解矿物在地球深部存在的结构状态以及探索地球深部物质组成及其演化都有重要意义。

另外,高强度同步辐射光源的快速发展及其在 X 射线吸收精细结构 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 实验中的应用,革命性地提高了实验数据的质量及采谱时间,使得 XAFS 方法发展成为目前一种非常实用的物质结构分析方法。X 射线吸收精细结构技术是确定原子局域环境结构的强有力手段,也是同步辐射应用的最活跃、最重要的领域之一。梁晓亮等^[33]通过与北京同步辐射装置 BSRF 以及上海光源 SSRF 进行合作,采用 X 射线吸收近边结构谱直观地对磁铁矿中掺杂的过渡金属离子的价态以及占位进行研究,从而确定了掺杂离子在磁铁矿结构中的局域环境。如通过 XANES 揭示了钒掺杂磁铁矿中钒离子是以 +3 价的形式占据在磁铁矿的八面体位,钛掺杂磁铁矿中的钛离子为 +4 价,并以六配位的形式占据在磁铁矿的八面体位,其局域环境是与天然钒钛磁铁矿中钒、钛的配位是十分接近的。

高岭石是一种重要的工业原料,热稳定性对其在工业中的应用有重要影响。传统的观点认为,高岭石的结晶度越高,其热稳定性越好。通过对国内不同成因、不同产地、不同有序度的 11 个系列、100 多个样品的研究,何宏平等^[34]发现高岭石的热稳定性主要决定于其随机缺陷密度,即随机缺陷密度越

低,高岭石的热稳定性越好,反之亦然。He^[35]首次用 MAS NMR 谱揭示了变高岭石中亚稳定的五配位铝 [Al(V)] 和四配位铝 [Al(IV)] 是其活性的来源。国外同行评价该工作解释了一个困扰高岭石研究者二十多年的难题。

酸活化蒙脱石是一种非常重要的化工材料。酸活化可以增大蒙脱石的表面酸位浓度和比表面积,改进孔结构。但是,对酸活化过程中蒙脱石微结构的演化及其表面酸性的结构本质目前还存在比较大的争议。何宏平等^[36]利用魔角旋转核磁共振 (MAS NMR) 技术对我国酸化蒙脱石进行了研究。结果表明,Al(VI) 向 Al(IV) 的转变形成了 Lewis 酸中心,而 Si 原子局域结构环境的改变形成了 Brønsted 酸中心。这是国际上首次用谱学方法直接证实了 Thomas 等于 1950 年提出的酸活化蒙脱石的微结构演化模式,并从分子、原子水平揭示了酸活化蒙脱石具有表面活性的结构本质,完善了蒙脱石的酸活化机理。该研究在国内率先将 MAS NMR 技术引入了粘土矿物结构的研究领域,并从原子局域结构环境揭示了粘土矿物活性的结构本质,使我国在粘土矿物微结构的研究领域达到了国际先进水平。

袁鹏等^[37, 38]在对硅藻二氧化硅矿物的表面功能基活性及其界面反应活性的研究工作中,采用 MAS NMR 技术在国际上率先实现了对表面羟基物种的类型划分,探明了硅藻质二氧化硅的表面羟基与固体酸位的类型、浓度、来源与分布,建立了羟基、酸位在热处理的变化模式与机制,发现硅藻质二氧化硅的新型 $(\text{SiO})_3^-$ 环结构。这一成果已被国外同行用做表面羟基的定量计算以及纳米管与磁性纳米颗粒合成的结构判定依据。

何宏平等^[39]采用模拟实验与顺磁共振 (EPR) 相结合的方法阐明 Cu^{2+} 等重金属离子在粘土矿物中的三种赋存状态,证明金属离子不仅以水合金属离子的形式存在于蒙脱石矿物的层间,而且进入了 Si—O 四面体片的复三角形孔洞和 Al—O 八面体片中的空位,突破了传统的“只有 Li^+ 等小离子半径的金属离子才能进入蒙脱石铝氧八面体空位”的观点,完善和发展了粘土矿物对重金属离子的吸附理论。同时,EPR 技术的成功应用,为环境科学研究提供了新的技术和方法。目前,该成果的主要观点已被广泛引用并成为解释粘土矿物与重金属离子作用机制的重要依据之一。

此外,矿物在高温高压等特殊条件下的谱学分析也引起了相当的关注^[40, 41]。

2.3.2 微区分析技术 表面分析是进行表面科学

研究的基础,矿物表面研究着重研究表面结构和表面组成,以及表面的电子结构、表面能级、陷阱和复合中心等,是探讨矿物表面的吸附、反应、沉积、扩散、催化和污染等问题的基础。

随着电子显微镜技术的发展,电子显微镜空间分辨率提高,已经达到原子尺度的分辨率,人类得以从纳米尺度上对矿物进行直接观察,认识矿物的纳米尺度性质。现代电子显微镜技术在研究矿物微观尺度形貌、成分、结构方面表现出强大功能,借助该手段,矿物微区分析技术与地球科学结合,可从纳米尺度研究地球固体物质形貌、结构、成分,从而揭示固体地球物质纪录的纳米尺度的信息^[42]。

陈天虎等^[43]利用高分辨透射电镜结合其它分析手段对我国凹凸棒石粘土矿物进行了纳米矿物学及地球化学研究。直观地观察并测定了我国苏皖凹凸棒石晶体的直径为20~40 nm,晶体直径分布比较均匀等特点。同时也观测到了凹凸棒石平行于蒙脱石(001)面连生超微观结构。此结构反映了蒙脱石向凹凸棒石转化的成因关系,进而提出该转化是由于蒙脱石粘土孔隙液中镁离子浓度因蒸发作用而增高,镁离子进入蒙脱石层间域导致蒙脱石结构调整的结晶学新认识。

2.3.3 计算机模拟 随着计算机硬件技术以及模拟算法技术的迅速发展,计算机模拟方法已可以提供物质在原子尺度的微观结构和物理化学性质,并对实验现象进行微观机理解释。因而,近年来,分子和原子模拟方法在物质结构(矿物结构)和材料科学领域应用越来越广泛。

基于密度泛函理论的头计算原理,巫翔、秦善等^[30,44~47]以超高压下 CaTiO_3 的结构变化趋势、 α -磷铝矿在高压下是否非晶化的判断、 ZnS 发生压致相变路径的计算和 FeS 高压变体物性的计算为例,验证了从头计算可以解决矿物压致相变的诸多问题。如 p - V 状态方程的计算、相变压力 p_T 、相变路径、各高压变体物性变化的求解以及极端高压下变体的预测等。

在粘土矿物研究中,计算模拟成为确定粘土矿物局域环境和微结构的强有力手段之一,应用在粘土层间结构、表面性质、化学反应等多个领域^[48~51]。刘显东等^[52~54]采用分子动力学方法,先后研究了蒙脱石层间域的吸水膨胀机理、有机蒙脱石微观结构特点以及表面能量变化,揭示了钾蒙脱石抑制膨胀的机理、烷基铵插层蒙脱石的层间结构和影响因素、以及粘土矿物表面的优先吸附位置。随后,刘显东

等^[55]采用基于量子理论的密度泛函方法,研究了二价铜离子水合配位机制,发现气相和水相环境中,铜离子倾向于形成五次配位而非传统认识的六次配位。有关层状硅酸盐边缘面与羧酸脂的络合机制的研究表明氢键反应在络合中起关键作用^[56]。这些研究都对粘土的性质进行了合理的机理解释,为进一步研究粘土的材料性能及功能提供了信息。

计算机模拟技术被公认为最有发展潜力的研究手段之一。

2.4 矿物物理性质和化学性质的研究

2.4.1 氧化锰矿物表面化学性质和环境行为 氧化锰矿物是土壤中重要吸附载体、氧化还原主体、化学反应催化剂,其种类多、含量低、组成复杂,难以分离和鉴定,许多氧化锰矿物的表面化学性质和环境行为仍不清楚。近年来,冯雄汉通过多种分析技术研究了土壤中水钠锰矿、水羟锰矿、锂硬锰矿、钙锰矿、锰钾矿、黑锰矿和水锰矿等常见氧化锰矿物的形成、转化及表面化学性质,建立和优化了它们的合成方法,明确其形成过程、转化特性、表面电荷性质、微形貌和矿物表面元素化学状态。阐明它们对重金属离子吸附和氧化的有关机制及影响因素,探明不同氧化锰矿物的结构特征、形成条件以及与土壤环境的关系^[57~62]。冯雄汉等明确了钙锰矿、锂硬锰矿和锰钾矿、碱性和酸性介质中水钠锰矿等在模拟表生条件下化学形成的条件、晶体生长特点、影响因素及其机制。首次实现了常压条件下钙锰矿的合成、生物氧化锰向钙锰矿的转化,为揭示表生环境中氧化锰矿物的成因提供了实验地球化学证据,丰富了土壤和地表环境中锰的地球化学理论,对促进氧化锰环境友好材料的生物与化学合成及锰矿资源利用具有重要的科学和实践意义。明确不同结构氧化锰矿物吸附重金属的特点、影响因素及其与矿物表面电荷性质和结构的关系;揭示了层状氧化锰矿物的氧化度、八面体空位数量在金属离子吸附中的重要作用和吸附态金属离子在其表面的配位结构。探明不同结构氧化锰矿物对 Cr(III) 、 As(III) 、硫化物及酚类物质的氧化机制及动力学特性、影响因素及与其表面电荷性质和结构的关系;通过建立氧化锰矿物氧化 Cr(III) 与 pH 关系的理论模型。探明了某些过渡金属离子进入氧化锰矿物结构中的位置、对其结构和物理化学性质的影响^[63~65]。

2.4.2 层状硅酸盐矿物的柱撑改性研究 (1)无机柱撑蒙脱石中新型层离型介孔结构及其特殊性质的发现:无机柱撑蒙脱石是由柱化剂离子插入蒙脱石层间而形成的一种二维孔材料,也有学者称其为

层柱粘土、交联粘土等。由于其比表面积大、热稳定性好、表面酸性强以及孔径可变等特性,因此在催化、污染物处理、纳米复合材料制备等领域应用广泛。国内研究者也对此进行了大量研究。影响涉及复合材料、催化、环境保护等方面^[66~74]。以往的研究认为,无机柱撑蒙脱石中的孔结构是以由插层作用所形成的层间微孔结构为主。袁鹏等^[75, 76]在铁柱撑蒙脱石的研究中报道了 d 值高达7.6 nm的弥散状衍射峰,初步认为此峰可能归属为(001)衍射。但HRTEM观测表明,铁柱撑蒙脱石层间距仅约0.5 nm,与X射线衍射结果不符。通过系统研究蒙脱石矿物特性、柱撑条件对铁、钛柱撑蒙脱石结构的影响及其反应机制,发现铁、钛柱撑蒙脱石具有一种新型的层离型无序介孔结构,探明该结构是由具有高聚合度的铁、钛水解聚合物与蒙脱石颗粒彼此交叠、堆垛而形成的一种三维无序孔结构。层离型介孔结构的无机柱撑蒙脱石具有一系列显著不同于普通柱撑蒙脱石的特性,包括介孔结构、阴离子交换性、显著提高的金属负载量以及更好的热稳定性,为柱撑蒙脱石的应用开拓了新的可能;同时,建立了包括化学分析、低角度X射线衍射、氮气吸-脱附等温线、高分辨电镜分析及热分析在内的一套判别层离型结构及其特性的研究方法,这对于无机柱撑蒙脱石的结构研究具有普遍意义。(2)有机柱撑粘土矿物层间微结构及其制约机制:通过有机表面活性剂的柱撑改性处理,粘土矿物的憎油亲水性表面可被改造成为亲油疏水性表面。在环境保护方面,表面吸附或分配作用大大提高了水中有机污染物在有机粘土上的分配系数,增强了对有机污染物的吸附能力,通过后续的水土分离过程起到了去除污染物和净化水体的作用。作为一种多能高效吸附材料,其在污染治理与环境修复中的应用研究日益为人们所重视。近年来,针对有机柱撑粘土的层间微结构及粘土矿物的晶体化学特征、制备方法对其层间结构的影响,国内研究者^[71, 73, 77~83]采用XRD、¹³C MAS NMR、FTIR、Raman、DSC、DTA、TG、TEM、SEM等手段和分子模拟等多种手段和方法,对经不同链长有机表面活性剂处理的柱撑粘土(包括蒙脱石、蛭石等)的层间微结构及其制约因素进行了探索。

2.4.3 其他矿物相关研究 蒋引珊等^[84~88]采用天然沸石、粘土、介孔粘土及非晶态二氧化钛所构成的硅藻土为载体制备的低维二氧化钛(钙钛矿或类钙钛矿)结晶体,矿物表面活性可以实现与光催化剂之间的化学结合,达到牢固负载的目的,抑制半导体晶粒长大、发挥矿物结构特点所产生的表面效应,揭

示了光催化低维半导体与天然矿物结合机制。层状双氢氧化物(LDHs),又叫水滑石,是一类阴离子粘土矿物。它们虽然在自然界存在的量少,但容易在温和条件下合成。王林江等^[89, 90]用共沉淀方法获得了各种具有金属离子组合、阴离子种类的LDHs,有机阴离子在LDH层间的排列与定向与金属离子组合和阴离子类型有关,而与阴离子浓度无关。LDHs层间可以被许多阴离子型有机分子修饰,修饰后的有机LDHs可以在聚合物中形成纳米级分散获得有机-无机纳米复合材料并具有较好的阻燃性能。

3 结 语

矿物物理学涵盖的分支学科和学术领域众多,回顾过去的十年,矿物物理学在化学键理论、矿物谱学、计算机模拟技术以及纳米矿物学表征技术等诸多方面取得飞速的发展。这些方面的进步推动了矿物物理学在地球化学、地质学以及材料学研究中的应用。

世纪初的十年中,我国矿物物理矿物结构研究也取得了极大的进步,在矿物纳米尺度微观结构、矿物表面物理化学研究等方面取得了长足的进步,尤其是在高压矿物物理研究方面更是取得较大的突破。我国学者在国外一流期刊上发表的学术论文无论是质量上还是数量上都取得了飞跃式的发展,表明我国矿物物理矿物结构的研究在国际上有了一席之地。随着我国经济的不断发展,矿物物理学研究必将跨上一个新的台阶。但我国矿物物理学研究也存在研究队伍萎缩、后继人才匮乏的现实,相信随着仪器装备水平的提高、科研经费投入的增加将会有所缓解。展望未来,矿物物理学研究机遇与挑战并存,如何形成矿物化学键与能量、结构与物化性质、成因特征等诸方面有机联系的、统一的矿物物理学理论,进而推动矿物物理学在地质学、地球化学以及材料学研究中的应用,是我们必须思考的问题。

参考文献 (References):

- [1] 陈丰,林传易,张蕙芬,谢洪森. 矿物物理学概论[M]. 北京:科学出版社,1995.
Chen Feng, Ling Chuanyi, Zhang Huifen, Xie Hongsen. Overview of mineralogical physics[M]. Beijing: Science Press, 1995. (in Chinese)
- [2] 马尔富宁 A C, 著. 蔡秀成, 富毓德, 阚学敏, 译. 矿物的谱学、发光和辐射中心[M]. 科学出版社, 北京, 1984.
Marfunin A C. Translated by Cai Xiucheng, Fu Yude, Kan Xue-min. Spectroscopy, luminescence and radiation center of mineral

- [M]. Science Press, 1984. (in Chinese)
- [3] 谢先德, 陈鸣. 矿物在静、动态高压下相变 p - t 历史的比较研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 2-8.
Xie Xiande, Chen Ming. Comparison of p - t history of phase transition for minerals under static and dynamic high pressures[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2005, 25(3): 2-8. (in Chinese with English abstract)
- [4] 陈鸣, 束今赋, 毛河光. 谢氏超晶石: 一种 FeCr_2O_4 高压多形新矿物[J]. 科学通报, 2008, 53(17): 2060-2063.
Chen Ming, Shu Jinbing, Mao Huguang. Xieite: A new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(17): 2060-2063. (in Chinese)
- [5] 谢先德, 陈鸣. 发现天然产高压相矿物的微矿物学途径[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 163-166.
Xie Xiande, Chen Ming. Micro-Mineralogical approaches in discoveries of natural high-pressure minerals[J]. Geological journal of China universities, 2000, 6(2): 163-166. (in Chinese with English abstract)
- [6] Chen M, Shu J F, Mao H K, Xieite. A new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, 53(21): 3341-3345.
- [7] 谢先德, Minitti M E, 陈鸣, 毛河光, 王德强, 束今赋, 费英伟. 涂氏磷钙石: 一种磷酸盐高压相新矿物[J]. 地球化学, 2003, 32(6): 566-568.
Xie Xiande, Minitti M E, Chen Ming, Mao Huguang, Wang Deqiang, Su Jinbing, Fei Yingwei. Tuite: A new high-pressure phosphate mineral[J]. Geochimica, 2003, 32(6): 566-568. (in Chinese with English abstract)
- [8] El Goresy A, Dubrovinsky L, Sharp T G, Chen M. Stishovite and post-stishovite polymorphs of silica in the Shergotty meteorite: their nature, petrographic settings versus theoretical predictions and relevance to Earth's mantle[A]. Conference on the Study of Matter at Extreme Conditions (SMEC 2003) [C]. Pergamon-Elsevier Science Ltd, Miami Beach, FL, 2003: 1597-1608.
- [9] Chen M, El Goresy A, Gillet P. Rinawoodite lamellae in olivine: Clues to olivine-ringwoodite phase transition mechanisms in shocked meteorites and subducting slabs[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2004, 101(42): 15033-15037.
- [10] Chen M, Xie X D, El Goresy A. A shock-produced (Mg, Fe) SiO_3 glass in the Suizhou meteorite[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2004, 39(11): 1797-1808.
- [11] Xie X D, Shu J F, Chen M. Synchrotron radiation X-ray diffraction in situ study of fine-grained minerals in shock veins of Suizhou meteorite[J]. Science in China Series D-Earth Sciences, 2005, 48(6): 815-821.
- [12] Chen M, Li H, El Goresy A, Liu J, Xie X D. Fracture-related intracrystalline transformation of olivine to ringwoodite in the shocked Sixiangkou meteorite[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2006, 41(5): 731-737.
- [13] Wang D Q, Chen M. Shock-induced melting, recrystallization, and exsolution in plagioclase from the Martian lherzolitic shergottite GRV 99027[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2006, 41(4): 519-527.
- [14] 陈鸣. 岫岩陨石坑: 撞击起源的证据[J]. 科学通报, 2007, 52(23): 2777-2780.
Chen Ming. Xiuyan crater, China: Impact origin confirmed[J]. Chinese Science Bulletin, 2007, 52(23): 2777-2780. (in Chinese)
- [15] Chen M, Xie X D. Two distinct assemblages of high-pressure liquid phases in shock veins of the Sixiangkou meteorite[J]. Meteoritics & Planetary Science, 2008, 43(5): 823-828.
- [16] Chen M, Xiao W S, Xie X D. Coesite and quartz characteristic of crystallization from shock-produced silica melt in the Xiuyan crater[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2010, 297(1-2): 306-314.
- [17] Liang X L, Zhu S Y, Zhong Y H, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2010, 97(1-2): 151-159.
- [18] 黄小刚, 黄晓葛, 白武明. 高温高压下矿物岩石电导率的实验研究进展[J]. 地球物理学进展, 2010, 25(4): 1247-1258.
Huang Xiaogang, Huang Xiaoge, Bai Wuming. Progress of high temperature and high pressure experimental study on the electrical conductivity of the minerals and rocks[J]. Progress in Geophys., 2010, 25(4): 1247-1258. (in Chinese with English abstract)
- [19] 代立东, 李和平, 刘丛强, 单双明, 崔桐娣, 邓鹤鸣, 许祖鸣. 高温高压下辉石岩的电导率实验研究[J]. 矿物学报, 2005, 25(3): 303-306.
Dai Lidong, Li Heping, Liu Congqiang, Shan Shuangming, Cui Tongdi, Deng Heming, Xu Zuming. The electrical conductivity of pyroxenite at high temperature and high pressure[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2005, 25(3): 303-306. (in Chinese with English abstract)
- [20] 代立东, 李和平, 苏根利, 单双明, 崔桐娣, 许祖鸣. 高温高压下叶蜡石脱水电学性质的阻抗谱分析[J]. 矿物岩石学杂志, 2005, 24(3): 216-220.
Dai Lidong, Li Heping, Su Genli, Shan Shuangming, Cui Tongdi, Xu Zuming. An impedance spectral analysis of electric characteristics of pyrophyllite dehydration at high temperature and high pressure[J]. Acta Petrol. Mineral., 2005, 24(3): 216-220. (in Chinese with English abstract)
- [21] 朱茂旭, 谢鸿森, 郭捷, 许祖鸣. 高温高压下滑石的电导率实验研究[J]. 地球物理学报, 2001, 44(3): 429-435.
Zhu Maoxu, Xie Hongsen, Guo Jie, Xu Zuming. An experimental study on electrical conductivity of talc at high temperature and high pressure[J]. Chinese Journal of Geophysics, 2001, 44(3): 429-435. (in Chinese with English abstract)
- [22] 谢鸿森, 周文戈, 刘永刚, 郭捷, 侯渭. 地球深部物质的某些物性测量方法研究[J]. 地学前缘, 2003, 10(2): 357-365.
Xie Hongsen, Zhou Wenge, Liu Yonggang, Guo Jie, Hou Wei. Some experimental methods for determining physical properties of

- materials in the earth's interior[J]. *Earth Science Frontiers*, 2003, 10(2): 357–365. (in Chinese with English abstract)
- [23] 谷湘平. 陈国达矿及铁海泡石两种新矿物的发现及其晶体化学特征[R]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 博士后工作报告, 2011.
Gu Xiangping. Discovery and crystal chemistry of two new minerals-chenguodaite and ferrisepiolite. Report of post doctoral research[R]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [24] 单竟男, 秦善, 隋兴伟, 刘景, 李晖. 十字石的原位高压 X 射线衍射研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2007, 26(5): 436–440.
Shan Jingnan, Qin Shan, Sui Xingwei, Liu Jing, Li Hui. The in-situ high-pressure X-ray diffraction of natural staurolite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2007, 26(5): 436–440. (in Chinese with English abstract)
- [25] 李海建, 秦善, 刘景, 李晓东, 巫翔. 方钠石的原位高压 X 射线研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2006, 25(4): 323–326.
Li Haijian, Qin Shan, Liu Jing, Li Xiaodong, Wu Xiang. The in-situ high-pressure X-ray diffraction of natural sodalite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2006, 25(4): 323–326. (in Chinese with English abstract)
- [26] 李海建, 秦善, 祝向平, 刘景, 李晓东, 巫翔, 吴自玉. 电气石的原位高压 X 射线衍射研究[J]. *核技术*, 2004, 27(12): 919–922.
Li Haijian, Qin Shan, Zhu Xiangping, Liu Jing, Li Xiaodong, Wu Xiang, Wu Ziyu. In situ high-pressure X-ray diffraction of natural tourmaline[J]. *Nuclear Techniques*, 2004, 27(12): 919–922. (in Chinese with English abstract)
- [27] Liu Y X, Qin S, Jiang J Z, Kikagawa Takumi, Shi G H. High pressure X-ray diffraction study of CaMnO_3 perovskite[J]. *Chinese Physics C*, 2010, 71025–1028.
- [28] 秦善, 刘景, 李海建, 祝向平, 李晓东. 绿柱石的原位高压 x 射线研究[J]. *高压物理学报*, 2008, 22(1): 1–5.
Qin Shan, Liu Jing, Li Haijian, Zhu Xiangping, Li Xiaodong. In-situ high-pressure X-ray diffraction of natural beryl[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2008, 22(1): 1–5. (in Chinese with English abstract)
- [29] 秦善, 刘景, 祝向平, 巫翔, 李晓东. 同步辐射与高压矿物学研究[J]. *地学前缘*, 2005, 12(1): 115–122.
Qin Shan, Liu Jing, Zhu Xiangping, Wu Xiang, Li Xiaodong. Synchrotron radiation and high-pressure mineralogy[J]. *Earth Science Frontiers*, 2005, 12(1): 115–122. (in Chinese with English abstract)
- [30] 巫翔, 秦善, 吴自玉, 董宇辉, 刘景, 李晓东. 钙钛矿 CaTiO_3 的超高压结构研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(6): 1967–1971.
Wu Xiang, Qin Shan, Wu Ziyu, Dong Yuhui, Liu Jing, Li Xiaodong. Study of CaTiO_3 structure under high pressure[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(6): 1967–1971. (in Chinese with English abstract)
- [31] 隋兴伟, 秦善, 李海建, 李玉娟, 刘景, 李晓东, 李晖. 锡石的原位高压 X 射线衍射研究[J]. *矿物岩石*, 2006, 26(2): 10–15.
Sui Xingwei, Qin Shan, Li Haijian, Li Yujuan, Liu Jing, Li Xiaodong, Li Hui. In-situ high-pressure X-ray diffraction research of natural cassiterite[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2006, 26(2): 10–15. (in Chinese with English abstract)
- [32] 祝向平, 秦善. 同步辐射在矿物高压结构研究中的应用[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2004, 23(1): 74–78.
Zhu Xiangping, Qin Shan. The application of synchrotron radiation in the research of mineral structure under high pressure[J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2004, 23(1): 74–78. (in Chinese with English abstract)
- [33] Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 112–120.
- [34] He H P, Yuan P, Guo J G, Zhu J X, Hu C. The influence of random defect density on the thermal stability of kaolinites[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(4): 1017–1019.
- [35] He H P, Guo J G, Zhu J X, Yuan P, Hu C. ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectra of mullites from different kaolinites[J]. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(5): 1061–1064.
- [36] 何宏平, 郭九皋, 王德强, 林鸿福, 杨年华, 杨保联, 李丽云. 仇山酸化钙基膨润土的 ^{27}Al 和 ^{29}Si 魔角旋转核磁共振谱及脱色率研究[J]. *地球化学*, 2001, 30(5): 470–476.
He Hongping, Guo Jiugao, Wang Deqiang, Lin Hongfu, Yang Nianhua, Yang Baolian, Li Liyun. ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy and bleaching capacity of acid activated Ca bentonite from Qiushan, China[J]. *Geochimica*, 2001, 30(5): 470–476. (in Chinese with English abstract)
- [37] Yuan P, He H P, Wu D Q, Wang D Q, Chen L J. Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A—Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(12): 2941–2945.
- [38] Yuan P, Wu D Q, He H P, Lin Z Y. The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: A combined IR and Raman study[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 227(1-4): 30–39.
- [39] 何宏平, 郭九皋, 谢先德, 彭金莲. 蒙脱石中 Cu^{2+} 的吸附态研究[J]. *地球化学*, 2000, 29(2): 198–201.
He Hongping, Guo Jiugao, Xie Xiande, Peng Jinlian. State of Cu^{2+} adsorbed by montmorillonite[J]. *Geochimica*, 2000, 29(2): 198–201. (in Chinese with English abstract)
- [40] Xiao W S, Hong Z, Tan D Y, Weng K N, Li Y C, Luo C J, Jing L, Xie H S. Raman characterization of rutile phase transitions under high-pressure and high-temperature[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(7): 1340–1343.
- [41] Xiao W S, Weng K N, Xu S P, Chen J Y, Hong S M, Han Y W. Study on elemental mobility in the process of ultrahigh-pressure metamorphism by SRXRF[J]. *High Energy Physics and Nuclear Physics—Chinese Edition*, 2003, 27: 77–82.

- [42] 陈天虎, 谢巧勤. 电子显微镜时代与纳米地球化学[J]. 合肥工业大学学报:自然科学版, 2005, 28(9): 1126-1129.
Chen Tianhu, Xie Qiaoqin. From optical microscopy to electron microscopy: Nanogeoscience[J]. Journal of Hefei University of Technology(Natural Science), 2005, 28(9): 1126-1129. (in Chinese with English abstract)
- [43] 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 苏皖凹凸棒石粘土纳米矿物学及地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
Chen Tianhu, Xu Xiaochun, Yue Shucang. Nanometer mineralogy and geochemistry of palygorskite clays in the border of Jiangsu and Anhui provinces[M]. Beijing: Science Press, 2004. (in Chinese)
- [44] 李玉娟, 巫翔, 秦善, 吴自玉. β - MnO_2 高压相的从头计算模拟[J]. 高压物理学报, 2006, 20(3): 285-290.
Li Yujuan, Wu Xiang, Qin Shan, Wu Ziyu. Ab initio studies of high-pressure transformations in β - MnO_2 [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(3): 285-290. (in Chinese with English abstract)
- [45] 巫翔, 秦善, 李晓东, 刘景, 吴自玉. 天然矿物硬玉($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$)的压致相变研究[J]. 核技术, 2004, 27(12): 923-925.
Wu Xiang, Qin Shan, Li Xiaodong, Liu Jing, Wu Ziyu. An investigation on pressure-induced phase transition of natural mineral jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) [J]. Nuclear Techniques, 2004, 27(12): 923-925. (in Chinese with English abstract)
- [46] 巫翔, 秦善, 吴自玉. 从头计算在矿物压致相变研究中的应用[J]. 地质科技情报, 2005, 24(3): 25-30.
Wu Xiang, Qin Shan, Wu Ziyu. Application of ab initio calculation in pressure-induced phase transitions of mineral[J]. Geological Science and Technology Information, 2005, 24(3): 25-30. (in Chinese with English abstract)
- [47] 祝向平, 秦善, 韩宝福, 刘景, 李晓东, 巫翔, 吴忠华. 钛闪石的高压结构及其地质意义[J]. 岩石学报, 2004, 20(6): 1456-1460.
Zhu Xiangping, Qin Shan, Han Baofu, Liu Jing, Li Xiaodong, Wu Xiang, Wu Zhonghua. The high-pressure structure of kaersutite and its geological importance[J]. Acta Petrologica Sinica, 2004, 20(6): 1456-1460. (in Chinese with English abstract)
- [48] Liu X D, Meijer E J, Lu X C, Wang R C. Ab initio molecular dynamics study of Fe-containing smectites[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, 58(1): 89-96.
- [49] Lu X C, Liu X D, Zhang L Y, Liu Q, Yang K. Molecular dynamics simulation of the water structure in nano-pores between kaolinite (001) surfaces [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2008, 72(12): A571-A571.
- [50] Liu X D, Lu X C, Hou Q F, Yang K. Monte Carlo study of argon adsorption energy on goethite (010) facet[J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 281(1-3): 51-57.
- [51] Liu X D, Lu X C, Hou Q F, Lu Z J, Yang K, Wang R C, Xu S J. A new integrated method for characterizing surface energy heterogeneity from a single adsorption isotherm[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(33): 15828-15834.
- [52] Liu X D, Lu X C, Yang K, Hubble T C T, Hou Q F. Monte Carlo simulations of surface energy of the open tetrahedral surface of 2:1-type phyllosilicate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307(1): 17-23.
- [53] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Interlayer structure and dynamics of alkylammonium-intercalated smectites with and without water: A molecular dynamics study[J]. Clays and Clay Minerals, 2007, 55(6): 554-564.
- [54] Liu X D, Lu X C. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(38): 6300-6303.
- [55] Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. Surface complexes of acetate on edge surfaces of 2:1 type phyllosilicate: Insights from density functional theory calculation[J]. Geochim. Cosmoch. Acta, 2008, 72(24): 5896-5907.
- [56] Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C. Hydration mechanisms of Cu^{2+} : tetra-, penta- or hexa-coordinated[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(36): 10801-10804.
- [57] 冯雄汉, 谭文峰, 刘凡, 沅华达, 贺季正. 几种氧化锰矿物对 As(III) 的氧化特性及针铁矿的影响[J]. 地质学报, 2006, 80(4): 597-597.
Feng Xionghan, Tan Wenfeng, Liu Fan, Yuan Huada, He Jizheng. Effects of several manganese minerals on the goethite and the oxidation characteristics of As(III)[J]. Acta Petrologica Sinica, 2006, 80(4): 597-597. (in Chinese)
- [58] 冯雄汉, 张嵌, 谭军凤, 文慧, 谭文峰, 刘凡. MnO_2 -UV 联用光化学降解苯酚废水的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2006, 25(4): 319-323.
Feng Xionghan, Zhang Qian, Tan Junfeng, Wen Hui, Tan Wenfeng, Liu Fan. A Preliminary Study on Photochemical Degradation of Phenol in Wastewater by the MnO_2 -UV Combination[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2006, 25(4): 319-323. (in Chinese with English abstract)
- [59] 邱国红, 杨丹, 冯雄汉, 张旭亮, 陈秀华, 刘名茗, 刘凡. Cu^{2+} 离子掺杂钙锰矿的合成及电化学性质研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 81481-1486.
Qiu Guohong, Yang Dan, Feng Xionghan, Zhang Xuliang, Chen Xiuhua, Liu Mingming, Liu Fan. Study on the preparation and electrochemical property of Cu^{2+} ion doped todorokite [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 81481-1486. (in Chinese with English abstract)
- [60] 谭文峰, 王远鹏, 刘凡, 冯雄汉. 支持电解质对水钠锰矿表面 Cu^{2+} 吸附-解吸的影响[J]. 土壤学报, 2008, 1176-179.
Tan Wenfeng, Wang Yuanpeng, Liu Fan, Feng Xionghan. Effect of electrolyte on adsorption/desorption of Cu^{2+} on birnessite[J]. Acta Pedologica Sinica, 2008, 1176-179. (in Chinese with English abstract)
- [61] 谭文峰, 周素珍, 刘凡, 冯雄汉, 李学垣. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展[J]. 土壤, 2007, 5726-730.
Tan Wenfeng, Zhou Su Zhen, Liu Fan, Feng Xionghan, Li Xueyuan. Advancement in the study on interactions between iron-aluminum (hydro-) oxides and clay minerals in soil[J]. Soils,

- 2007, 5726 – 730. (in Chinese with English abstract)
- [62] 祖艳群, 冯雄汉, 刘凡, 秦丽, 陆泗进, 谭文峰. 针铁矿对几种氧化锰矿物氧化 As(Ⅲ)特性的影响[J]. 生态环境, 2004, 13(4): 538 – 541.
Zu Yanqun, Feng Xionghan, Liu Fan, Qin Li, Lu Sijin, Tan Wenfeng. Effects of goethite on As(Ⅲ) oxidation by several manganese oxide minerals[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2004, 13(4): 538 – 541. (in Chinese with English abstract)
- [63] Feng X H, Zu Y Q, Tan W F, Liu F. Arsenite oxidation by three types of manganese oxides[J]. Journal of Environmental Sciences-China, 2006, 18(2): 292 – 298.
- [64] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, Zhao W, Liu F, He J Z. The controlling effect of pH on oxidation of Cr(Ⅲ) by manganese oxide minerals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 298(1): 258 – 266.
- [65] Feng X H, Zhai L M, Tan W F, Liu F, He J Z. Adsorption and redox reactions of heavy metals on synthesized Mn oxide minerals[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2): 366 – 373.
- [66] 曹明礼, 余永富, 曹明贺. Al-柱撑蒙脱石的制备及其特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 416 – 418.
Cao Mingli, Yu Yongfu, Cao Minghe. Preparation and properties of Al-pillared interlayer montmorillonite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(4): 416 – 418. (in Chinese with English abstract)
- [67] 丁述理, 彭苏萍, 刘钦甫. La-Al 柱撑蒙脱石的超声制备及热稳定性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(5): 496 – 499.
Ding Shuli, Peng Suping, Liu Qinfu. Preparation and thermal stability of La-Al-pillared montmorillonite prepared by power ultrasonic treatment[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(5): 496 – 499. (in Chinese with English abstract)
- [68] 管俊芳, 陆琦, 于吉顺, 汤中道. (Sm,Ce)/Zr 基柱撑蒙脱石的微结构特征[J]. 岩石矿物学杂志, 2004, 23(2): 173 – 176.
Guan Junfang, Lu Qi, Yu Jishun, Tang Zhongdao. Microstructure characteristics of (Ce, Sm)/Zr-pillared montmorillonite[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2004, 23(2): 173 – 176. (in Chinese with English abstract)
- [69] 刘桂荣, 廖立兵. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(3): 470 – 472.
Liu Guirong, Liao Libing. Removal of sulfate from aqueous solutions by adsorption on pillared montmorillonite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(3): 470 – 472. (in Chinese with English abstract)
- [70] 陆琦, 汤中道, 雷新荣, 刘惠芳, 刘优. 钛基柱撑累托石矿物材料的研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 27 – 33.
Lu Qi, Tang Zhongdao, Lei Xinrong, Liu Huifang, Liu You. Studies on Ti-pillared rectorite mineral material[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(1): 27 – 33. (in Chinese with English abstract)
- [71] 孙红娟, 彭同江, 刘颖. 蒙脱石层间域的可改造性研究及进展[J]. 材料导报, 2009, 23(21): 76 – 79.
Sun Hongjuan, Peng Tongjiang, Liu Ying. Research and progress on alteration of montmorillonite interlayer space[J]. Materials Review, 2009, 23(21): 76 – 79. (in Chinese with English abstract)
- [72] 王丽娟, 廖立兵, 韩琳. 钛柱撑蒙脱石光催化降解亚甲基蓝的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 27(1): 18 – 22.
Wang Lijuan, Liao Libing, Han Lin. Photocatalytic degradation of methylene blue by titanium pillared montmorillonite[J]. Bulletin of Mineralogy, petrology and Geochemistry, 2007, 27(1): 18 – 22. (in Chinese with English abstract)
- [73] 吴平霄, 叶代启, 明彩兵. 柱撑粘土矿物层间域的性质及其环境意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 228 – 233.
Wu Pingxiao, Ye Daiqi, Ming Caibing. The character of pillared clay interlayer and its environmental significance[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2002, 21(4): 228 – 233. (in Chinese with English abstract)
- [74] 朱建喜, 何宏平, 杨丹, 郭九皋, 谢先德. 柱撑蒙脱石及其热处理产物孔性研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(2): 324 – 328.
Zhu Jianxi, He Hongping, Yang Dan, Guo Jiugao, Xie Xiande. Microporosity in Al-pillared montmorillonite and the calcined products[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(2): 324 – 328. (in Chinese with English abstract)
- [75] Yuan P, He H P, Bergaya F, Wu D Q, Zhou Q, Zhu J X. Synthesis and characterization of delaminated iron-pillared clay with meso-microporous structure[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 88(1-3): 8 – 15.
- [76] Yuan P, Annabi – Bergaya F, Tao Q, Fan M D, Liu Z W, Zhu J X, He H P, Chen T H. A combined study by XRD, MR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe – intercalated/pillared clay[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 324(1-2): 142 – 149.
- [77] He H P, Ray F L, Zhu J X. Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite[J]. Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(12): 2853 – 2859.
- [78] He H P, Ding Z, Zhu J X, Yuan P, Xi Y F, Yang D, Frost R L. Thermal characterization of surfactant-modified montmorillonites[J]. Clays and Clay Minerals, 2005, 53(3): 287 – 293.
- [79] He H P, Galy J, Gerard J F. Molecular simulation of the interlayer structure and the mobility of alkyl chains in HDTMA⁺/montmorillonite hybrids[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(27): 13301 – 13306.
- [80] He H P, Frost R L, Bostrom T, Yuan P, Duong L, Yang D, Yunfel X F, Klopogge J T. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading[J]. Applied Clay Science, 2006, 31(3-4): 262 – 271.
- [81] He H P, Zhou Q, Martens W N, Klopogge T J, Yuan P, Yunfei X F, Zhu J X, Frost R L. Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics[J].

- Clays and Clay Minerals, 2006, 54(6): 691–698.
- [82] He H P, Zhou Q, Frost R L, Wood B J, Duong L V, Klopogge J T. A X-ray photoelectron spectroscopy study of HDTMAB distribution within organoclays[J]. Spectrochimica Acta Part A – Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007, 66(4-5): 1180–1188.
- [83] 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 杨丹, 谢先德. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比[J]. 矿物学报, 2003, 23(3): 193–198.
- Zhu Jianxi, He Hongping, Guo Jiugao, Yang Dan, Xie Xiande. Comparative study on the aggregation of different long-chain alkylammonia in montmorillonite [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(3): 193–198. (in Chinese with English abstract)
- [84] 蒋引珊, 张军, 方送生, 赵丽颖, 刘见芬. 利用天然矿物承载 TiO_2 制备光催化功能材料的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 445–448.
- Jiang Yinshan, Zhang Jun, Fang Songsheng, Zhao Liying, Liu Jianfen. The application of TiO_2 carried by natural minerals to the preparation of photocatalysis function material[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2001, 20(4): 445–448. (in Chinese with English abstract)
- [85] 侯天意, 蒋引珊, 李芳菲, 孙申美. Fe 掺杂与天然沸石载体对 TiO_2 光催化活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(1): 100–103.
- Hou Tianyi, Jiang Yinshan, Li Fangfei, Sun Shenmei. Effects of Fe-doping and natural zeolite-support on the photocatalytic activity of TiO_2 [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2006, 27(1): 100–103. (in Chinese with English abstract)
- [86] Li F F, Sun S M, Jiang, Y S, Xia M S, Sun M M, Xue B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO_2 supported by natural porous mineral[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(3): 1037–1044.
- [87] Sun S M, Jiang Y S, Yu L X, Li F F, Yang Z W, Hou T Y, Hu D Q, Xia M S. Enhanced photocatalytic activity of microwave treated TiO_2 pillared montmorillonite [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2-3): 377–381.
- [88] Jiang Y S, Jin W Q, Zhang J, Fang S S. Composite of TiO_2 /zeolite structure and photocatalytic reactivity[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1301–1305.
- [89] 张国伟, 王林江, 谢襄漓. 不饱和聚酯树脂/超分子水滑石阻燃复合材料的制备及性能研究[J]. 塑料工业, 2009, 37(1): 63–66.
- Zhang Guowei, Wang Linjiang, Xie Xiangli. Preparation and property of flame retarded unsaturated polyester resin/supramolecular hydrotalcite composite [J]. China Plastics Industry, 2009, 37(1): 63–66. (in Chinese with English abstract)
- [90] 谢襄漓, 何学军, 魏伟, 王林江. 单十二烷基磷酸根离子柱撑 Mg-Al 水滑石的结构特征[J]. 矿物岩石, 2010, 30(2): 225–28.
- Xie Xiangli, He Xuejun, Wei Wei, Wang Linjiang. The supramolecular structure of DDP pillared Mg-Al-LDHs compound[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2010, 30(2): 225–28. (in Chinese with English abstract)